

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы»

На правах рукописи

Антонова Александра Сергеевна

Рутениевые катализаторы типа Ховейды-Граббса с шестичленным хелатным циклом

1.4.3. Органическая химия

(химические науки)

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., доцент Зубков Ф. И.

Москва

2024

Оглавление

Введение.....	6
Глава 1. Литературный обзор.....	9
Введение.....	9
1. Катализаторы Ховейды-Граббса, включающие хелатирующий арилиденовый лиганд.	12
1.1 <i>O</i> -Ru хелаты.....	12
1.2 <i>S</i> -Ru хелаты.....	20
1.3 <i>Se</i> -Ru хелаты.....	26
1.4 <i>N</i> -Ru-хелаты.....	27
1.5 <i>P</i> -Ru-хелаты.....	34
1.6 <i>Hal</i> -Ru-хелаты.....	34
2.1 Метатезис в синтезе биологически активных соединений.....	35
2.2 Метатезисная полимеризация для получения новых материалов.....	40
Заключение.....	43
Глава 2. Обсуждение результатов.....	44
1. Синтез исходных комплексов рутения Ind I, Ind II и Ind III.....	44
2. Кислородсодержащие хелаты рутения.....	45
2.1 Синтез кислородсодержащих стиролов и комплексов на их основе.....	45
2.2 Изучение каталитической активности кислородсодержащего хелата 9a.....	47
3. Синтез и каталитическая активность комплексов рутения, содержащих связь <i>S</i> →Ru в хелатном цикле.....	48
3.1 Синтез 2-винилбензилсульфидов и комплексов рутения на их основе.....	48
3.2 Исследование <i>транс/цис</i> -изомеризации серосодержащих комплексов 13 и 14.....	52
3.3 Рентгеноструктурный анализ серосодержащих хелатов рутения.....	54
3.4 Оценка каталитических свойств серосодержащих комплексов рутения.....	58
4. Селеносодержащие хелаты рутения.....	62
4.1 Синтез 2-винилбензилселенидов и комплексов рутения на их основе.....	62
4.2 Рентгеноструктурный анализ селеносодержащих хелатов рутения.....	64
4.3 Оценка каталитических свойств селеносодержащих комплексов рутения.....	66

5.	Азотсодержащие хелаты рутения.....	68
5.1	Синтез 2-винилбензиламинов и хелатов рутения на их основе.	68
5.2	Рентгеноструктурный анализ азотсодержащих хелатов 29a,b,d,f и 30a–f.	71
5.3	Синтез <i>N,N</i> -диалкил-1-(2-винилфенил)этанаминов и <i>N,N</i> -диалкил-1-(2-винилфенил)пропанаминов и хелатов на их основе.....	75
5.4	Рентгеноструктурный анализ азотсодержащих хелатов, содержащих алкильный заместитель в α -положении относительно атома азота.	79
5.5	Каталитическая активность азотсодержащих комплексов рутения.....	82
6.	Сравнение каталитических свойств шестичленных хелатов рутения в различных типах реакции метатезиса олефинов.....	86
6.1.	Реакции метатезиса с образованием цикла.....	86
6.2.	Исследование наиболее активных хелатов рутения 9a, 13h, 14h, 18f, 29e, 30e и 47d в ениновом метатезисе.	89
6.3.	Исследование наиболее активных хелатов рутения 9a, 13h, 14h, 18f, 29e, 30e и 47d в реакциях селф- и кросс-метатезиса.	91
6.4.	Сравнение активности комплексов рутения 9a, 13h, 14h, 18f, 29e, 30e, 47d и HG-II в метатезисной полимеризации с раскрытием цикла.	93
7.	Применение азотсодержащих хелатов рутения для синтеза системы цикlopента[<i>b</i>]фуpо[2,3- <i>c</i>]пирpола.....	95
	Глава 3. Экспериментальная часть.	109
1.	Синтез исходных рутениевых комплексов.....	110
2.	Синтез 2-винилбензилхлорида 7.	110
3.	Синтез кислородсодержащих стиролов.	110
3.1	Общая методика получения 8a–d.	110
3.2	Методика получения стирола 8e.	112
4.	Синтез кислородсодержащего хелата рутения 9a.....	112
5.	Общая методика синтеза серосодержащих стиролов.	113
6.	Общая методика синтеза серосодержащих <i>транс</i> -хелатов.	116
7.	Общая методика синтеза серосодержащих <i>цис</i> -хелатов.	119
8.	Изомеризация серосодержащих катализаторов 13b,c,e,f–h в 14b,c,e,f–h.....	123

9.	Общая методика синтеза селеносодержащих стиролов.	127
10.	Общая методика получения селеносодержащих хелатов.	129
11.	Синтез азотсодержащих стиролов.	132
11.1	Общая методика получения стиролов 6 и 25.	132
11.2	Общая методика получения стиролов 27.	134
11.3	Методика получения стирола 28.	136
11.4	Общая методика получения стиролов 35 и 36.	137
11.5	Общая методика получения стиролов 45.	140
12.	Синтез азотсодержащих хелатов рутения.	141
12.1	Общая методика синтеза азотсодержащих хелатов 29 и 30.	141
12.2	Общая методика получения азотсодержащих катализаторов 46 и 47.	147
13.	Каталитические эксперименты.	151
13.1	Методика проведения модельной реакции метатезиса с образованием цикла.	151
13.2	Методика проведения модельной реакции енинового метатезиса.	152
13.3	Методика проведения модельной реакции селф-метатезиса.	152
13.4	Методика проведения модельной реакции кросс-метатезиса.	152
13.5	Методика проведения метатезисной полимеризации с раскрытием цикла.	153
14.	Общая методика получения 3а,6-эпоксизоиндол-7-карбоновых кислот.	154
15.	Изучение влияния условий осуществления реакции на соотношение диастереоизомеров 3а,6-эпоксизоиндол-7-карбоновых кислот (69а, 69b, 69g, 70а и 70е).	155
16.	Общая методика синтеза метиловых эфиров 3а,6-эпоксизоиндол-7-карбоновых кислот (71 и 72).	158
17.	Методика разделения изомеров метиловых эфиров 3а,6-эпоксизоиндол-7-карбоновых кислот 71а, 71е, 71f и 72h.	168
18.	Общая методика синтеза метиловых эфиров цикlopента[<i>b</i>]фуоро[2,3- <i>c</i>]пиррол-3-карбоновых кислот (73).	168
19.	Общая методика синтеза метиловых эфиров 7-метилциклопента[<i>b</i>]фуоро[2,3- <i>c</i>]пиррол-3-карбоновых кислот (74).	172

20. Общая методика синтеза метиловых эфиров 2,6а-дивинилгексагидро-2 <i>H</i> -фуоро[2,3- <i>c</i>]пиррол-3-карбоновых кислот.....	176
Выводы	178
Список литературы.....	179

Введение

Актуальность работы и степень разработанности темы исследования. Получение комплексов рутения типа Ховейды-Граббса для реакции метатезиса олефинов – активно развивающаяся область металлокомплексного катализа. Несмотря на то, что катализаторы этого типа известны уже более 30 лет, ежегодно публикуется около 50 статей и патентов, посвящённых получению более эффективных и специфичных каталитических систем и исследованию их свойств. Эти усилия позволили успешно преодолеть некоторые из ограничений, препятствовавших полноценной интеграции рутениевых катализаторов как в лабораторную практику, так и в промышленность. В списке наиболее важных областей использования катализаторов типа Ховейды-Граббса находятся: получение биоактивных субстанций с заданной селективностью образующейся кратной связи, синтез функционализированных органических соединений для последующего использования в лабораторной практике, создание новых материалов, в первую очередь, полимерных.

В первую очередь, этим актуальным целям служит дизайн катализаторов типа Ховейды-Граббса с новыми хелатирующими лигандами. А отыскание баланса между высокой активностью и стабильностью металлокомплексов позволяет решать практически любые синтетические задачи.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР Российского университета дружбы народов имени Патриса Лумумбы и при поддержке грантов РФФИ № 18-13-00456 (2018–20 гг.) и № 22-23-00490 (2021–23 гг.).

Цели и задачи работы состояли в следующем:

1. Разработка препаративных методов синтеза бензилиденовых лигандов для создания рутениевых катализаторов типа Ховейды-Граббса, содержащих шестичленный хелатный цикл с различными координирующими рутений гетероатомами – кислородом, серой, селеном и азотом.
2. Изучение взаимосвязи строения катализаторов с их каталитическими свойствами в модельных реакциях метатезиса олефинов.
3. Демонстрация эффективности полученных азотсодержащих комплексов рутения в синтезе сложных гетероциклических молекул, включая систему цикlopента[*b*]фуоро[2,3-*c*]пиррола.

Научная новизна работы. Проведена комплексная работа по разработке методов получения ранее неописанных рутениевых катализаторов, содержащих шестичленный хелатный цикл с различными координирующими рутений гетероатомами (кислородом, серой, селеном, азотом). Выявлены ключевые сигналы в ЯМР спектрах рутениевых хелатов, позволяющие определять их пространственное строение. Эти выводы подтверждены данными РСА. В

результате каталитических испытаний рутениевых комплексов установлены закономерности влияния их строения на эффективность протекания реакции метатезиса олефинов. Азотсодержащие комплексы были использованы для разработки эффективного метода построения системы циклопента[*b*]фуоро[2,3-*c*]пиррола.

Практическая и теоретическая значимость работы. Предложены эффективные методики синтеза прекурсоров бензилиденовых лигандов – 2-замещённых стиролов. На основе последних были разработаны препаративные пути получения комплексов рутения с шестичленным хелатным циклом и различными донирующими гетероатомами (кислородом, серой, селеном, азотом). Эти комплексы оказались эффективными катализаторами реакции метатезиса олефинов, в ряде случаев, превосходящие по своей активности и стабильности коммерчески доступные аналоги. Были запатентованы селеносодержащие комплексы рутения – эффективные катализаторы реакции метатезиса алкенов. Практическая значимость полученных производных рутения была показана в ходе синтеза ряда труднодоступных гетероциклов, включая получение циклопента[*b*]фуоро[2,3-*c*]пирролов на основе эфиров 3-аллил-3а,6-эпоксизоиндоло-7-карбоновых кислот.

Методология и методы. В ходе выполнения работы использовались стандартные методы органической, элементарорганической химии, а также современные физико-химические методы анализа полученных веществ (двумерные методики ЯМР, РСА, масс-спектрометрия высокого разрешения и др.).

Апробация работы. Результаты настоящей работы были апробированы на 10 всероссийских и международных конференциях: International Scientific Conference Actual Problems of Organic Chemistry and Biotechnology (18-21 ноября 2020 г., Екатеринбург, Россия); VI Семинар, посвящённый памяти профессора Ю.И. Ермакова «Гомогенные и закрепленные металлокомплексные катализаторы для процессов полимеризации и нефтехимии» (28 июня - 02 июля 2021 г., пос. Листвянка, Иркутской области); Всероссийская научная конференция «Марковниковские чтения: органическая химия от Марковникова до наших дней» (8-11 октября 2021 г., Сочи, Россия); Всероссийская научная конференция «Марковниковские чтения: органическая химия от Марковникова до наших дней» (16-21 сентября 2022 г., Лоо, Сочи, Россия); The sixth international scientific conference “Advances in synthesis and complexing” (26-30 сентября 2022 г., Москва, Россия); 2nd International Symposium «Noncovalent interactions in synthesis, catalysis, and crystal engineering» (14-16 ноября 2022 г., Москва, Россия); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2023» (10-23 апреля 2023 г., Москва, Россия); X Молодёжная конференция ИОХ РАН (29-31 мая 2023 г., Москва, Россия); Всероссийская научная конференция «Современные проблемы органической химии» (26-30 июня 2023 г., Новосибирск, Россия); XXVII Всероссийская

конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (16–18 апреля 2024 г., Нижний Новгород, Россия).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 5 статей в журналах, включённых в базы данных WoS и Scopus, 1 патент РФ, 10 тезисов докладов на конференциях различного уровня.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработка методов синтеза 1-замещенных-2-винилбензолов (бензилиденовых лигандов) и комплексов рутения на их основе.
2. Описание влияния природы бензилиденового лиганда на пространственное строение комплексов рутения типа Ховейды-Граббса.
3. Оценка каталитической активности полученных комплексов рутения с шестичленным хелатным циклом в реакциях метатезиса олефинов.
4. Применение азотсодержащих рутениевых катализаторов с атомом азота в шестичленном хелатном цикле для синтеза циклопента[*b*]фуоро[2,3-*c*]пирролов.

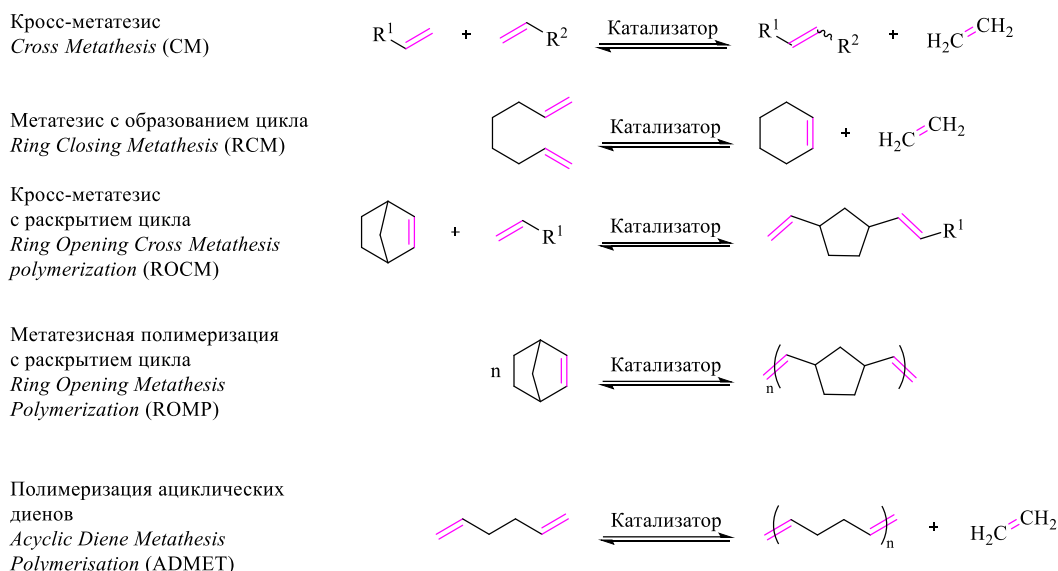
Глава 1. Литературный обзор

Введение

Каталитический метатезис олефинов является уникальной реакцией, занявшей важное место в арсенале современной синтетической химии. Впервые метатезис был обнаружен в 1950-х годах в ходе поиска новых каталитических систем на основе переходных металлов для производства полимерных материалов, тем не менее, ещё почти два десятилетия механизм метатезиса олефинов оставался неясным [1–4]. В 1971 г. И. Шовен опубликовал работу, в которой, опираясь на предложенные в литературе варианты механизма метатезиса, он выдвинул свой, ставший в последствии классическим [5]. Согласно Шовену, ключевой стадией реакции является образование металлоциклобутана, что было подтверждено экспериментально. Помимо этого, была подтверждена и, ранее выдвинутая на основе эмпирических данных, гипотеза о равновесной природе метатезиса [6–11]. В 2005 г. И. Шовену (Франция), Р. Граббсу (США) и Р. Шроку (США) была присуждена Нобелевская премия по химии с формулировкой «За вклад в развитие метода метатезиса в органическом синтезе» [12].

Реакции метатезиса алкенов принято подразделять на несколько типов в зависимости от используемых субстратов и образующихся продуктов. Общепринятая классификация представлена на схеме 1 [13].

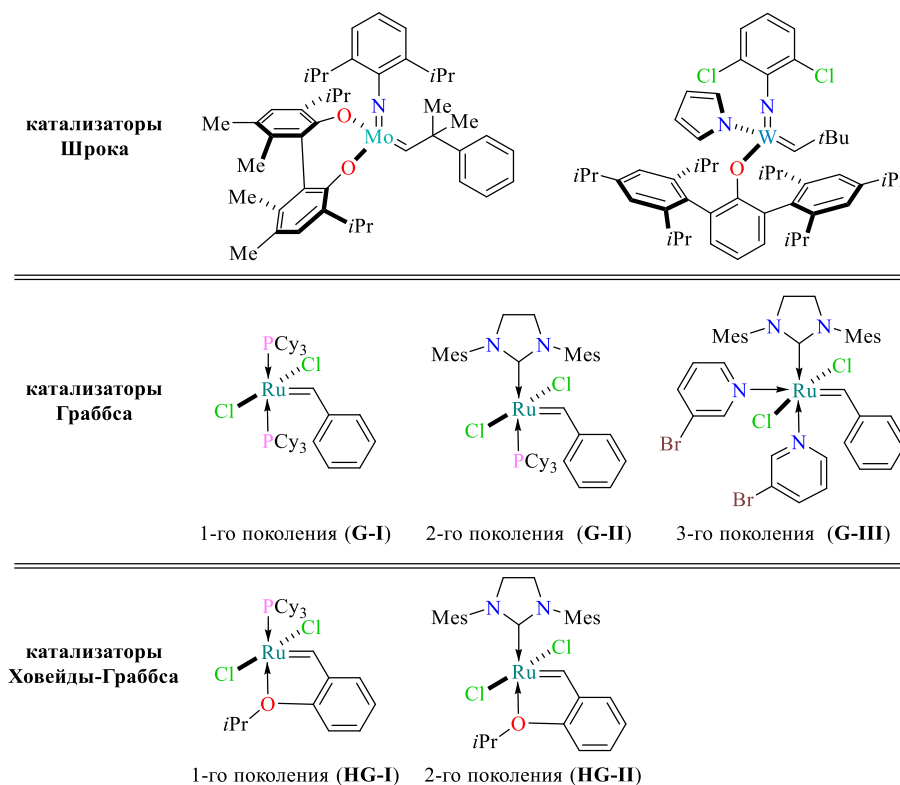
Схема 1.



Каталитические системы, применяемые для реакции метатезиса олефинов, условно можно разделить на два основных типа – с определённым и неопределённым строением. К первым относятся гетерогенные катализаторы – смеси WCl_6 или $MoCl_5$ с разнообразными сокатализаторами (обычно металлоорганическим алкилирующим агентом, например, Et_3Al) [14]. Такие системы активно применяются для крупнотоннажных промышленных синтезов

полимерных материалов (полиэтилена, полипропилена). К комплексам с определённым строением относятся катализаторы на основе вольфрама и молибдена – катализаторы Шрока, а также комплексы на основе рутения – катализаторы Граббса [15–17]. Они наиболее часто применяются в лабораторной практике для гомогенного катализа. На рисунке 1 приведены некоторые из популярных коммерчески доступных комплексов обоих типов.

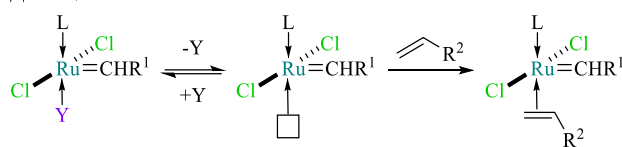
Рисунок 1. Классификация катализаторов реакции метатезиса олефинов.



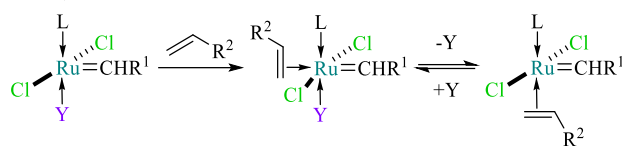
Дизайн катализаторов метатезиса олефинов подразумевает контроль над их ключевыми свойствами за счёт направленной модификации структуры. К этим свойствам относятся скорость образования каталитически активного 14-электронного комплекса, его реакционная способность, а также устойчивость 16-электронной структуры прекатализатора. Как видно из рисунка 1, подавляющее большинство распространённых катализаторов представляет из себя стабильные 16-электронные комплексы рутения. Поэтому отдельного пояснения заслуживает механизм образования из них каталитически активных частиц (схема 2). В настоящий момент существуют три общепринятых механизма образования каталитически активных интермедиатов: диссоциативный, ассоциативный и обменный [18,19]. Таким образом, варьируя лигандное окружение центрального атома можно добиться определённой концентрации активного комплекса и, следовательно, контролировать скорость реакции метатезиса при различных температурах.

Схема 2.

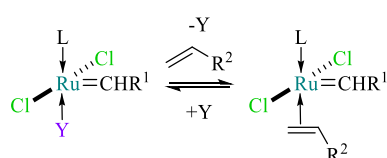
Диссоциативный механизм



Ассоциативный механизм



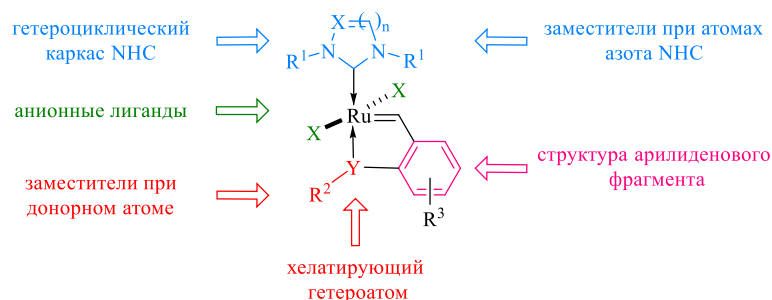
Обменный механизм



Одной из наиболее успешных модификаций комплексов типа Граббса, наравне с заменой фосфинового лиганда на N-гетероциклический карбен (NHC), стало введение хелатирующей группы в арилиденовый лиганд. Этот тип комплексов, известный как *катализаторы Ховейды-Граббса*, привлекает исследователей широтой спектра возможных модификаций его структуры, что позволяет тонко настраивать структуру для решения любых синтетических задач [20]. Комбинация хелатирующего лиганда и NHC-карбена позволила получить стабильные и при этом высоко реакционноспособные комплексы. Ещё одним преимуществом хелатных комплексов рутения типа Ховейды-Граббса является лёгкость их выделения и очистки по сравнению с комплексами Граббса, а также толерантность к кислороду воздуха, следовым количествам влаги и функциональным группам субстратов. Ежегодно публикуются обзоры литературы по синтезу и исследованию свойств комплексов типа Ховейды-Граббса, что ещё раз подчёркивает интерес научного сообщества к описываемой проблематике [21–25].

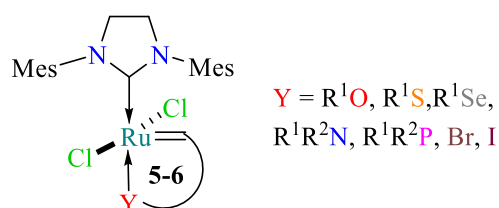
Основные современные направления исследований в области модификации комплексов типа Ховейды-Граббса второго поколения (**НГ-II**) приведены на рисунке 2. Можно выделить три основных направления: модификация NHC-лиганда, изменение бензилиденового фрагмента, а также варьирование анионных лигандов [26].

Рисунок 2. Основные направления модификации хелатных катализаторов типа Ховейды-Граббса.



Как показала практика последних тридцати лет, в лабораториях и на производстве чаще всего используются катализаторы типа **HG-I** и **HG-II**, в которых атом кислорода (Y) донирует рутений в пятичленном хелатном цикле. В качестве анионных лигандов (X) выступают атомы хлора, а из всех гетероциклических NHC лигандов, благодаря простоте синтеза и достаточным стерическим требованиям, выбирается фрагмент 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидина (рис. 2). В ранее опубликованных обзорных работах [26–28] аккумулированы сведения о влиянии NHC-лигандов на свойства рутениевых комплексов. При этом влияние донирующего гетероатома Y на активность рутениевых катализаторов метатезиса комплексно не рассматривалось. Это связано как с тем, что комплексы рутения типа Ховейды-Граббса, содержащие донорно-акцепторную связь халькоген→Ru (исключая O→Ru), пниктоген→Ru, галоген→Ru, слабо освещены в литературе, так и с тем, что большая часть таких работ увидела свет за последние 20 лет. При этом, каталитическая эффективность и стабильность многих подобных структур превосходит таковые коммерчески доступные катализаторы **HG-I** и **HG-II** (см. рис. 1).

Рисунок 3. Рутениевые катализаторы с пяти- и шестичленными хелатными циклами, упомянутые в данном литературном обзоре.



Таким образом, в литературном обзоре внимание будет сфокусировано на катализаторах типа Ховейды-Граббса второго поколения (**HG-II**) с различными арилиденовыми лигандами, содержащими в качестве хелатирующих атомы C, Se, N, P, Br и I. Для возможности сравнения в первом разделе приводятся данные о методах получения наиболее важных кислородсодержащих хелатов типа **HG-II**.

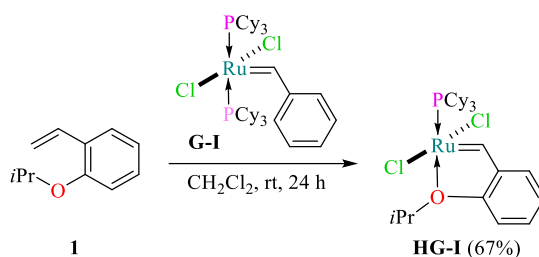
1. Катализаторы Ховейды-Граббса, включающие хелатирующий арилиденовый лиганд.

1.1 O-Ru хелаты.

История хелатных арилиденовых комплексов рутения начинается с работы А. Ховейды, опубликованной в 1997 году [29]. После многочисленных попыток было установлено, что рутениевый комплекс **HG-I** не способен катализировать реакцию кросс-метатезиса между 2-этоксистиолом и аллиловым эфиром. В качестве объяснения приводилось возможное образование стабильного (пассивного в отношении катализа) 16-электронного хелатного комплекса. Для подтверждения этой гипотезы была проведена реакция между 2-изопропоксистиолом **1** и одним эквивалентом катализатора Граббса

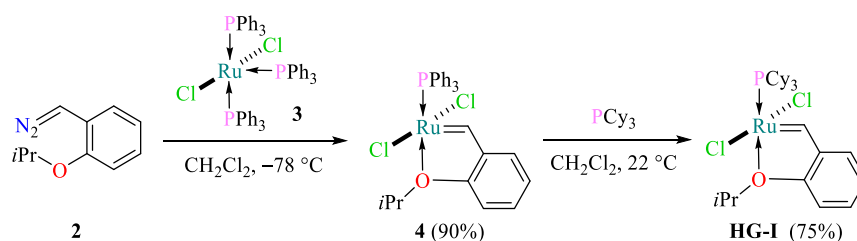
первого поколения (**G-I**) в дихлорметане при комнатной температуре (схема 3) [29]. Следует отметить значительно более высокую стабильность хелатного комплекса **HG-I** в сравнении с исходным комплексом **G-I**, выражающуюся в том числе в устойчивости продукта в процессе выделения методом классической колоночной хроматографии. Целевой катализатор **HG-I** был получен в виде темно-зелёных кристаллов, а его строение было доказано методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Первый представитель нового типа рутениевых катализаторов содержал монодентатный фосфиновый лиганд и имел искажённо-пирамидальную геометрию лигандов относительно пентакоординированного центрального атома рутения.

Схема 3.



Исходя из рутениевого комплекса Уилкинсона **3** [30–33] и 1-(диазометил)-2-изопропоксибензола **2** [34,35], для получения комплекса **HG-I** была разработана удобная двухстадийная методика [34]. Комплекс **4** был выделен с выходом 90%, а его структура была подтверждена методом РСА. В дальнейшем под действием двух эквивалентов трициклогексилфосфина комплекс **4** был превращён в комплекс **HG-I**. Отметим, что синтез **HG-I** возможно осуществить и однореакторно. В такой модификации замену трифенилфосфинового лиганда на более донорный трициклогексилфосфиновый проводят без выделения хелата **4**.

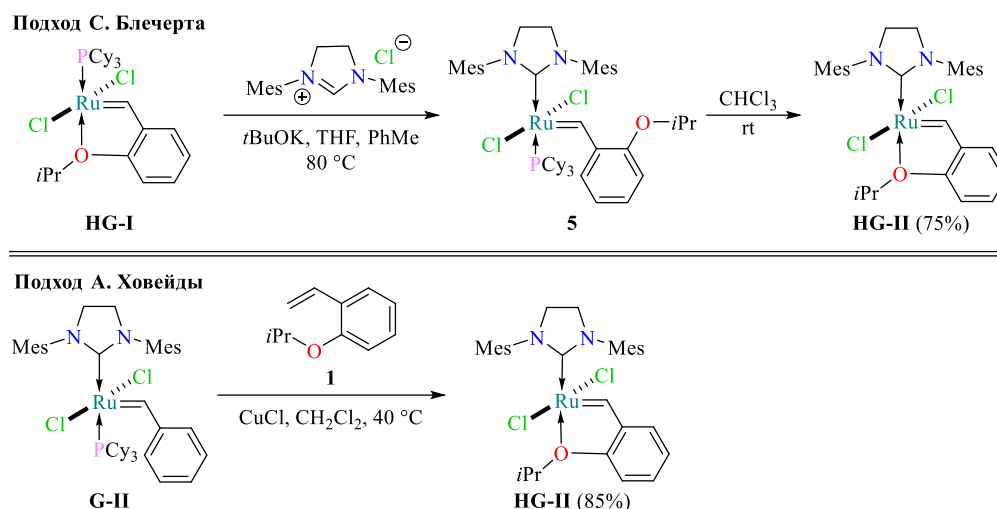
Схема 4.



В 2000 г. двумя научными группами независимо были опубликованы результаты по получению новых $\text{O} \rightarrow \text{Ru}$ хелатных комплексов **HG-II**, содержащих N-гетероциклический карбен. Преимущество бесфосфиновых комплексов заключается в их большей устойчивости по отношению к кислороду и влаге воздуха, а также в увеличении реакционной способности и селективности. Исследовательская группа С. Блечерта предложила [36] производить обмен трициклогексилфосфинового лиганда в комплексе **HG-I** на 1,3-

(димезитил)имидазолиденовый лиганд (схема 5). Целевой комплекс **HG-II** был получен в две стадии с общим выходом 75%. Интермедиат **5** также удалось выделить и охарактеризовать.

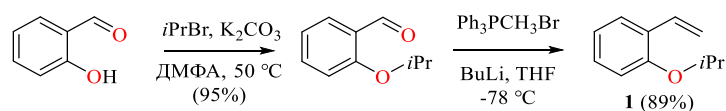
Схема 5.



Альтернативный подход к получению хелата **HG-II** был предложен коллективом авторов во главе с А. Ховейдой. В качестве исходного рутениевого производного был выбран катализатор Граббса второго поколения (**G-II**) [37]. В присутствии 2-изопропоксистирола **1** и хлорида меди (I) комплекс **HG-II** был получен в одну стадию с выходом 85% (схема 5, снизу). Здесь и далее соли меди (I) используются для эффективного связывания выделяющегося трициклогексилфосфина.

Катализатор **HG-II** на настоящий момент является одним из наиболее популярных коммерчески доступных комплексов для лабораторного применения. Это обусловлено относительной дешевизной производства предшественника арилиденового лиганда – стирила **1**. Он с хорошими выходами может быть получен из салицилового альдегида (2-гидроксibenзальдегида) в две стадии (схема 6).

Схема 6.



Комплекс **HG-II** продемонстрировал высокую эффективность в реакциях метатезиса с образованием цикла (RCM) *бис*-терминальных диенов (схема 7). Наиболее важной оказалась его способность инициировать реакцию метатезиса, приводящую к образованию тетразамещённых циклических алкенов. Время протекания реакции варьируется от 10 мин в случае субстратов с наиболее доступными двойными связями до 44 ч в случае образования тетразамещённых алкенов, при этом превращения протекают без нагревания и с высокими конверсией и выходом (таблица 1). Также была показана возможность регенерации рутениевого хелата **HG-II** для повторного использования в реакциях метатезиса.

Схема 7.

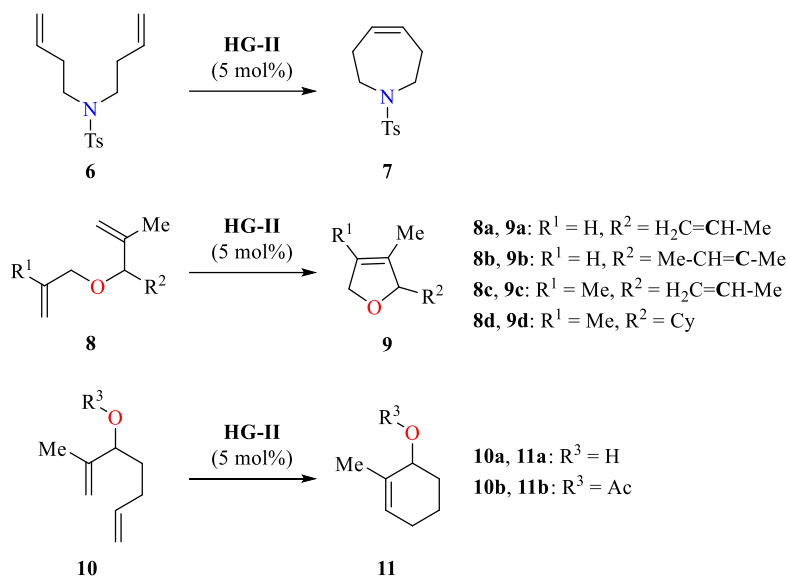


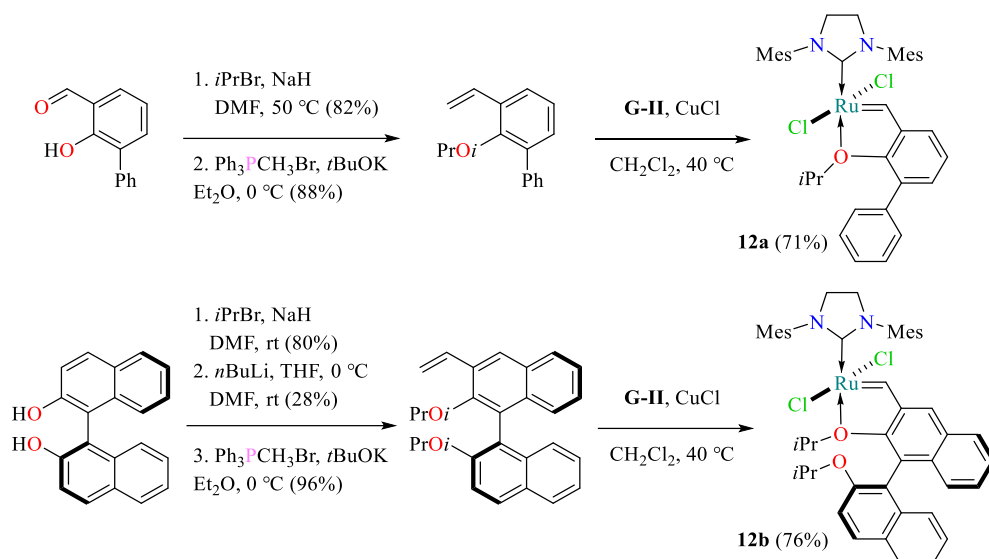
Таблица 1. Результаты каталитических испытаний комплекса **HG-II** в различных реакциях RCM.

Реакция	Время реакции	Конверсия, %	Выход, %
6→7	15 мин	100	98
8a→9a	10 мин	>98	82
8b→9b	20 мин	>98	87
8c→9c	44 ч	42	36
8d→9d	30 мин	70	65
10a→11a	2 ч	>98	75
10b→11b	1.5 ч	>98	82

Описанные исследования положили начало целому направлению, посвящённым получению комплексов рутения с ещё более высокой каталитической активностью, стабильностью и селективностью.

В 2002 г. группой С. Блечерта были представлены результаты работы по синтезу *O*-хелатных комплексов **12**, содержащих ароматический фрагмент в *орто*-положении относительно изопропоксильного заместителя [38]. Было доказано, что увеличение стерической нагрузки способствует разрыхлению связи *O*→Ru и приводит к облегчению её диссоциации (схема 8). Аналогичная зависимость была выявлена при изучении катализаторов типа **12b** с 1,1'-би-2-нафтолом (BINOL) в качестве арилиденового лиганда [39]. Несмотря на высокую каталитическую активность полученные комплексы **12a** и **12b** обладали существенным недостатком – невысокой стабильностью даже в простейших реакциях RCM.

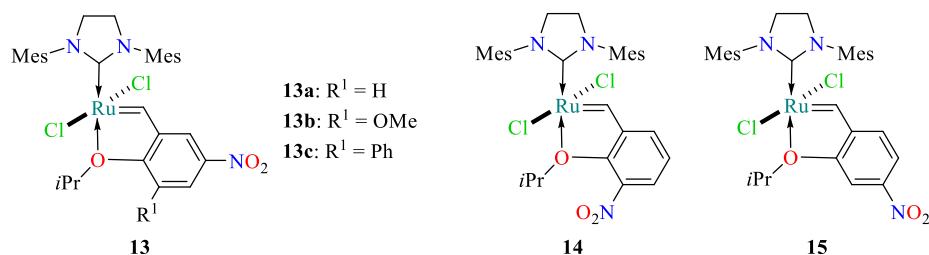
Схема 8.



Дальнейшие модификации комплексов Ховейды-Граббса **HG-II** подразумевали введение электронодонорных и электроноакцепторных заместителей в арилиденовый лиганд. Наличие в ароматическом ядре электроноакцепторных групп приводит к дополнительной активации комплекса в реакциях метатезиса олефинов за счёт смещения электронной плотности с атома кислорода. Напротив, введение электронодонорных групп повышает стабильность хелата, что затрудняет диссоциацию координационной связи кислород-рутений для образования 14-электронного активного комплекса.

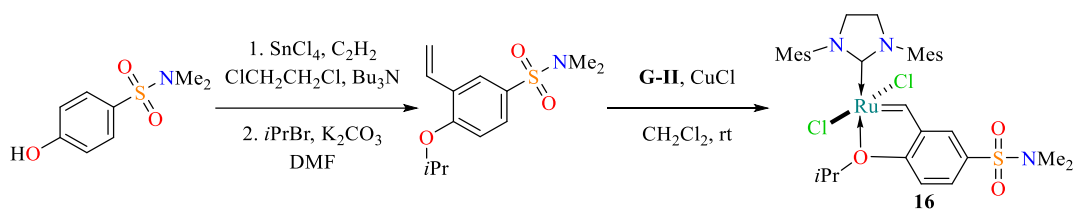
Исследовательской группой К. Грелы был получен комплекс **13a**, содержащий нитрогруппу в *para*-положении относительно изопропоксильного заместителя (рис. 3). Этот хелат, обладающий высокой каталитической активностью в реакциях RCM, имел пониженную стабильность в присутствии компонентов воздуха [29]. Тем не менее, высокая эффективность позволила этому комплексу найти применение в промышленности и лабораторной практике. По аналогии с комплексом **12a** были получены крайне неустойчивые катализаторы **13b** и **13c** со стерически более объёмными группами R¹ в *орто*-положении по отношению к кислороду. Интересно отметить, что для комплексов с нитрогруппой в *орто*- и *мета*-положениях (**14** и **15** соответственно) не наблюдается увеличения каталитической активности [40]. Таким образом, можно констатировать, что введение акцепторных групп в арилиденовый лиганд способствует увеличению каталитической активности [41].

Рисунок 4. Рутениевые хелаты типа **HG-II** с акцепторными заместителями в бензилиденовом лиганде.



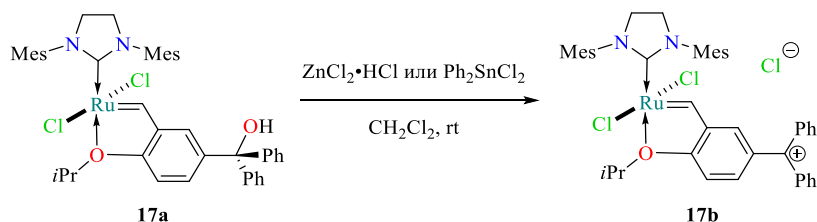
Одним из наиболее популярных и широко применяемых на практике комплексов вышеописанного типа является так называемый *катализатор Дзая* (соединение **16**). Впервые он был получен и описан Ж.-Ю. Дзанем в 2007 году, помимо традиционной для этого семейства комплексов изопропоксильной содержит диметилсульфониламидную группу в арилиденовом лиганде [42,43]. Наличие этой функциональной группы позволяет наносить катализатор на полимерную подложку для образования гетерогенной каталитической системы. Также данный комплекс является регенерируемым с возможностью последующего использования без потери каталитической эффективности.

Схема 9.



Другим подходом к получению активных катализаторов метатезиса олефинов является введение в арилиденовый фрагмент заместителей, содержащих гетероатом с неподелённой парой электронов. Такие комплексы подвергаются активации в присутствии кислотных агентов [29]. В зависимости от заместителя, для активации необходима либо сильная кислота Брёнстеда, либо слабая кислота Льюиса. Было обнаружено, что HBF_4 является слишком сильной кислотой, приводящей к деструкции комплекса **17a**, а оптимальными условиями, при которых комплекс **17b** проявляет активность в реакции метатезиса с образованием цикла, является добавление одного эквивалента $ZnCl_2 \cdot HCl$ или Ph_2SnCl_2 (схема 10).

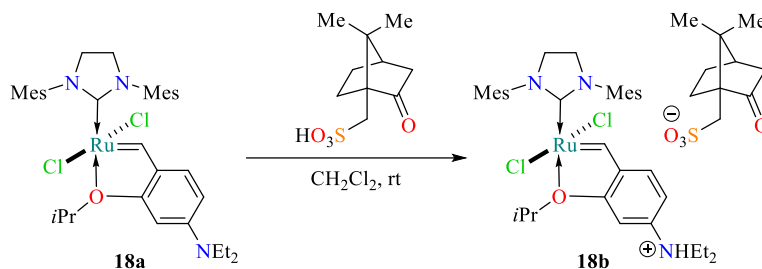
Схема 10.



Комплекс **18a**, описанный в этой же работе, не проявляет каталитическую активность при комнатной температуре, но при нагревании до $45\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается полная конверсия диенов в реакции RCM [29]. Также для его активации и превращения в соль **18b** может быть

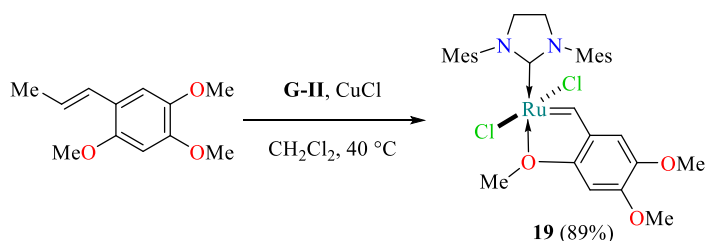
использована (–)-камфора-10-сульфокислота (схема 11). Основным преимуществом данного подхода является повышение стабильности комплекса **18a** за счёт введения электронодонорного заместителя. При этом в отличие от приведённых ранее примеров, в которых повышение стабильности комплексов в большинстве случаев коррелирует с понижением их каталитической активности, в случае **18a** этого удаётся избежать благодаря трансформации донорной дезактивирующей диметиламино-группы в электроноакцепторную в кислой среде.

Схема 11.



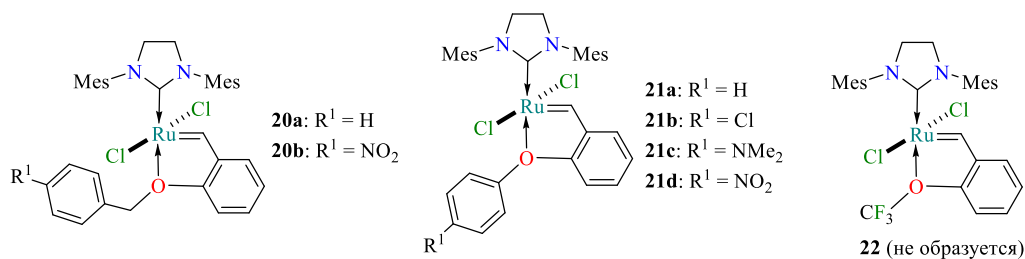
Тем не менее, наличие донорных групп в бензилиденовом лиганде повышает стабильность комплекса в целом [29]. Катализатор **19**, полученный в одну стадию из α -азарона (1,2,4-триметокси-5-пропенилбензола), демонстрирует удовлетворительную эффективность в различных типах реакции метатезиса олефинов. Несмотря на этот факт дешевизна и доступность исходного алкена делают использование комплекса **19** экономически оправданным.

Схема 12.



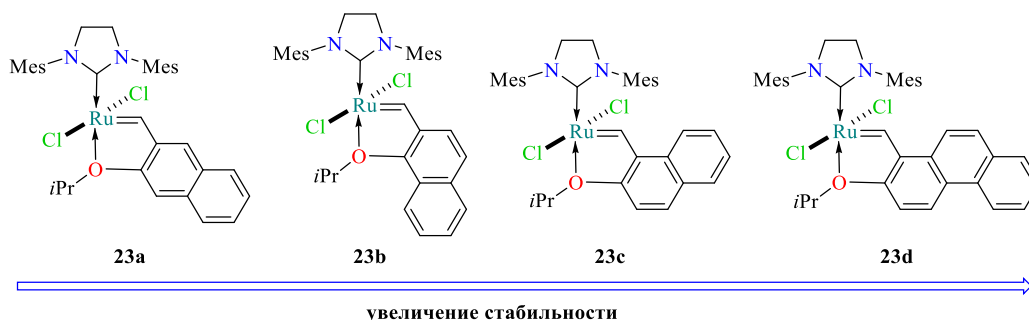
Обсуждаемые ниже модификации хелатных комплексов связаны с заменой алкильных заместителей при атоме кислорода [44,45]. Как и ожидалось, комплексы **20** и **21** с более стерически объёмными *O*-фенильным и *O*-бензильным заместителями имеют повышенную устойчивость к окислителям и следам влаги (рис. 5). Они проявили себя как эффективные катализаторы в реакциях метатезиса. Как было показано ранее в исследованиях группы К. Грелы [40,41], введение нитрогруппы в феноксильный фрагмент приводит к увеличению каталитической активности комплекса **21d** в реакциях RCM. Также были предприняты попытки синтезировать катализатор **22** с трифторметильной группой при атоме кислорода, однако его выделить не удалось [44].

Рисунок 5. Рутениевые хелаты типа **HG-II** с модифицированным заместителем при атоме кислорода.



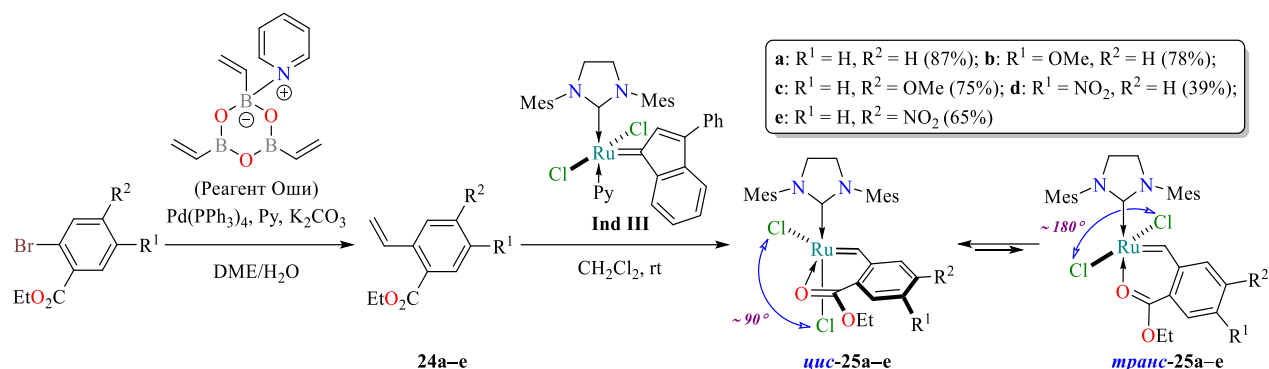
В публикациях К. Грелы было выдвинуто предположение о возникновении дополнительной стабилизации в комплексах типа Ховейды-Граббса за счёт формирования протяжённой сопряжённой системы в арилиденом фрагменте [46,47]. Для подтверждения этой гипотезы была синтезирована серия рутениевых комплексов **23** с фрагментами нафталина и фенантрена (рис. 6). Согласно правилу Клара [48], более стабильными являются фенантрен-подобные полиароматические системы, что объясняет повышенную стабильность и крайне низкую каталитическую активность комплексов **23c** и **23d**.

Рисунок 6. Рутениевые хелаты типа **HG-II** с полиядерным арилиденовым лигандом.



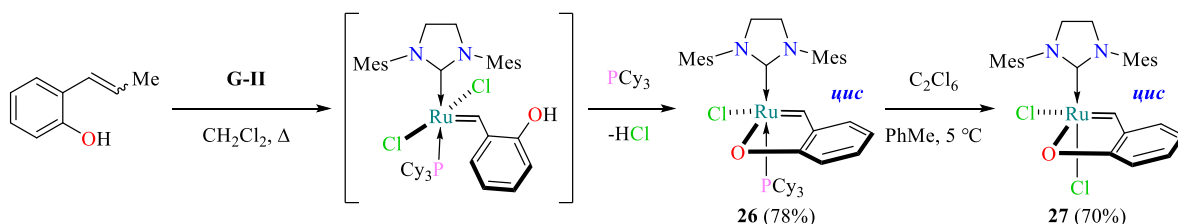
Все вышеописанные кислородсодержащие пятичленные рутениевые хелаты являются *транс*-изомерами (угол между атомами хлора составляет ~ 180 °), что подтверждено как результатами рентгеноструктурного исследования, так и квантово-механическими расчётами. Тем не менее, К. Слуговц с коллегами, исходя из инденилиденового комплекса **Ind III** [47,49], удалось выделить серию близких по строению *цис*-катализаторов **25a–e** в которых хелатирование происходит карбонильным атомом кислорода сложноэфирной группы [50–52]. Также было изучено влияние заместителей в арилиденом лиганде на стабильность и реакционную способность хелатов **25** (схема 13). Экспериментально и с помощью расчётных методов было показано, что при активации (например, при нагревании до 80 °C) *цис*-комплексы **25** переходят в соответствующие *транс*-хелаты. Последние являются эффективными катализаторами реакций метатезиса олефинов. Важно отметить, что описанные в [50–52] комплексы содержат шестичленный *O*-хелатный рутений содержащий цикл – структурный мотив, почти не описанный в литературе.

Схема 13.



В заключение обзора синтеза и свойств кислородсодержащих хелатных комплексов рутения типа **HG-II** приведём метод построения комплекса **26** с анионным лигандом [53]. Рентгеноструктурный анализ однозначно подтвердил *цис*-геометрию целевого хелата **26**, а также показал, что образование ковалентной связи рутения с фенолят-анионом меняет геометрию координационного полиэдра (схема 14). Окислительный обмен трициклогексилфосфинового лиганда на атом галогена в комплексе рутения (II) **26** удалось осуществить с помощью гексахлорэтана (10 мол.%), при этом наблюдается образование комплекса рутения (III) **27** [54].

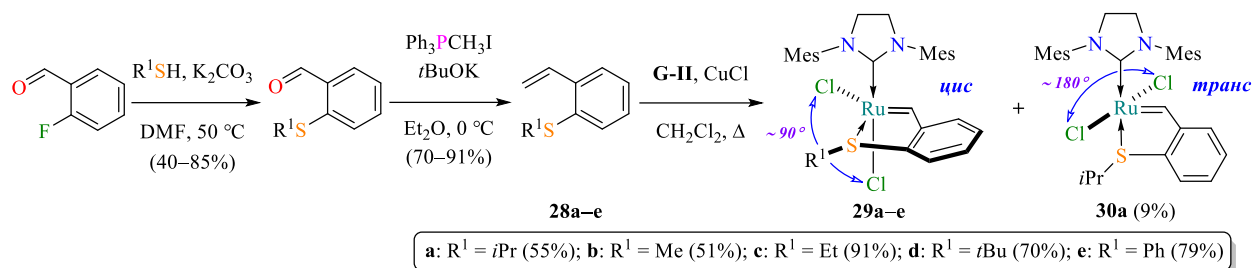
Схема 14.



1.2 S-Ru хелаты.

В 2008 г. группа Н. Г. Лемкоффа опубликовала первую работу, в которой сообщалось о синтезе и свойствах изостеров катализатора **HG-II** с серой в качестве атома, хелатирующего рутений [55]. Для синтеза комплекса **29a** было необходимо получить соответствующий 2-винилфенилсульфид **28a**, что было сделано в две стадии исходя из коммерчески доступного 2-фторбензальдегида (схема 15). Было обнаружено, что переход от *O*-хелатирования к *S*-хелатированию атома рутения сопровождается изменением конфигурации лигандного окружения. Во всех случаях были выделены *цис*-комплексы **29** ($\angle Cl-Ru-Cl \sim 90^\circ$). Комплекс **29a** ($R^1 = iPr$) продемонстрировал высокую стабильность в растворах в воздушной среде. Затем были получены остальные комплексы **29b–e**, представленные на схеме 15 [29,56].

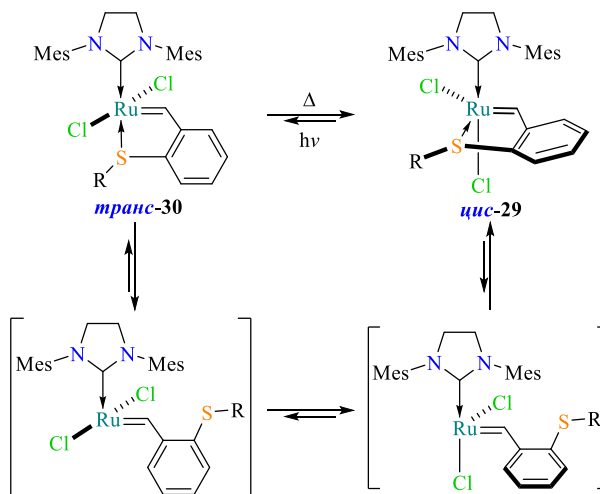
Схема 15.



В 2010 г. совместными усилиями групп Н. Г. Лемкоффа и К. Грелы был получен *транс*-комплекс **30a**, являющийся изомером катализатора **29a** [57] (схема 15). Хелат **30** был выделен методом колоночной хроматографии с небольшими выходами одновременно с комплексом **29a** (соотношение **29a/30a** составило 86/14). Относительно высокая стабильность изомеров **29a** и **30a** позволила провести кинетические эксперименты по изучению их взаимной изомеризации. Было показано, что при комнатной температуре комплекс **30a** количественно переходит в *цис*-хелат **29a** в течение 50 ч. Каталитические свойства хелата **30a** в работе [57] не изучались.

С учётом данных схемы 15, *цис*-комплексы **29** можно рассматривать как продукты термодинамического контроля, а *транс*-комплексы **30** – как продукты кинетического контроля реакции. Последние могут быть выделены в мягких условиях: при более низкой температуре и менее полярных растворителях.

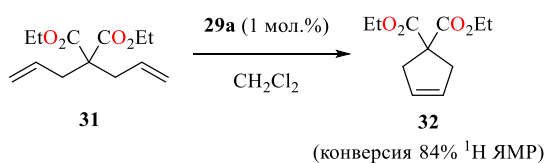
Схема 16.



В дальнейшем были сформулированы основные стадии взаимного *цис/транс*-превращения серосодержащих рутениевых комплексов (схема 16) [47,58,59]. Согласно предложенному механизму, при нагревании или облучении происходит диссоциация координационной связи сера-рутения в *транс*-изомерах **30**, затем изменяется валентный угол Cl-Ru-Cl. Превращение завершается образованием новой координационной связи в *цис*-комплексе **29**.

Затем была изучена каталитическая активность комплекса **29a** в реакции RCM диэтилдиаллилмалоната **31**. Образование цикlopентена **32** наблюдается только при повышении температуры до 80 °C, что позволило отнести этот хелат к так называемым «термопереключаемым» (англ. *termoswitchable*) катализаторам (схема 17).

Схема 17.

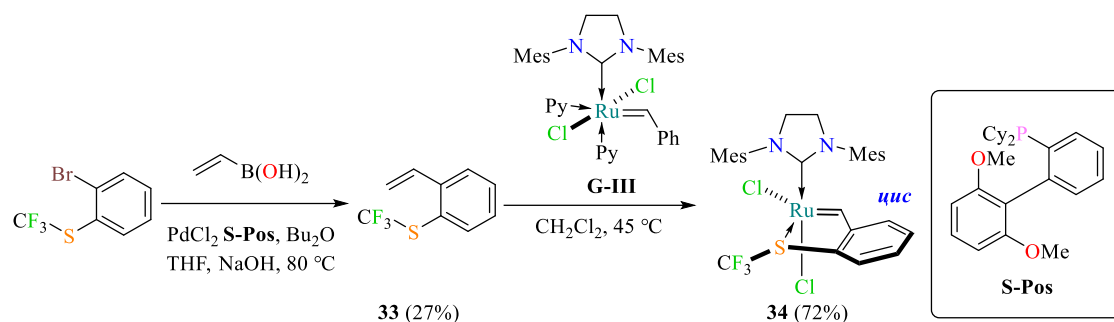


Дальнейшие эксперименты подтвердили это предположение. Комплекс **29a** может быть дезактивирован при понижении температуры до комнатной и вновь активирован при нагревании, при этом не наблюдается снижения каталитической активности [58]. Термопереключаемость катализаторов полезна для технологических процессов, в том числе, для трёхмерной печати [60–63]. Альтернативным эффективным подходом к активации хелатов типа **29** является действие ультрафиолетового излучения (~ 365 нм) – так называемая фотоактивация [29,56].

Как и в случае с кислородсодержащими хелатами (см. рис. 5) [44,45], стерический объем заместителя при атоме серы влияет на скорость активации комплекса. Неожиданно, *S*-фенил замещённый хелат **29e** оказался наиболее активным во всём ряду. Вероятно, это обусловлено возникновением *p*- π -сопряжения между атомом серы и ароматическим кольцом, стабилизирующим активный комплекс в переходном состоянии реакции метатезиса (см. схему 16) [64].

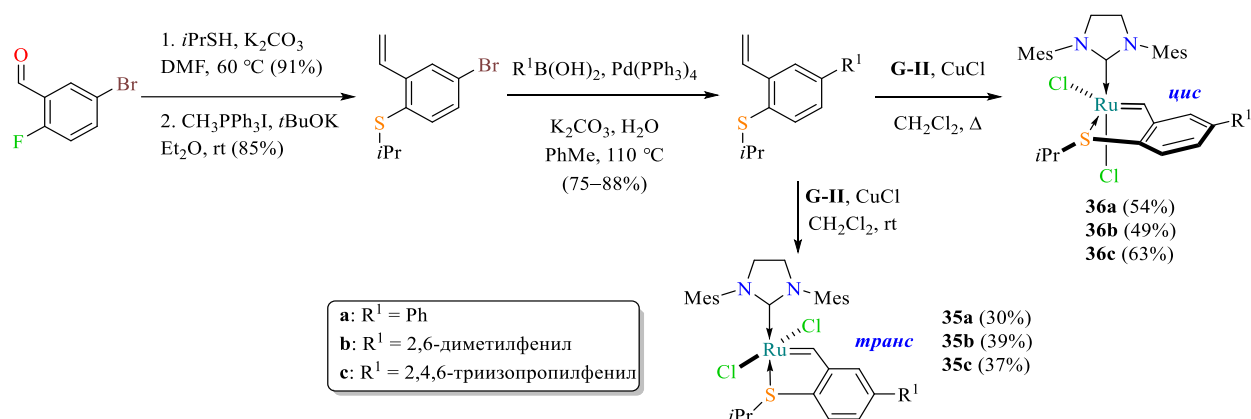
Наличие акцепторного заместителя, например, трифторметильной группы, при атоме серы приводит к значительному увеличению каталитической эффективности рутениевых комплексов [65,66]. Для получения катализатора **34** использовались стирол **33** и рутениевый прекурсор **G-III**, известный как катализатор Граббса третьего поколения (**G-III**, см. рис. 1). При проведении реакции RCM в среде нагретого до 80 °C толуола было обнаружено, что комплекс **34** значительно эффективнее его аналога **29a** (схема 18). После 1 ч осуществления метатезиса в идентичных условиях, конверсии диэтилдиаллилмалоната **31** составили 75% и 5% соответственно.

Схема 18.



Было продемонстрировано, что присутствие фенильной, 2,6-диметилфенильной или 2,4,6-триизопропилфенильной функциональных групп в арилиденовом фрагменте повышает стерическую нагрузку в координационной сфере катализатора и приводит к облегчению диссоциации координационной связи сера-рутения. Это является причиной лёгкой изомеризации соответствующих *транс*-комплексов **35** в *цис*-**36** [47]. В этих случаях индивидуальные *транс*-комплексы **35** быстро и количественно превращаются в *цис*-изомеры **36** при комнатной температуре в полярных растворителях, например, в дихлорметане (схема 19). Была показана высокая каталитическая эффективность *транс*-комплексов **35** без дополнительной термо- и фотоактивации. *Цис*-хелаты **36** были неактивны в тех же условиях.

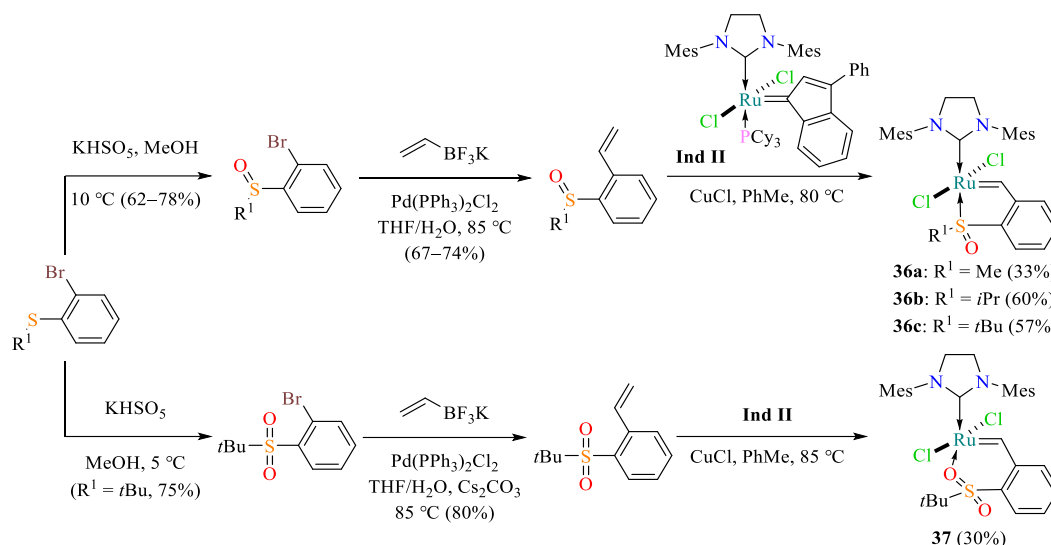
Схема 19.



Группой К. Грелы были исследованы комплексы **37**, содержащие сульфоксидную группу в качестве хелатирующей [67]. На их примере было показано, что изменение внешнего электронного слоя атома серы приводит к изменению геометрии комплекса и, как следствие, увеличению активности катализатора (схема 20). Предпочтительным становится образование *транс*-изомеров. Сульфоксидные комплексы **36** проявили каталитическую активность в модельных реакциях метатезиса олефинов без термо- или фотоактивации, но уступали по эффективности коммерчески доступным катализаторам, например, **HG-II**. Дальнейшие исследования были направлены на получение хелатов рутения, содержащих сульфоновые арилиденовые лиганды. В результате, на основе прекурсора **Ind II** [47] был получен лишь один комплекс рутения **37** [68]. При этом хелатирование атома рутения в сульфонах типа **37** происходит за счёт неподелённой пары атома кислорода, что приводит к образованию более

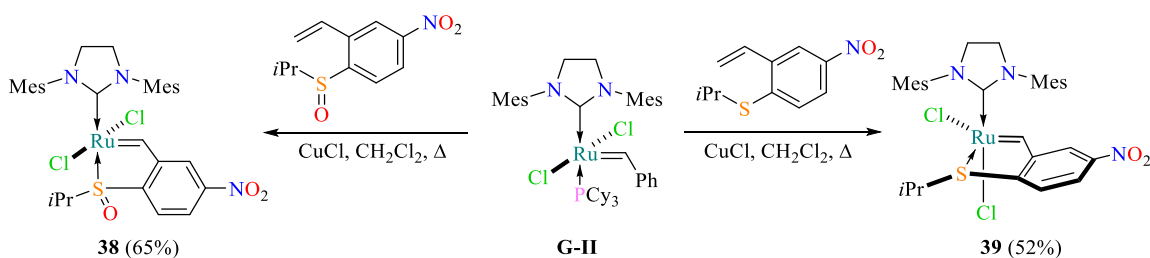
лабильного шестичленного хелатного кольца. Показано [68], что наличие SO-группы увеличивает скорость инициации комплексов **36** в сравнении с ранее описанными [29,55,56] серосодержащими хелатами **29** (см. схему 15).

Схема 20.



Ранее (см. рис. 5) было показано, что введение нитрогруппы в арилиденовый лиганд, кислородсодержащих рутениевых хелатов, приводит к повышению их каталитической активности [29,40,41]. Однако нитрозамещённые металлокомплексы **38** и **39** [57] (схема 21) не проявляли активность по отношению к реакциям метатезиса алкенов при комнатной температуре. Аналогично описанным на схеме 15 серосодержащим катализаторам, для их эффективного применения в реакциях метатезиса необходима термоактивация.

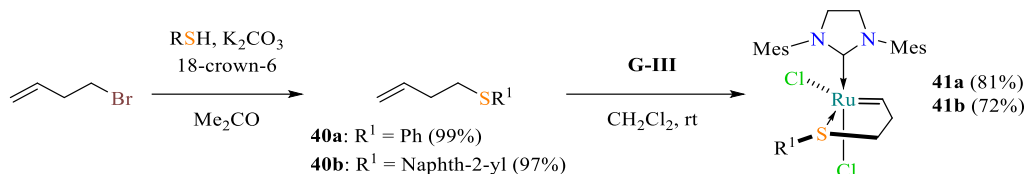
Схема 21.



В дополнение к описанным выше серосодержащим структурам, группой Н. Г. Лемкоффа было изучено влияние природы лиганда в серосодержащем лиганде на свойства и геометрию образующихся производных рутения [69]. Из тиоэфиров **40a** и **40b** были получены соответствующих катализаторы **41a** и **41b** (схема 22). В отличие от описанных выше серосодержащих *цис*-комплексов **29** [29,55,56], не проявляющих каталитических свойств без активации, металлокомплексы **41** демонстрировали невысокую каталитическую активность при комнатной температуре. Из этого наблюдения можно сделать вывод, что энергетический барьер для *цис/транс*-перехода алкилиденовых серосодержащих хелатов ниже, чем у их

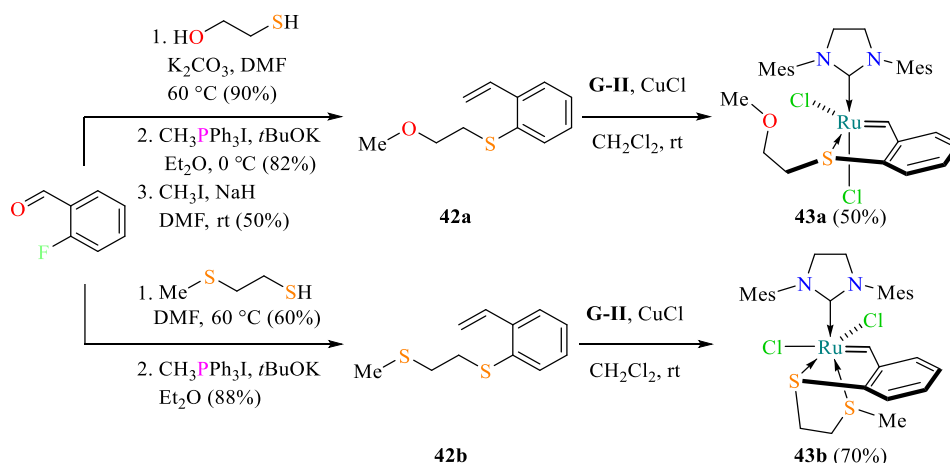
арилиденовых аналогов. Отмечается, что комплексы **41** мало стабильны в воздушной атмосфере и в полярных растворителях.

Схема 22.



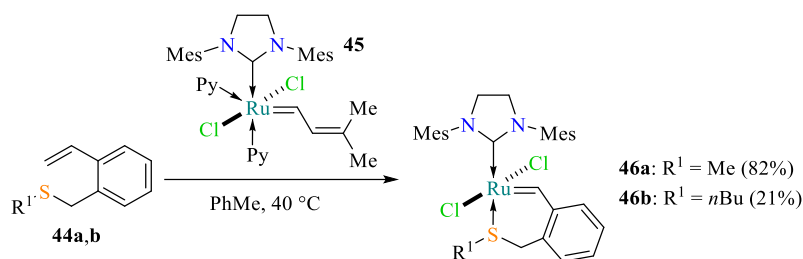
Описывая методы синтеза хелатов, содержащих координационную связь $\text{S} \rightarrow \text{Ru}$, следует упомянуть о 18-электронных комплексах с пятикоординированным атомом рутения [65]. На схеме 23 приведён синтез исходных стиролов **42a** и **42b** и рутениевых комплексов на их основе. На основании данных РСА было установлено, что оба продукта **43a** и **43b** являются *цис*-изомерами. Интересно, что в случае хелата **43a** не происходит образование дополнительной координационной связи кислород-рутений. Производные рутения **43** оказались малоэффективны в реакции метатезиса с образованием цикла (см. схему 17) при комнатной температуре и в условиях термо- и фотоактивации.

Схема 23.



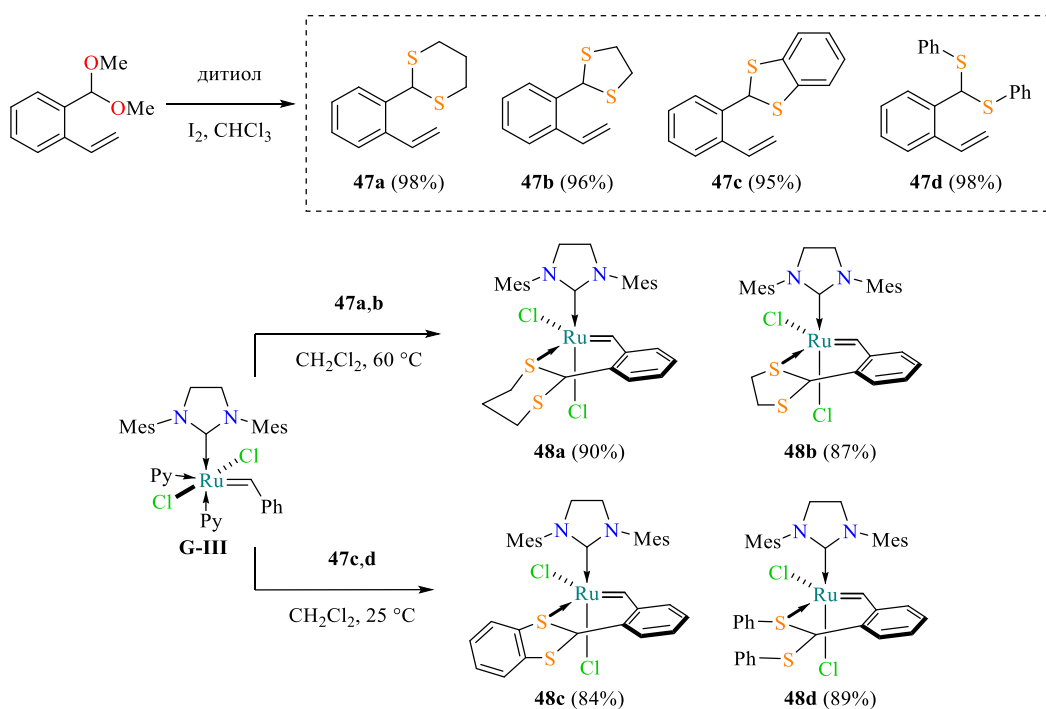
Анализ материалов этого раздела, позволяет сделать вывод о том, что пятичленные серосодержащие рутениевые хелаты типа **HG-II** достаточно хорошо изучены. Однако, на сегодняшний день имеется лишь три работы по синтезу и изучению свойств их шестичленных гомологов. В работах Н. М. Щегловой с соавторами [70,71] приводится метод получения двух серосодержащих хелатов **46a,b** на основе комплексов Граббса третьего поколения **45**, при этом методы получения необходимых стиролов **44** не описываются. Помимо этого, строение целевых комплексов было подтверждено только методами ^1H и ^{13}C ЯМР и масс-спектрометрии, которые не позволяют судить об их конфигурации. Показано, что хелаты **46** проявляют умеренную активность в реакциях метатезиса диенов с образованием цикла (схема 24).

Схема 24.



Группа Г. Лемкоффа в 2023 г. опубликовала работу по синтезу оригинальных дитиоацетальных хелатов **48a–d** исходя из арилиденовых лигандов **47a–d** [71]. Все комплексы **48** были выделены в виде *цис*-изомеров. Ожидалось, что, как и ранее описанные серосодержащие комплексы **29** (схема 15), соединения **48** не проявят значительной каталитической активности. Два из четырёх хелатов (**48a** и **48b**) действительно оказались неактивны в отсутствие активации, но комплексы **48c** и **48d**, содержащие ароматические заместители при атомах серы, продемонстрировали хорошую активность в реакциях метатезиса олефинов при загрузке катализатора 2 мол. %.

Схема 25.



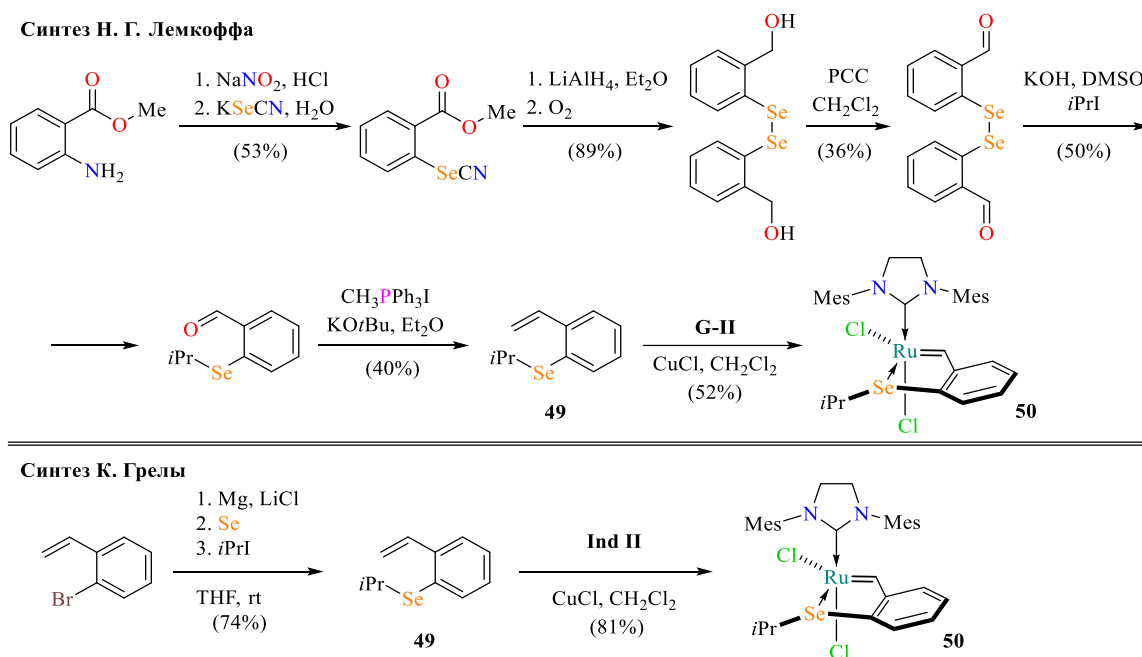
1.3 Se-Ru хелаты.

К рубежу 2023–24 гг. удалось обнаружить лишь две публикации, описывающие комплексы типа Ховейды-Граббса с селеном в качестве хелатирующего рутений атома. В 2009 г. группа Б. Ф. Штрауба и Н. Г. Лемкоффа охарактеризовала единственный селеносодержащий комплекс **50**. Последний был получен исходя из катализатора **G-II** и стирола **49** по аналогии с ранее описанными серосодержащими хелатами **29** (схема 15) [72]. Синтез исходного стирола **49** представлял собой сложную синтетическую задачу, которую удалось решить за пять

стадий, с общим выходом 3% (схема 26). В работе [72] каталитическая активность комплекса **50** не изучалась.

В 2021 г. группой К. Грелы был предложен более удобный подход к получению лиганда **49** и комплекса **50** на его основе [73]. Авторы разработали фактически одnoreакторный метод синтеза стирола **49** исходя из 2-бромстирола, что позволило минимизировать время работы с токсичными селенорганическими веществами.

Схема 26.



Как и ожидалось, в модельной реакции метатезиса с образованием цикла (схема 17) катализатор **50** продемонстрировал среднюю активность в концентрации 1 мол.% при нагревании до 80 °C в бензоле и толуоле в течение 24 ч (63% и 79% соответственно). Этот комплекс также может быть фотоактивирован, как серосодержащий аналог **29с**, в данном случае конверсия составила 73%. Полученный комплекс отличается стабильностью при продолжительном нагревании даже в отсутствие инертной атмосферы.

Производные теллура, близкие по своему строению к комплексам рутения типа Ховейды-Граббса, не известны, что объясняется значительно более высокой металличностью этого халькогена, по сравнению с селеном. Существуют обоснованные сомнения в сколь угодно высокой стабильности хелатов со связью $\text{Te} \rightarrow \text{Ru}$ и в перспективах их применения в качестве катализаторов для осуществления реакций метатезиса.

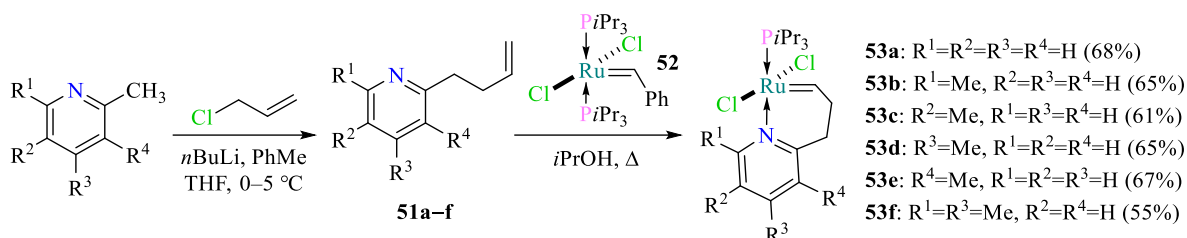
1.4 N-Ru-хелаты.

В этом разделе обобщаются методы получения комплексов рутения с пниктогенами, из которых наиболее хорошо освещёнными в литературе являются металлокомплексы типа Ховейды-Граббса со связью $\text{N} \rightarrow \text{Ru}$. Отметим, что в $\text{N} \rightarrow \text{Ru}$ производных, атомы рутения и

азота являются частью пяти- или шестичленного хелатного кольца. Такой тренд продиктован доступностью исходных арилиденовых лигандов – чаще всего, производных пиридина и *орто*-виниланилина. В литературе отсутствуют данные о синтезе хелатов рутения с азотом, где оба атома являются частью семичленного или большего по размеру цикла.

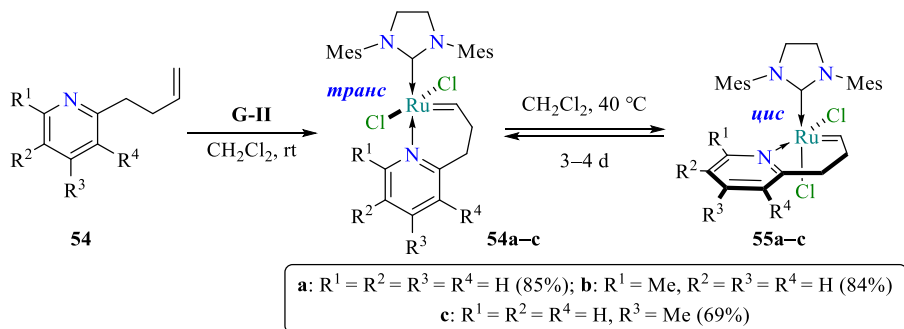
Первым сообщением о возможности синтеза азотсодержащих рутениевых комплексов типа Ховейды-Граббса, по всей видимости, является публикация 2000 г. группы Ван дер Шаафа [74]. Авторам удалось получить 2-пиридилалилиденные комплексы рутения **53** с триизопропилфосфиновым лигандом исходя из соответствующих 2-(3-бутенил)пиридинов **51** и модифицированного катализатора Граббса первого поколения **52** (схема 27, выходы комплексов приведены после двух стадий).

Схема 27.



В 2004 г. группа Я. Шроди получила аналоги комплексов **53** с NHC-лигандом **54**, изучила их изомеризацию и каталитическую эффективность [75]. Показано, что при нагревании до 40 °С возможна частичная изомеризация кинетически контролируемых *транс*-комплексов **54** в соответствующие *цис*-хелаты **55** (схема 28). По результатам 1H ЯМР после 3–4 дней выдержки соотношение, например, комплексов **54a:55a** составило ~ 30:70. Процесс изомеризации $54 \rightleftharpoons 55$ был описан с помощью расчётов DFT (B3LYP в приближении Пуассона-Больцмана), подтвердивших экспериментальные данные [76]. По сравнению с ранее описанными коммерчески доступными катализаторами, например, **HG-II** и **G-II**, комплексы **54** оказались менее эффективными в реакции метатезиса диенов с образованием цикла (см. схему 17).

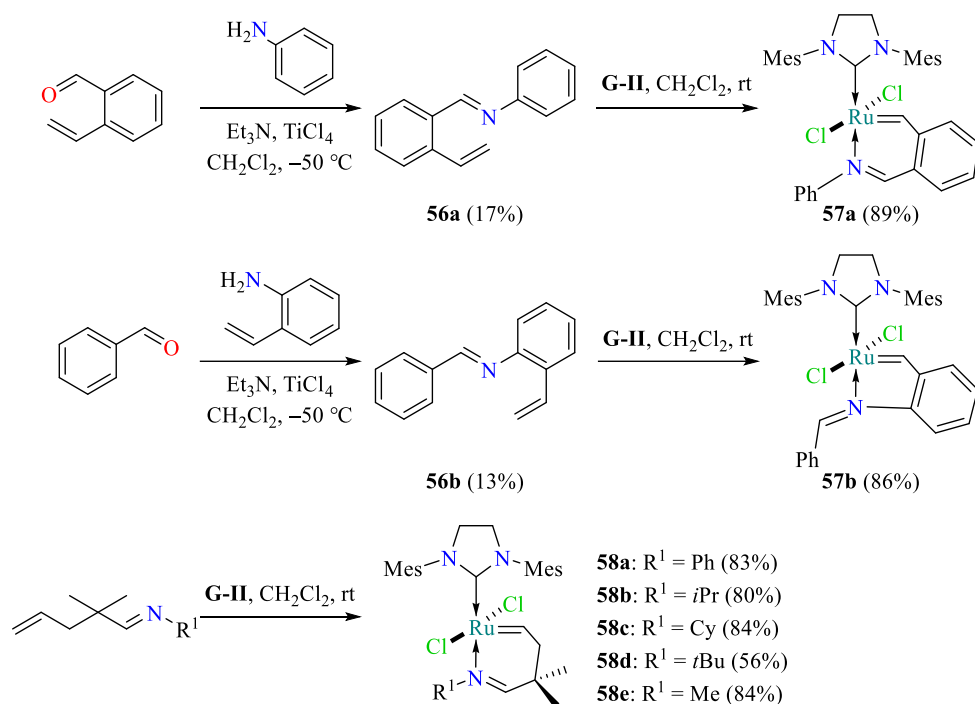
Схема 28.



В 2005 г. появились сведения о синтезе рутениевых катализаторов **57**, полученных на основе арилиденовых лигандов с хелатирующей иминогруппой **56a,b** [77]. Авторы отмечают,

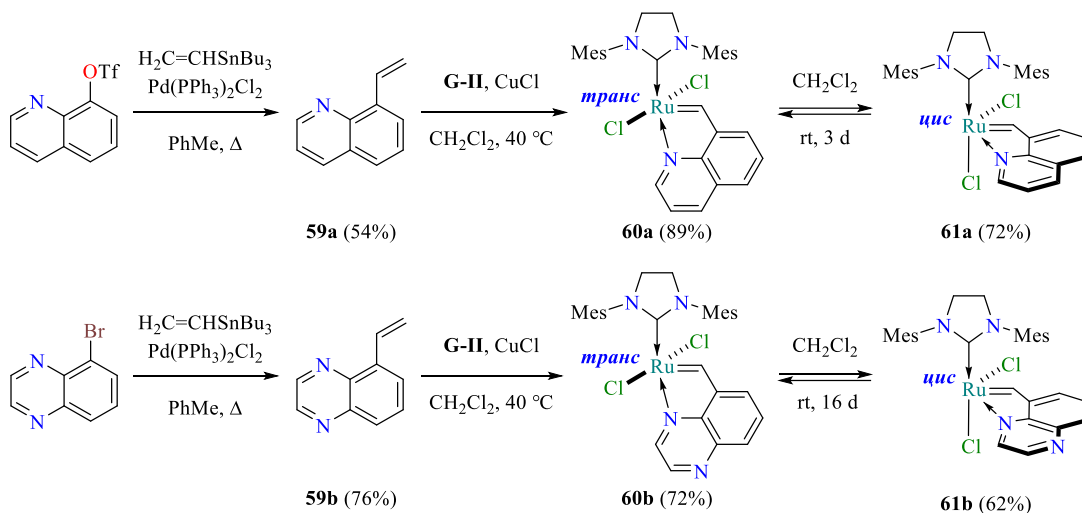
что относительное расположение двойной связи углерод-азот, *экзо* или *эндо*-циклическое, существенно влияет на каталитические свойства (схема 29). Комплекс **57a** с *эндо*-циклической двойной связью C=N стабилен и не активен в реакциях метатезиса алкенов при комнатной температуре. Напротив, его позиционный изомер **57b** с *экзо*-циклической двойной связью обладает высокой скоростью инициации и активен в тех же реакциях при комнатной температуре. Позднее было показано, что введение электронодонорных групп в алкилиденный лиганд положительно сказывается на каталитической активности целевых хелатов **58** [78].

Схема 29.



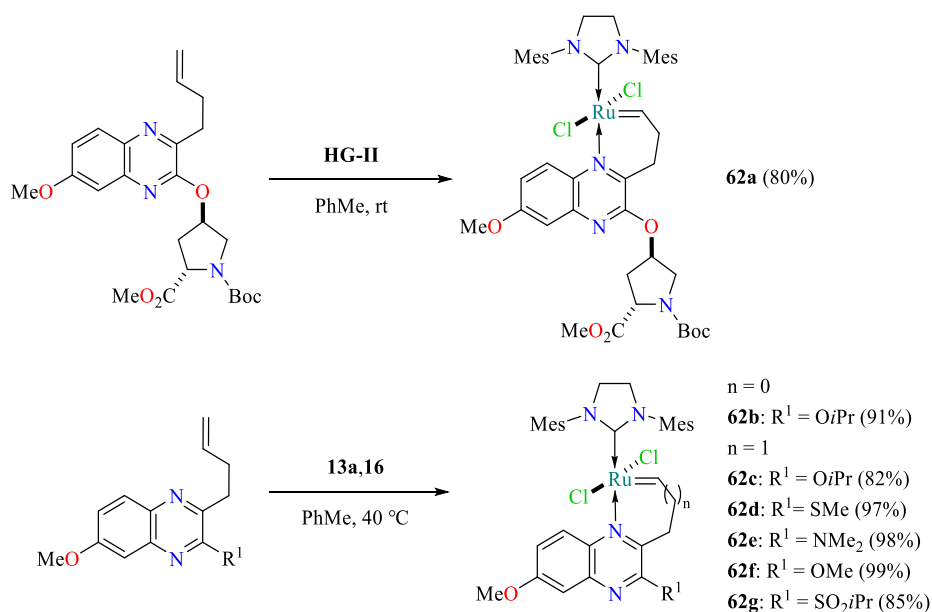
Описаны хиолин- и хиноксалин-содержащие катализаторы **60** полученные путём модификации стиролов **59**. Последние, в свою очередь, могут быть синтезированы посредством реакции Стилле из трифлата 8-гидроксихинолина или 5-бромхиноксалина, соответственно [79]. Рутениевые комплексы **60a** и **60b**, содержащие пятичленный хелатный цикл, образуются в виде *транс*-изомера, который при длительном стоянии в растворе дихлорметана при комнатной температуре переходит в более термодинамически стабильную *цис*-форму (структуры **61**). По результатам испытаний каталитической активности был сделан вывод о том, что *цис*-комплексы **61** менее эффективны по сравнению с их *транс*-изомерами **60**. При этом хиноксалин содержащий хелат **61b** активируется быстрее всех полученных в работе катализаторов (схема 30). Для *цис*-изомеров, как и в случае с *S*-хелатами **29** (см. схему 16), наблюдается *термопереключаемость* [80]. Оба комплекса устойчивы в растворах по меньшей мере в течение двух недель без инертной атмосферы.

Схема 30.



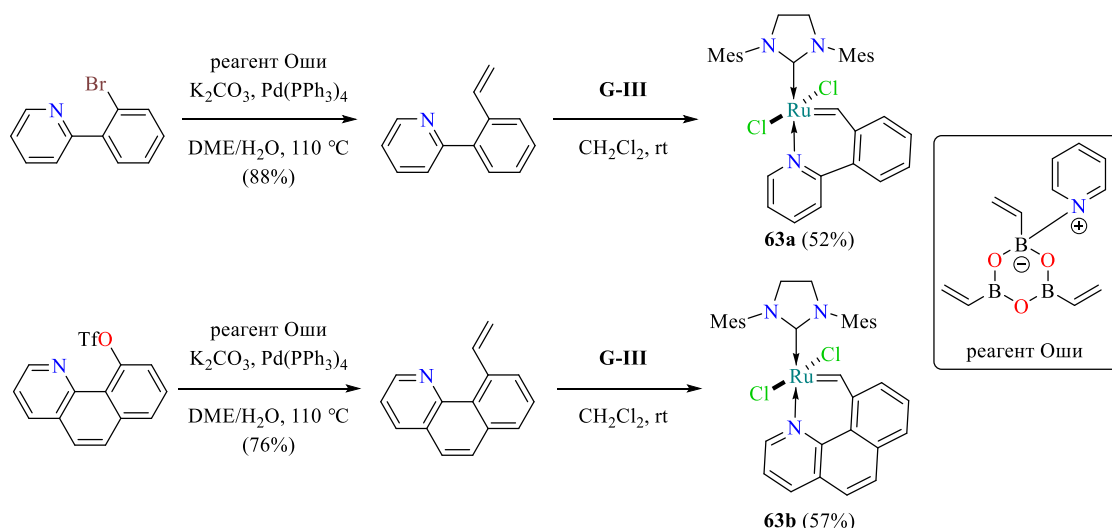
Новый комплекс рутения с хиноксалиновым лигандом **62a** был неожиданно выделен в ходе полного синтеза grazoprevира – препарата, применяемого для терапии гепатита С [81,82]. Опираясь на этот результат, авторами была получена серия структурных аналогов **62a** с пятичленным **62b** ($n = 0$) или шестичленным хелатным циклом **62c–g** ($n = 1$) (схема 31). Их каталитическая активность варьируется от высокой до едва заметной, что ещё раз демонстрирует высокий потенциал контроля над реакционной способностью рутениевых катализаторов путём модификации арилиденового лиганда.

Схема 31.



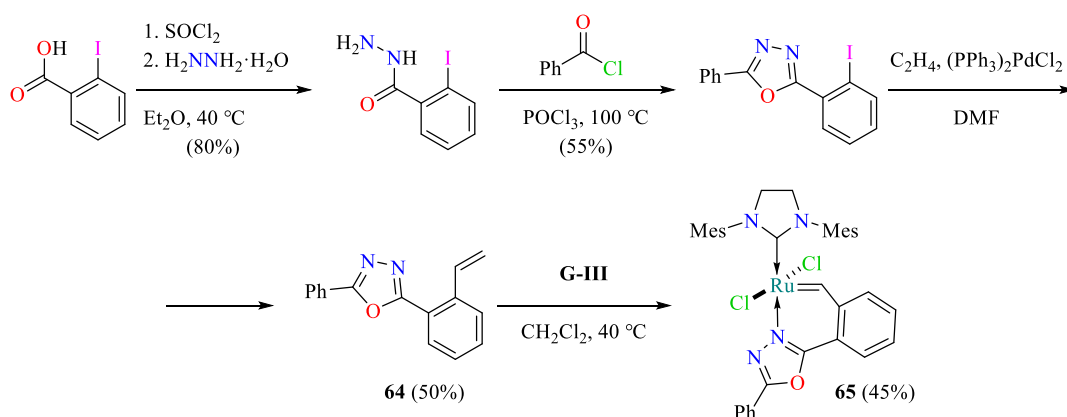
Интерес к термопереключаемым комплексам не ограничивается вышеописанными работами. В этой парадигме были получены N-хелатированные комплексы рутения со стерически объёмными 2-(2-винилфенил)пиридиновым **63a** и 10-винилбензо[*h*]хинолиновым заместителями **63b** [83]. Несмотря на низкую конверсию в реакциях RCM, оба комплекса стабильны и не претерпевают деградацию в кипящем толуоле в течение 48 ч в отсутствие инертной атмосферы (схема 32).

Схема 32.



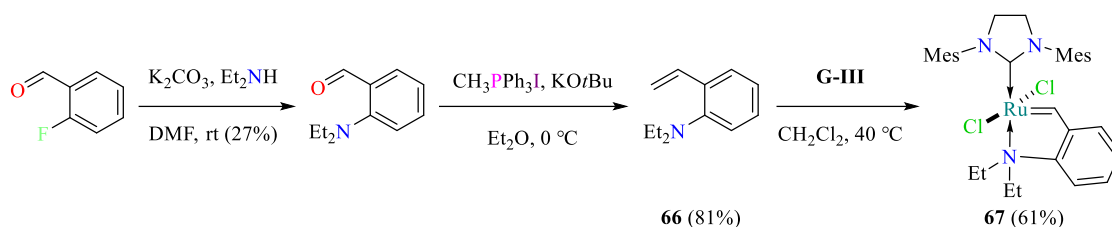
В одной из недавних работ Ф. Верпоорта изучались свойства комплекса **65**, в котором атом рутения координирован с оксадиазольным кольцом в шестичленном хелатном цикле [84]. Стирол **64** для синтеза рутениевого катализатора получали в три стадии, последняя из которых представляет собой циклизацию ароилгидразинов в 1,3,4-оксадиазола (схема 33). Транс-конфигурация хелата **65** была подтверждена методами РСА и ЯМР. Как и большинство описанных в этом разделе азотсодержащих хелатов, комплекс **65** проявляет активность в реакциях метатезиса алкенов только при повышенных температурах.

Схема 33.



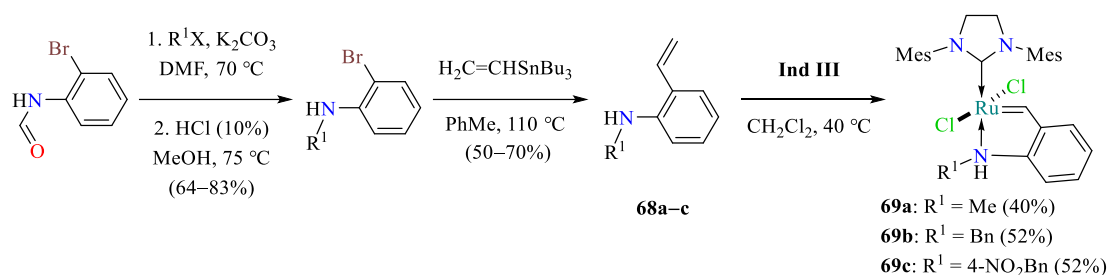
Первый структурный аза-аналог популярного кислородсодержащего катализатора типа Ховейды-Габбса (**HG-II**, см. рис. 1), *N*→Ru хелат **67**, был получен в 2008 г. группой Н. Г. Лемкоффа [72]. По аналогии с ранее описанным методом синтеза 2-винилфенилсульфидов **28** (схема 15), авторы синтезировали ключевой интермедиат **66** из коммерчески доступного 2-фторбензальдегида (схема 34). Транс-конфигурация комплекса **67** была установлена методом РСА.

Схема 34.



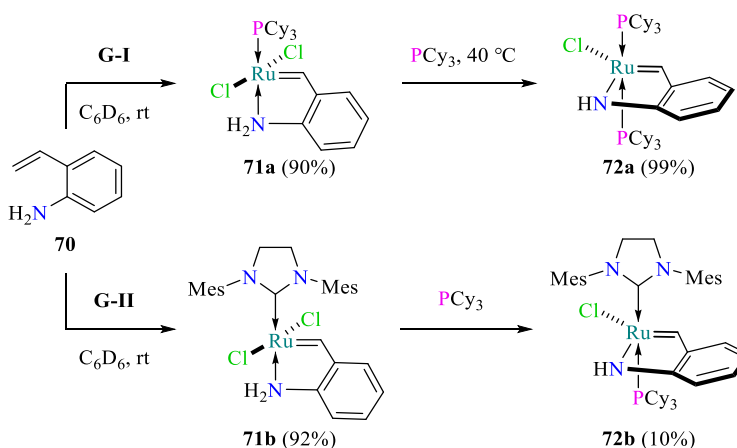
В 2012 г. группой К. Грелы были получены катализаторы **69**, хелатирование атома рутения в которых происходит за счёт вторичной аминогруппы лигандов **68** [85]. Транс-конфигурация комплексов **69** подтверждена методом РСА. Комплексы **69a–c** не проявляют каталитическую активность по отношению к реакции метатезиса в отсутствие термоактивации (схема 35).

Схема 35.



Внутримолекулярное хелатирование рутения незамещённой аминогруппой также было изучено (схема 36). Отмечается, что наличие двух подвижных атомов водорода вносит особенности в процесс комплексообразования. При взаимодействии 2-виниланилина (**70**) с катализаторами Граббса первого (**G-I**) или второго (**G-II**) поколений образуются соответствующие *транс*-хелаты **71a** и **71b**, которые при действии на них избытка трициклогексилфосфина дегидрогалоидируются, превращаясь в комплексы **72a** и **72b**, в которых атом азота ковалентно связан с центральным атомом [86].

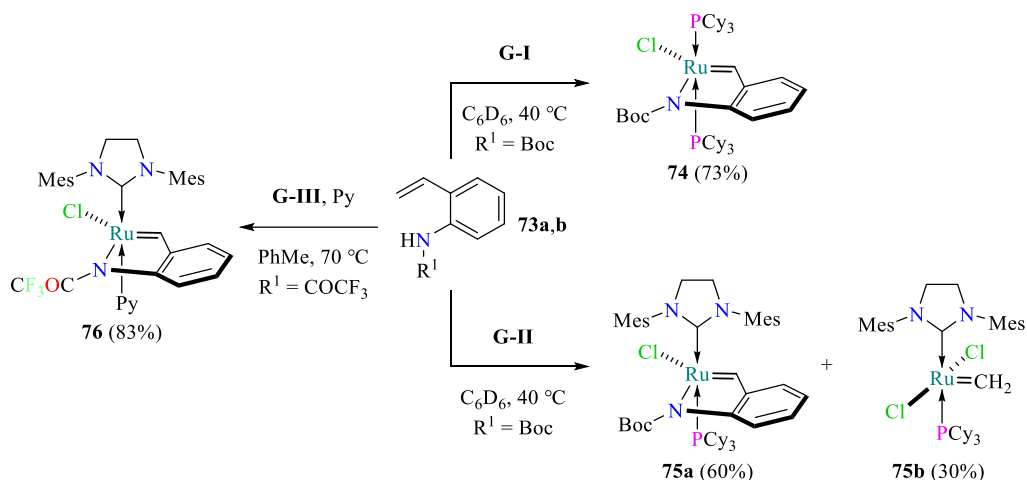
Схема 36.



Для повышения кислотности протона аминогруппы были получены амиды **73a** и **73b** и комплексы рутения на их основе (схема 37) [86,87]. Продукты **74–76** представляют собой *цис*-хелаты, при этом в случае реакции с **G-II** побочно образуется соединение **75b**. Аналогичные

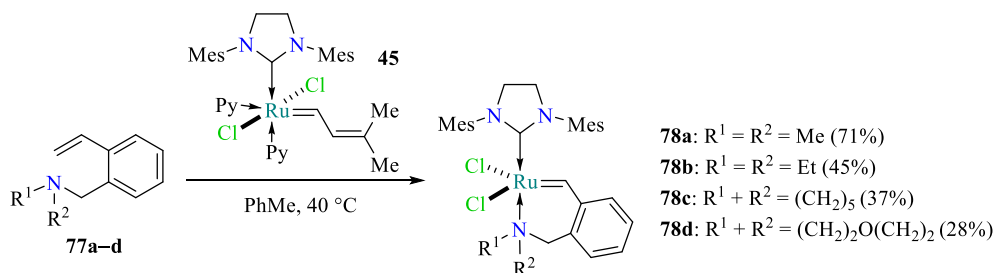
превращения возможны и в случае использования **G-III** в качестве источника рутения [87]. На схеме 37 приведены конверсии, зафиксированные методом ^1H ЯМР через 24 ч после начала реакций. Комплексы **74**, **75a**, **76**, включающие в свой состав 2-рутеноиндольный фрагмент, могут быть активированы раствором соляной кислоты в диэтиловом эфире. В этих условиях их активность по отношению к реакциям метатезиса не уступает коммерчески доступным комплексам **HG-II** и **G-II**.

Схема 37.



В 2016 г. синтезирован ряд структурных аналогов комплекса **67** (см. схему 34), содержащих шестичленный хелатный цикл с координационной связью $\text{N} \rightarrow \text{Ru}$ [70]. Как и в случае с *S*-хелатами **46** (схема 25), синтез исходных стиролов **77** и прекурсора **45** в работе [70] не приводится, а стереохимия продуктов **78** не обсуждается (схема 38). Однако, авторами была показана как высокая активность хелатов **78** в процессе метатезисной полимеризации дициклопентадиена, так и их стабильность при хранении в воздушной атмосфере, что открыло возможности использования катализаторов **78a–d** в промышленных процессах.

Схема 38.



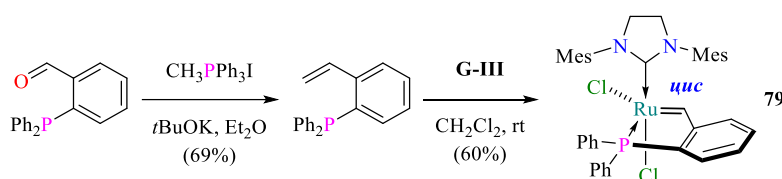
Действительно, в 2010-е года появилось несколько патентов, подтверждающих перспективы использования комплексов **78** для реакций полимеризации ряда непредельных мономеров. В частности, эти структуры находят применение в промышленных процессах (ПАО «НК Роснефть», ПАО «СИБУР Холдинг») для получения высокопрочных полимеров из дициклопентадиена, который в свою очередь является токсичным и тератогенным отходом нефтепереработки и синтеза изопрена [88–92].

1.5 P-Ru-хелаты.

Хелаты, содержащие координационную связь фосфор-рутений в пяти или шестичленном кольце, известны как наиболее инертные катализаторы реакции метатезиса олефинов. По этой причине синтезу таких структур не уделяется достаточного внимания. На начало 2024 г. описаны лишь два комплекса подобного строения.

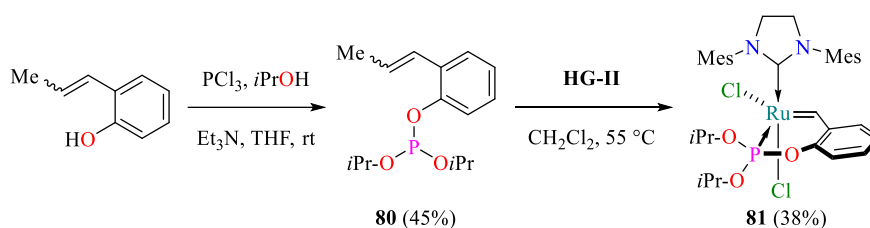
Исходя из *орто*-замещённого бензальдегида группой Н. Г. Лемкоффа был получен хелат **79** [72]. В дальнейшем методика его синтеза была усовершенствована тем же коллективом авторов [93]. Комплекс **79** существует в *цис*-конфигурации и проявляет каталитические свойства в реакции RCM только при температуре кипения толуола (схема 39).

Схема 39.



В 2018 г. появилась работа по исследованию каталитических свойств комплекса **81** с фосфитной группой, хелатирующей рутений [47]. Целевой хелат был синтезирован исходя из катализатора Ховейды-Габбса **HG-II** и триэфира фосфористой кислоты **80** в одну стадию (схема 40). Была продемонстрирована высокая стабильность комплекса **81** в растворах дихлорметана и толуола в атмосфере воздуха. В условиях термо- или фотоактивации удалось достичь среднего значения конверсии в реакции RCM (схема 17, загрузка катализатора 1 мол.%). При комнатной температуре комплекс **81** в той же реакции оказался инертен.

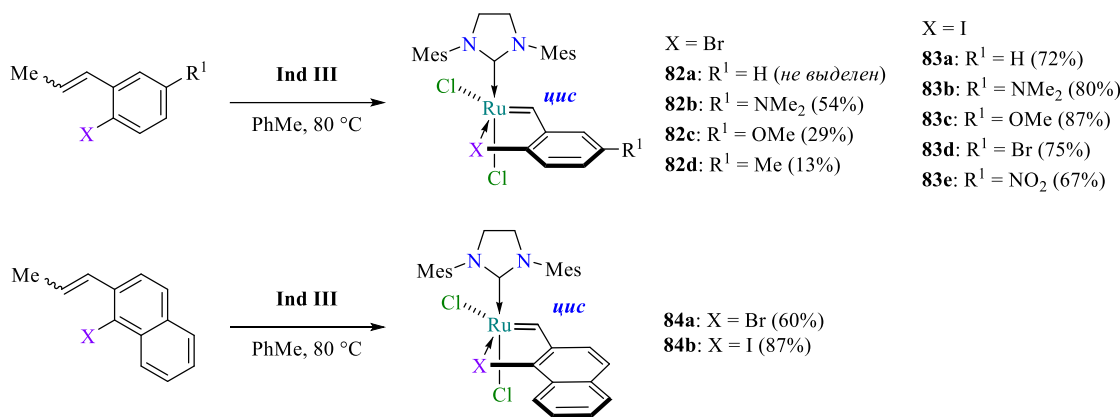
Схема 40.



1.6 Hal-Ru-хелаты.

Рутениевые комплексы типа Ховейды-Габбса, в которых хелатирование рутения в пятичленном цикле осуществляется галогенами, освещены в двух работах исследовательской группы К. Грелы [94,95]. Авторы приводят методы получения бром и йодсодержащих катализаторов **82–84**, представляющих собой *цис*-изомеры (схема 41). Образование аналогичных комплексов, содержащих высоко электроотрицательные атомы хлора или фтора, не наблюдается.

Схема 41.



Бромсодержащий комплекс **82a** с простейшим арилиденовым лигандом выделить не удалось, тем не менее, его образование было подтверждено методом ¹H ЯМР. Для повышения стабильности бромсодержащих комплексов были предприняты попытки введения в бензилиденовый лиганд донорных групп (**82b-d**), либо замены бензилиденового лиганда на нафтилиденовый (**83a**). По аналогии были получены комплексы с атомом йода в качестве хелатирующего **83b** и **84a-e** [95]. Все галогенхелатные комплексы проявили несколько сниженную каталитическую активность по сравнению с хелатом **HG-II** в модельной реакции RCM при комнатной температуре (1 мол.%, схема 17). Также авторы отмечают устойчивость полученных катализаторов в растворах дихлорметана и толуола в атмосфере воздуха, в том числе при нагревании.

2.1 Метатезис в синтезе биологически активных соединений.

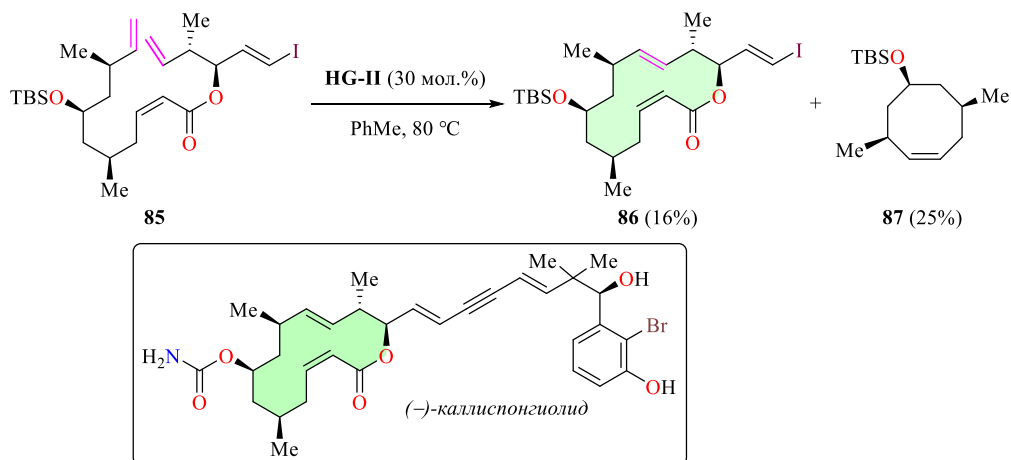
За последние десятилетия реакция метатезиса олефинов стала мощным инструментом в арсенале методов органической химии [96–98]. Благодаря её использованию удалось упростить старые и создать новые стратегии синтеза практически полезных структур. В этой части литературного обзора будут рассмотрены недавние (2021–23 гг.) примеры использования комплексов типа Ховейды-Граббса со связью *Het*→Ru для получения каркасов природных и биологически активных молекул.

Реакции RCM позволяют в одну стадию получать карбо- и гетероциклические фрагменты разного размера – от пятичленных до макроциклов. В этой связи такой подход является одним из наиболее часто используемых в химии макролидов и алкалоидов.

Макролид (–)-каллиспонгиолид был выделен из морской губки *Callyspongia* sp., которая обитает у берегов Индонезии [99]. Со структурной точки зрения (–)-каллиспонгиолид представляет собой 14-членный лактон с пятью стереогенными центрами и проявляет цитотоксичность *in vitro*, сравнимую с коммерческими цитостатиками. Реакция RCM была использована на этапе получения *транс*-лактона **86** (схема 42). Побочно наблюдается

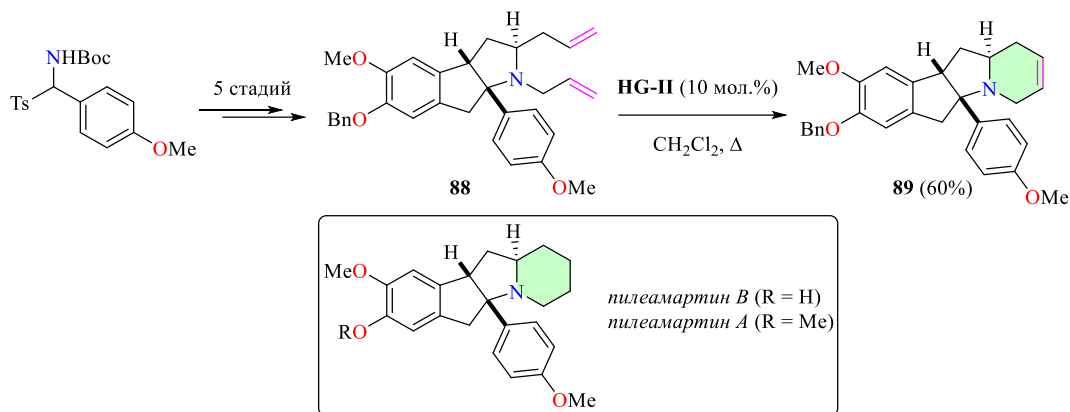
образование циклооктена **87**. Низкие выходы целевого лактона **86** обуславливаются высоким стерическим напряжением, возникающим при замыкании цикла.

Схема 42.



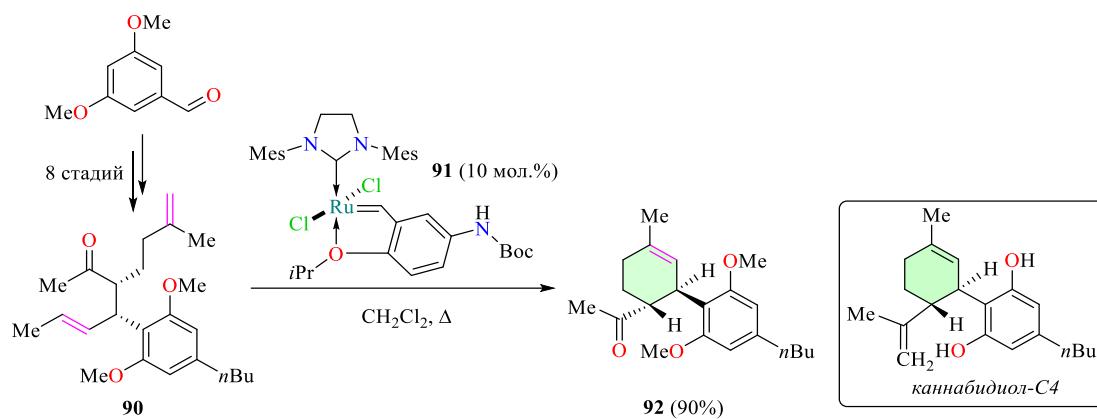
Реакция метатезиса с образованием цикла является ключевой стадией в синтезе (±)-пилеамартинов A и B, пары тетрациклических алкалоидов, выделенных из листьев растения *Pilea aff. martinii* [100]. Синтез начинается с *трет*-бутил-((4-метоксифенил)(тозил)метил)карбамата, и через 5 стадий приводит к необходимости использования RCM в диене **88**, в результате которого с хорошим выходом образуется тетрацикл **89** (схема 43).

Схема 43.



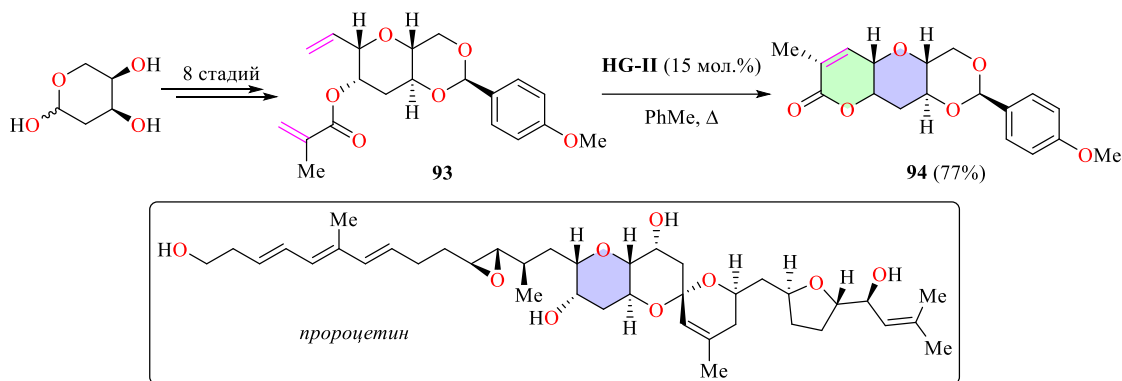
Каннабидиол-С₄ (каннабидибутол, CBD-С₄) был обнаружен в экстрактах *Cannabis sativa* [101]. До 2022 г. публикации по выделению каннабидиола-С₄ в индивидуальном виде отсутствовали, поэтому целью работы группы Д. Пассарелла стал синтез каннабидиола-С₄ и подтверждение его строения спектральными методами (схема 44). Авторы разработали 12-стадийную стратегию, на одном из последних этапов реализации которой (превращение **90** в **92**) применяется реакция RCM с использованием катализатора типа Ховейды-Граббса (**91**) с донорным заместителем в арилиденовом фрагменте (аналог комплекса HG-II).

Схема 44.



Реакция RCM нашла применение в полном синтезе пророцетина [102]. Последний представляет интерес благодаря своим потенциальным цитотоксическим, нейротоксическим и противораковым свойствам. Для замыкания шестичленного кольца в диене **93** в недавней работе А. Фюрстнера был использован катализатор Ховейды-Габбса **HG-II** [102]. Трицикл **94** является промежуточным соединением в синтезе углеродного скелета пророцетина (схема 45).

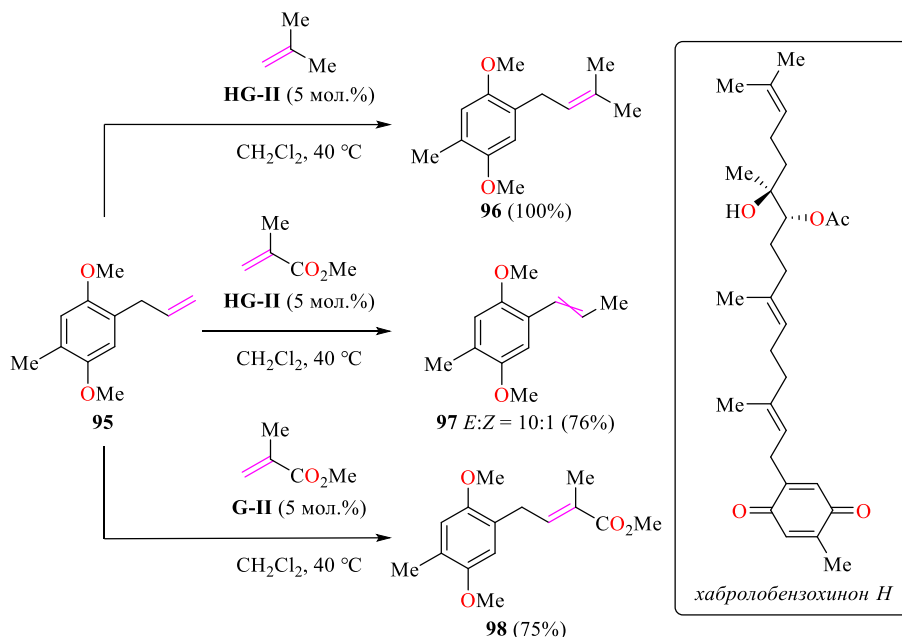
Схема 45.



Реакция кросс-метатезиса (СМ) – удобный способ функционализации терминальных алкенов, содержащих широкий спектр других функциональных групп. Обычно для успешного протекания реакции СМ требуется использовать значительный избыток одного из взаимодействующих олефинов.

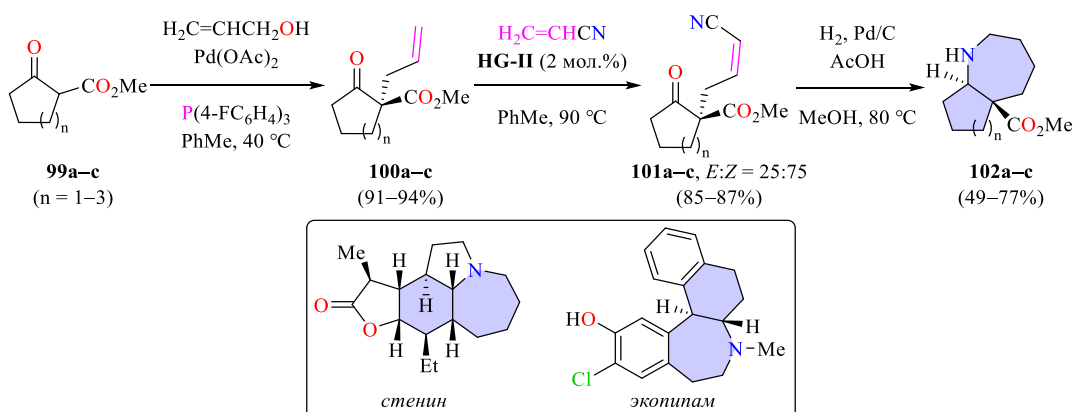
Полный синтез хабролобензохинона Н (меродитерпен с выраженной цитотоксической активностью) включал в себя отработку реакции кросс-метатезиса между аллилбензолом **95** и рядом других алкенов [103]. Взаимодействие изобутилена или метилметакрилата с **92** приводит к двум различным продуктам **96** или **97** (схема 46). В случае с изобутиленом происходит образование ожидаемого интернального алкена **96** с полной конверсией субстрата **95**. В аналогичной реакции с метилметакрилатом удалось выделить смесь *Z/E*-изомеров олефина **97**, который является результатом миграции терминальной двойной связи в исходном аллилбензоле **95**. Авторам удалось получить соединение **98**, необходимое для дальнейшего синтеза хабролобензохинона Н, при замене катализатора **HG-II** на комплекс **G-II**.

Схема 46.



Реакцией кросс-метатезиса могут быть получены прекурсоры для синтеза азепанов, аннелированных по стороне [b], встречающихся в ряде биологически активных молекул, например, в алкалоидах стинине и экопипаме (схема 47). Под руководством Д. Кристстоффера разработан удобный способ получения бициклов **102** исходя из 2-аллилзамещённых циклических кетонов **100** [104]. Трёх стадийный синтез включал в себя применение реакции СМ между эфирами **100** и избытком акрилонитрила. Метатезис требует сравнительно высоких температур (толуол, 90 °C), при этом не наблюдается быстрая термическая деструкция катализатора **HG-II**, а выходы продуктов **102** варьируют в диапазоне 49–77%.

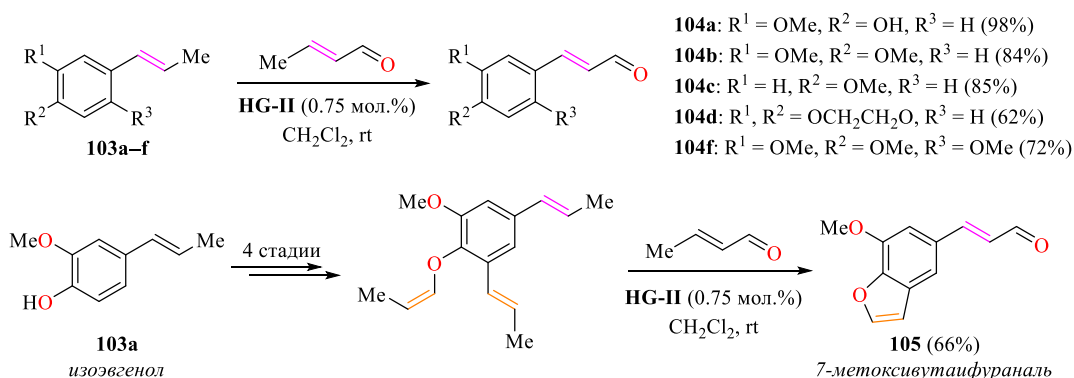
Схема 47.



В парадигме зелёной химии популярным направлением для приложения реакции СМ является природное сырьё, например изоэвгенол **103a**, добываемый из лигноцеллюлозы или гвоздичного масла [105]. При взаимодействии с избытком кротонового альдегида изоэвгенол **103a** и его структурные аналоги **103b–f** с хорошими выходами могут быть превращены в

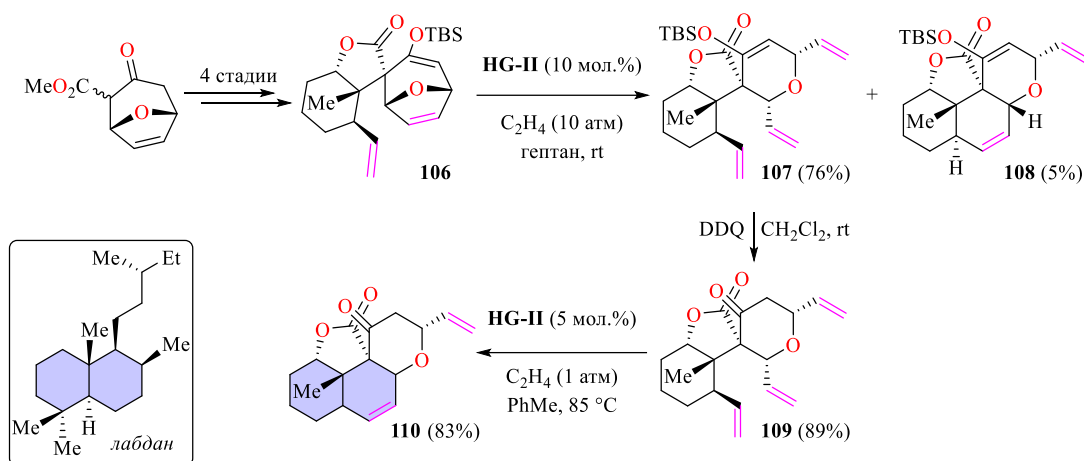
арилпроп-2-енали **104a–f** (схема 48). Так как обнаруженный процесс оказался эффективным, требующим небольшого количества катализатора и мягких условий осуществления реакции, на его основе был разработан синтетический протокол получения природного 7-метоксивутаифуранала **105**, с общим выходом 44% после 5 стадий. Последняя стадия – тандемная реакция метатезиса с образованием цикла / кросс-метатезис. 7-Метоксивутаифураналь **105** был впервые выделен из корневой древесины кустарника *Zanthoxylum wutaiense* в ходе идентификации вторичных растительных метаболитов, ответственных за противотуберкулезную активность.

Схема 48.



Реакция метатезиса с раскрытием цикла часто применяется в тонком органическом синтезе. Обычно в качестве второго алкена для раскрытия цикла используют этилен, в результате чего образуются две терминальные двойные связи, которые являются удобными фрагментами для дальнейших модификаций. С помощью этого подхода коллективу авторов под руководством Я. Швенды удалось получить трициклические каркасы, структурных аналогов дитерпена лабдана [106]. В опубликованном исследовании реакция метатезиса фигурирует дважды. На первом этапе соединение **106** вступает в реакцию метатезиса с комплексом **HG-II** в присутствии этилена, при этом образуется продукт раскрытия семичленного цикла **107**, а также побочный продукт реакции RRM (Ring Rearrangement Metathesis) **108**. После окислительного удаления *трет*-бутилдиметилсилильной защитной группы (TBS) в еноле **107** образуется триен **109**, который в свою очередь в атмосфере этилена вступает в реакцию метатезиса с образованием цикла. Конечный продукт **110** содержит структурный мотив целевого дитерпена (схема 49).

Схема 49.



2.2 Метатезисная полимеризация для получения новых материалов

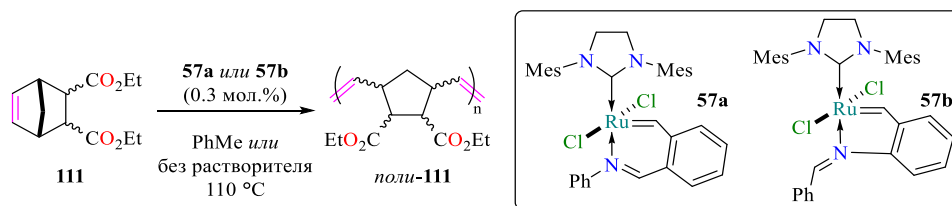
Реакция метатезиса олефинов находит применение не только в направленном синтезе, но и в химии полимеров. Первые успешные примеры применения этого процесса в промышленности включали использование алкилиденных комплексов переходных металлов (молибдена, вольфрама, рутения, титана, хрома, иридия), при этом зачастую строение каталитически активной частицы оставалось неизвестным. Катализаторы Граббса и Ховейды-Граббса нашли применение в двух основных типах реакций метатезисной полимеризации – ROMP и ADMET (схемы 50–52). В реакции ROMP моноциклические или полициклические олефины сначала вступают в реакцию метатезиса с раскрытием цикла, затем образуется полимерная цепь. Этот процесс относится к атом-экономичным, так как в результате не образуются побочные продукты, включая низкомолекулярные алкены [107]. В реакцию ADMET зачастую вступают терминальные диены, в результате чего образуется низкомолекулярный алкен (например, этилен) и макромолекулы. При правильном подборе катализаторов и мономеров возможно контролировать как строение продукта полимеризации, так и скорость протекания реакции, что отражается на молекулярной массе целевого полимера.

Основными субстратами для ROMP являются норборнены (бицикло[2.2.1]гепт-2-ены), из которых наибольшее промышленное значение имеет дициклопентадиен (ДЦПД,) [108,109], побочный продукт получения изопрена (схема 62). Норборнены, легко образуются в ходе реакции Дильса-Альдера из цикlopentadiена (или фурана) и различных алкенов, дешёвы и характеризуются высокой скоростью полимеризации [110]. В большинстве современных работ для полимеризации используются *экзо*-изомеры, так как *эндо*-изомеры намного медленнее вступают в реакцию метатезиса олефинов [111]. Одним из примеров коммерческого успеха норборненовых полимеров стал материал Norsorex®, который при последующем гидрировании может быть превращён в материалы Zeonex®, Arton® и Zeonor®.

с выдающимися оптическими свойствами (пропускание света 92% при толщине 3 мм) [112,113].

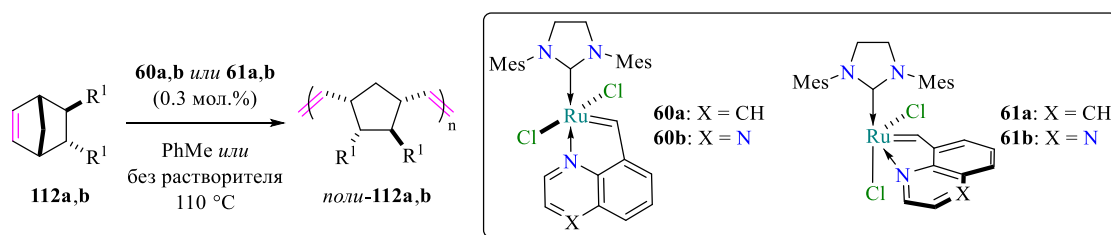
Как было отмечено ранее, азотсодержащие хелаты рутения благодаря своим настраиваемым каталитическим свойствам пользуются популярностью в реакциях метатезисной полимеризации с раскрытием цикла. Например, комплексы **57a** и **57b** (0.3 мол.%) эффективно инициируют реакцию полимеризации замещённого норборнена **111** при 110 °С либо в растворе толуола, либо без растворителя (схема 50). Время, необходимое для завершения полимеризации, составляет менее 5 мин [77]. Определение средневесовой молекулярной массы (M_w) с использованием гельпроникающей хроматографии выявило более высокие значения M_w для полимеров, полученных с помощью катализатора **57a** (1 660 000 г/моль в толуоле; 1 540 000 г/моль без растворителя), по сравнению с комплексом **57b** (1 270 000 г/моль в толуоле; 1 340 000 г/моль без растворителя). Полидисперсность для всех полимеров находилась в интервале 1.9–2.3. Такая разница обуславливается различными скоростями инициации исходных хелатов.

Схема 50.



Хинолин и хиноксалин-координированные комплексы **60** и **61** были также изучены в реакции метатезисной полимеризации с раскрытием цикла на примере двух замещённых борненов **112a,b** (схема 51) [80]. Реакции проводились в толуольных растворах или без растворителя при 110 °С, загрузка катализаторов составляла 0.3 мол.%, при этом время реакции было увеличено до 5 ч. Конверсия в растворах была несколько ниже, чем в реакциях без растворителя, при этом оба изомера комплексов проявляли примерно одинаковую активность при повышенной температуре.

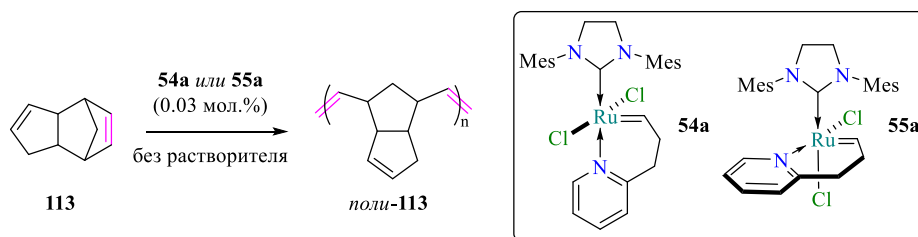
Схема 51.



Дициклопентадиен **113** – продукт нефтепереработки, дешёвое исходное вещество для реакции ROMP (схема 52). Полимерные материалы на основе ДЦПД (Telene®, Metton®, Pentam®, Proxima™) широко используются в технике благодаря высокой прочности и

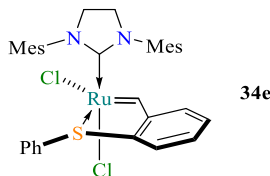
лёгкости. Особенностью реакции полимеризации диена **113** является быстрота её протекания и экзотермичность. Температура, до которой разогревается реакционная смесь, может превышать 200 °С, в этой связи важен подбор катализатора и скорость его инициации или термоактивации. Для осуществления этой реакции также применялись азотсодержащие хелаты рутения, в частности, **54a** и **55a** (схема 52) [75]. Для описания процесса полимеризации использовался метод построения графиков экзотерм – непрерывная фиксация температуры реакционной смеси. Максимальная температура и время, за которое она была достигнута, являются характеристичными величинами для описания хода реакции. Скорости инициации комплексов **54a** и **55a** различались. При 30 °С в присутствии *транс*-хелата **54a** (0.003 мол.%) максимальная температура экзотермы составила 185 °С менее чем за 5 мин, в случае реакции с *цис*-хелатом **55a** – 160 °С спустя 25 мин. Полученные результаты демонстрируют общий тренд всех хелатов типа Ховейды-Граббса: *транс*-комплексы более реакционноспособны в реакциях метатезиса.

Схема 52.



В реакциях ROMP могут применяться и другие комплексы, неактивные при комнатной температуре, например, серосодержащий хелат **34e** (рис. 7) [108]. Как было описано ранее, подобные *цис*-комплексы могут быть активированы ультрафиолетовым излучением (350 нм). Этот способ инициации оказался эффективным в реакциях полимеризации. В качестве субстратов могут быть использованы борнены **111** и **112a,b** и ДЦПД **113** (концентрация катализатора **34e** 0.01–0.03 мол.%).

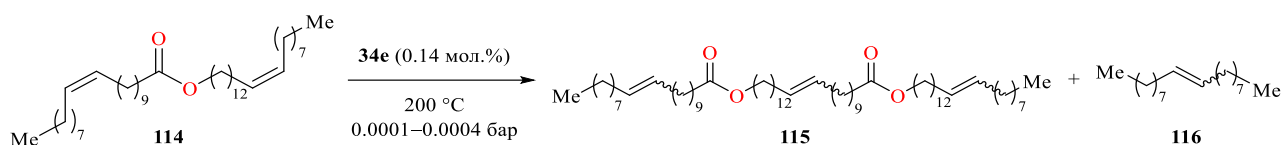
Рисунок 7. Описанный выше серосодержащий хелат типа Ховейды-Граббса.



Реакция ADMET чаще всего подразумевает катализ комплексами рутения из-за их высокой толерантности к различным функциональным группам в субстратах [114]. Тем не менее, процесс требует высоких температур, приводит к изомеризации исходных диенов и, как следствие, к образованию атактических полимеров с невысокими потребительскими свойствам.

Катализатор **34e** использовали для реакции ADMET масла жожоба **114** (на схеме 53 представлен основной компонент) [115]. В результате были получены высокомолекулярные материалы **115** и побочные углеводороды **116**, последние могут найти применение в качестве топлива. Таким образом, реакция является атом-эффективной, но условия её проведения требуют оптимизации. Наличие двойных связей в полимере позволяет производить их дальнейшие модификации для получения материалов с требуемыми свойствами.

Схема 53.



Заключение

В обзоре преимущественно были рассмотрены модификации катализаторов **HG-II**, заключавшиеся в изменении арилиденового лиганда. Последовательно описаны методы получения и свойства катализаторов Ховейды-Граббса в которых атом рутения координирован с халькогенами, пниктогенами и галогенами. Показано, что подобные модификации лигандного окружения сильно отражаются на эффективности катализаторов в реакции метатезиса алкенов, а полученные катализаторы могут с успехом применяться в реакциях метатезиса олефинов.

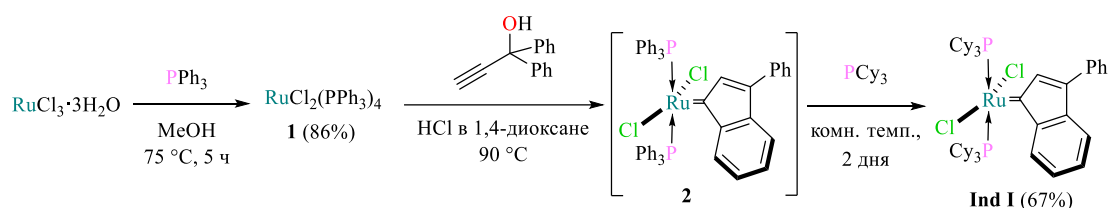
Глава 2. Обсуждение результатов

1. Синтез исходных комплексов рутения **Ind I**, **Ind II** и **Ind III**.

Для получения обсуждаемых в диссертации хелатов типа Ховейды-Граббса использовались коммерчески доступные инденилиденовые комплексы рутения **Ind I**, **Ind II** и **Ind III** (схемы 1 и 3). Вследствие дороговизны последних их синтез проводился нами самостоятельно исходя из гидрата хлорида рутения (III), производимого в России. Отметим, что синтез всех нижеописанных рутенийсодержащих комплексов подразумевает использование стандартной техники Шленка [116], если не указано иное.

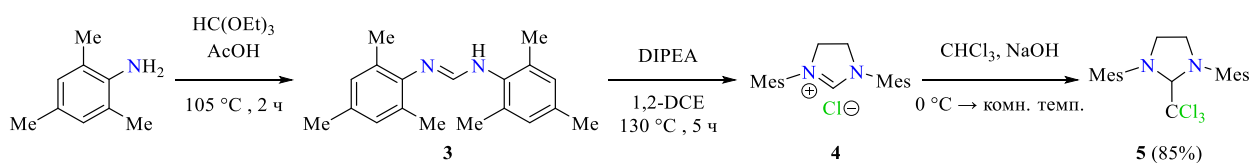
Для получения хелатов **Ind I**, **Ind II** и **Ind III** было необходимо синтезировать производное рутения типа катализатора Уилкинсона (**1**, схема 1) из тригидрата хлорида рутения и трифенилфосфина [117]. Далее комплекс **1** взаимодействует с 1,1-дифенилпроп-2-ин-1-олом в присутствии солянокислого диоксана с образованием промежуточного комплекса рутения **2** [118]. После обмена трифенилфосфиновых лигандов на трициклогексилфосфиновые образуется целевой продукт **Ind I**, неустойчивый на воздухе как в растворах, так и твёрдом виде и, соответственно, требующий поддержания инертной атмосферы во время его выделения и хранения.

Схема 1.



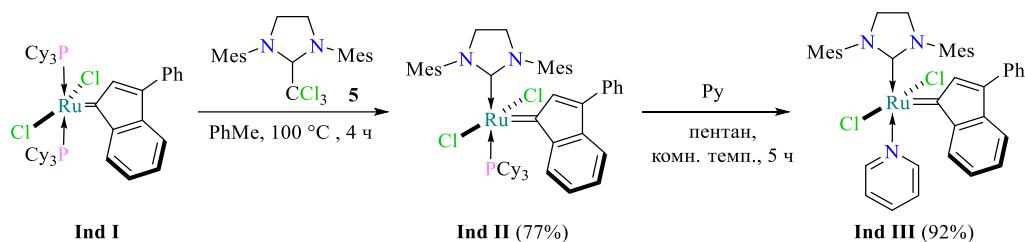
Дальнейшие трансформации были связаны с введением в координационную сферу рутения N-гетероциклического карбена для улучшения практических свойств метилиденового производного рутения **Ind I**. Для осуществления этих превращений был необходим предшественник NHC-лиганда **5**, синтез которого осуществляли по известной методике [119] (схема 2). Формамидин **3**, образующийся в реакции конденсации триэтилортоформиата и 2,4,6-триметиланилина, без дополнительной очистки вводился во взаимодействие с 1,2-дихлорэтаном в присутствии основания. Реакция проводилась в автоклаве, так как требовалась поддержание температуры, превышающей точку кипения растворителя. Затем в присутствии хлороформа и основания соль **4** была превращена в имидазолидин **5**, известный в литературе как «хлороформный аддукт» [119].

Схема 2.



Инденилиденный комплекс второго поколения **Ind II** получался при взаимодействии соединения **Ind I** и «хлороформного аддукта» **5** в толуоле [47]. Далее производное рутения **Ind II** превращали в инденилиденный комплекс третьего поколения (**Ind III**) посредством обмена трициклогексилфосфинового лиганда на пиридиновый (схема 3) [47,49]. Для приготовления комплексов рутения типа Ховейды-Граббса, описанных далее, могут использоваться оба хелата, **Ind II** и **Ind III**, однако последний более реакционноспособен, что отражается на выходе конечных продуктов.

Схема 3.



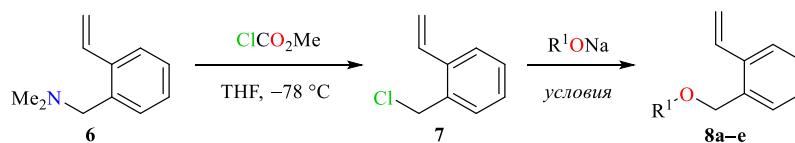
Методы синтеза всех вышеописанных производных рутения были масштабированы нами на загрузки, позволяющие получать до 100 г продукта за одну стадию. Анализ соединений **Ind I** и **Ind II** производился методом ЯМР на ядрах ^{31}P (характеристичные сигналы δ , м.д.: 32.7 и 27.0 соответственно), в свою очередь, строение комплекса **Ind III** было подтверждено методом ЯМР на ядрах ^1H . Полученные результаты полностью совпадают с литературными данными [47,49,118].

2. Кислородсодержащие хелаты рутения.

2.1 Синтез кислородсодержащих стиролов и комплексов на их основе.

Как было показано в главе 1, получение катализаторов на основе рутения подразумевает взаимодействие инденилиденного комплекса и прекурсора бензилиденного лиганда – 2-замещенного стирола (схема 4). Для синтеза кислородсодержащих стиролов **8** использовался 2-винилбензилхлорид **7**, получаемый из *N,N*-диметил-2-винилбензиламина **6** по оптимизированной нами методике [120]. Получение аминостирола **6** описано ниже в разделе 5.1. При взаимодействии алкоголятов натрия и 2-винилбензилхлорида **7** образуются целевые стиролы **8** с хорошими выходами, представленными в таблице 1.

Схема 4.



Стирол с фенильным заместителем при атоме кислорода был получен в иных условиях: исходный 2-винилбензилхлорид **7** взаимодействовал с раствором фенолята натрия в 1,4-диоксане.

Таблица 1. Условия проведения реакций и выходы кислородсодержащих стиролов **8**.

Соединение	R ^I	Условия	Выход 8 , %
8a	Me	MeOH, 65 °C, 3 ч	94
8b	<i>n</i> Bu	<i>n</i> BuOH, 117 °C, 3 ч	92
8c	<i>i</i> Pr	<i>i</i> PrOH, 82 °C, 4 ч	95
8d	<i>t</i> Bu	<i>t</i> BuOH, 82 °C, 4 ч	91
8e	Ph	1,4-диоксан, 101 °C, 5 ч	86

Далее на основе стиролов **8** и комплекса **Ind III** был осуществлён поиск оптимальных условий получения металлоциклов **9** (схема 5). Для лучшего протекания реакции использовалась добавка ионообменной смолы *Amberlyst-15* в протонированной форме, которая позволяла эффективно связывать образующийся в результате реакции пиридин. В качестве модельного соединения был выбран комплекс **9a** с метильным заместителем (наименьшим по стерическому объёму). Было обнаружено, что комплекс **9a** является неустойчивым при выделении, наиболее подходящими условиями для его синтеза оказалось перемешивание при комнатной температуре в абсолютном дихлорметане в течение полутора часов. Но даже в «оптимальных» условиях выход хелата рутения **9a** не превышал 21%.

Схема 5.

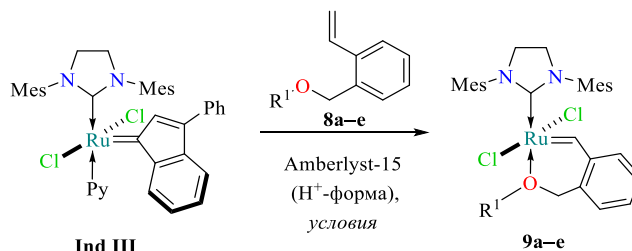


Таблица 2. Оптимизация условий получения катализатора **9a**.

R ^I	Растворитель	Температура, °C	Время, мин	Выход 9a , %
Me	CH ₂ Cl ₂	0	360	12
		25	90	21
		40	90	19
	PhH	0	300	<5
		25	300	15

Отработанная методика была использована далее для получения комплексов **9b–e**. К сожалению, ни один катализатор из ряда **9b–e** выделить не удалось из-за их низкой стабильности. Таким образом, даже незначительное повышение стерической нагрузки при

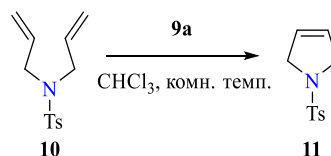
атоме кислорода приводит к драматическому снижению стабильности всего комплекса из-за разрыхления координационной связи кислород-рутений.

Строение комплекса **9a** было подтверждено совокупностью спектральных данных, в том числе, данными двумерной ЯМР спектроскопии. Таким образом установлено, что комплекс **9a**, как и описанные ранее пятичленные кислородсодержащие хелаты [36,37], является *транс*-изомером по расположению атомов хлора относительно атома рутения.

2.2 Изучение каталитической активности кислородсодержащего хелата **9a**.

Для оценки каталитической активности здесь и далее использовалась модельная реакция метатезиса олефинов с образованием цикла (RCM) (общая схема 6). В качестве субстрата был выбран *N,N*-диаллилтозиламид **10** так как, он вступает исключительно в реакцию RCM без образования заметных количеств олиго- и полимерных побочных продуктов. Мониторинг за ходом реакции осуществлялся методом ^1H ЯМР. Для этого в определённый момент времени отбиралась аликвота реакционной смеси, к ней прибавлялся избыток 10%-го раствора этилвинилового эфира в тетрагидрофуране для инактивации катализатора. Затем растворитель и избыток этилвинилового эфира удалялись при пониженном давлении. Соотношение **10/11** в приготовленных таким образом пробах определялось по характеристичным сигналам NCH_2 -групп в спектрах ^1H ЯМР (для **10** δ 3.81 м.д., д, $J = 6.3$ Гц, 4H и для **11** δ 4.12 м.д., с, 4H). Эта методика применялась для оценки каталитических свойств всех полученных шестичленных хелатов, описанных далее.

Схема 6.



На рисунке 1 представлены кинетические кривые превращения **10** в **11** в зависимости от концентрации катализатора **9a**. Показано, что при комнатной температуре комплекс **9a** успешно катализирует превращение **10** в **11** даже в концентрации 0.05 мол.%. В таблице 3 и далее приводятся значения TON (от англ. *TurnOver Number*, отношение количества вещества продукта к количеству вещества катализатора, $\text{TON} = \nu_{\text{продукта}}/\nu_{\text{катализатора}}$) для каждого каталитического опыта. Формальное значение TON облегчает сравнение между собой активность катализаторов, использующихся в различных реакциях.

Рисунок 1. Кинетические кривые реакции RCM превращения **10** (0.8 ммоль, 200 мг) в **11** в присутствии катализатора **9a**. Условия: загрузка катализатора 0.5, 0.1 или 0.05 мол.%, 25 °C, сухой хлороформ (10 мл), время реакции 90 мин. Конверсия рассчитана по результатам ^1H ЯМР (образование побочных продуктов не фиксируется).

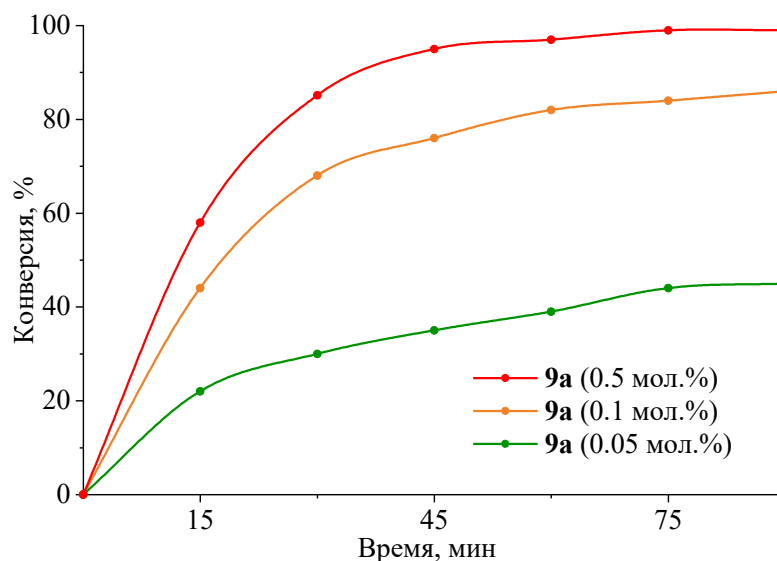


Таблица 3. Результаты каталитических испытаний комплекса **9a** в модельной реакции RCM.

Субстрат	Продукт	Катализатор (мол.%)	Время, мин	Конверсия, %	TON
 10	 11	9a (0.5)	90	>99	200
		9a (0.1)	90	86	860
		9a (0.05)	90	45	900

Таким образом, в этой главе был получен высоко реакционноспособный, но малостабильный, представитель ряда хелатов типа Ховейды-Граббса с шестичленным циклом, содержащим донорно-акцепторную связь кислород-рутения. Было показано, что синтез его *O*-замещённых гомологов, по всей видимости, невозможен. Каталитические свойства комплекса **9a** в других типах реакции метатезиса олефинов описаны в разделе 6 настоящей главы.

3. Синтез и каталитическая активность комплексов рутения, содержащих связь $S \rightarrow Ru$ в хелатном цикле.

3.1 Синтез 2-винилбензилсульфидов и комплексов рутения на их основе.

Синтез серосодержащих прекурсоров бензилиденовых лигандов **12** осуществляли алкилированием 2-винилбензилхлорида **7** по аналогии с получением кислородсодержащих стиролов **8**. При взаимодействии 2-винилбензилхлорида **7** с тиолятами, полученными *in situ* исходя из соответствующих тиолов и гидроксида натрия, получали целевые несимметричные дисульфиды **12a–h** с хорошими выходами [121]. Важно отметить, что последовательность на схеме 7 была оптимизирована и масштабирована для получения за одну загрузку до 100 г стиролов **12a–h**.

Схема 7.

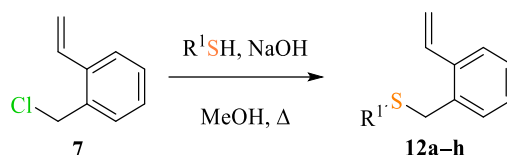
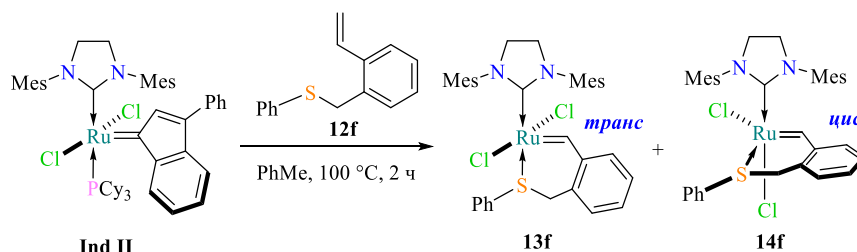


Таблица 4. Заместители и выходы 2-винилбензилсульфидов **12a–h**.

Соединение	R ¹	Выход, %	Соединение	R ¹	Выход, %
12a	<i>n</i> Bu	89	12e	4-MeOC ₆ H ₄	81
12b	<i>i</i> Bu	92	12f	Ph	97
12c	<i>i</i> Pr	90	12g	4-NO ₂ C ₆ H ₄	93
12d	<i>t</i> Bu	99	12h	Naphth-2-yl	99

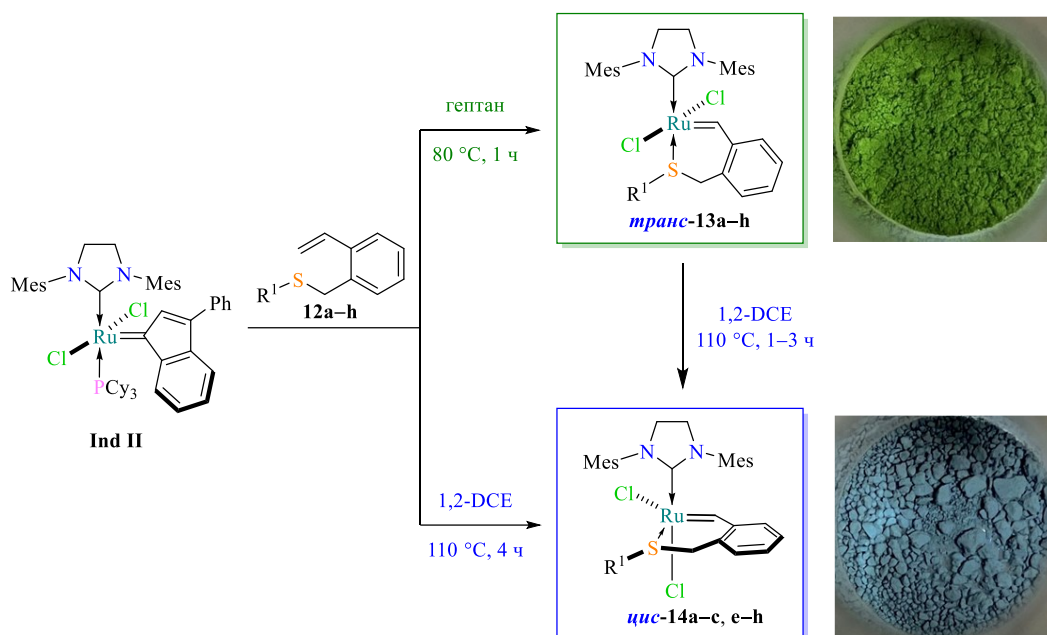
Синтез *S*-хелатных комплексов рутения осуществляли в различных условиях (варьировали температуру реакции и растворители). Было обнаружено, что в толуоле при 100 °С взаимодействие комплекса **Ind II** с наиболее доступным стирилом **12f** (R¹ = Ph) приводит к образованию смеси пространственных изомеров **13f** и **14f** в соотношении 73/27 (схема 8). Так как было показано, что серосодержащие хелаты **13** и **14** могут эффективно образовываться исходя из комплекса **Ind II**, было решено не использовать более реакционноспособный, но более дорогостоящий комплекс **Ind III**.

Схема 8.



В связи этим были предприняты попытки разработать стереоселективную стратегию получения индивидуальных изомеров **13** и **14**. В предварительных опытах менее термодинамически стабильный *транс*-продукт **13c** (R¹ = *i*Pr) был успешно синтезирован в гептане при более низкой температуре и при меньшем времени нагревания (80 °С, 1 ч). Наилучшие выходы *цис*-изомера **14c** были достигнуты в 1,2-дихлорэтане (DCE) при нагревании до 110 °С в течение 3–4 ч (схема 9). В аналогичных условиях были получены все целевые комплексы **13a–h** и **14a–c**, **14e–h**, за исключением *трет*-бутилзамещенного *цис*-хелата **14d**, что, очевидно, связано со высоким стерическим объёмом алкильного заместителя при атоме серы.

Схема 9.



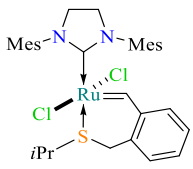
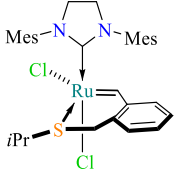
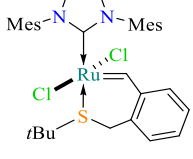
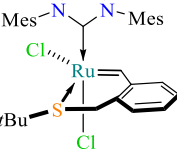
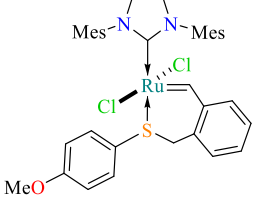
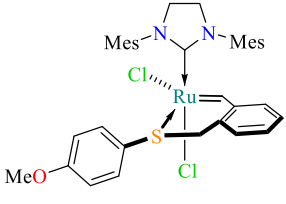
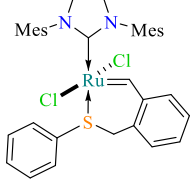
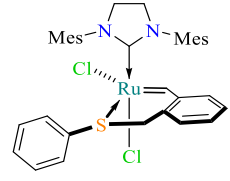
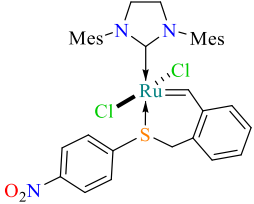
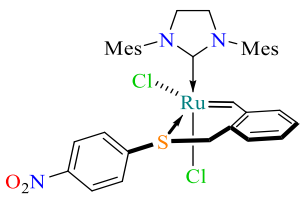
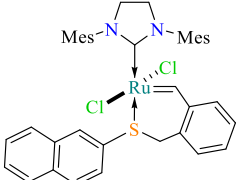
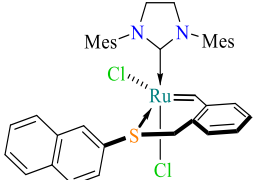
В кристаллическом состоянии *транс*-комплексы **13** представляют собой вещества изумрудно-зелёного цвета, а *цис*-изомеры **14** – голубовато-бирюзового. На схеме 9 представлены фотографии внешнего вида хелатов **13a** и **14a** ($R^1 = n\text{Bu}$).

Полученные катализаторы оказались устойчивы к компонентам воздуха, могут храниться при комнатной температуре не менее трёх лет без видимых признаков разложения. Кроме того, растворы комплексов **13** и **14** устойчивы на воздухе в наиболее широко используемых в лабораторной практике растворителях (гептан, бензол, толуол, дихлорметан, 1,2-дихлорэтан, хлороформ, этилацетат).

Отметим, что природа заместителей R^1 при атоме серы была выбрана так, чтобы обеспечить максимальное разнообразие как их стерических объёмов, так и электронных эффектов (таблица 5).

Таблица 5. Структурные формулы и выходы рутениевых комплексов **13** и **14**.

№	13 (транс-)	Выход, %	14 (цис-)	Выход, %
a		67		89
b		70		81

c		92		64
d		81		-
e		85		87
f		89		94
g		72		79
h		72		94

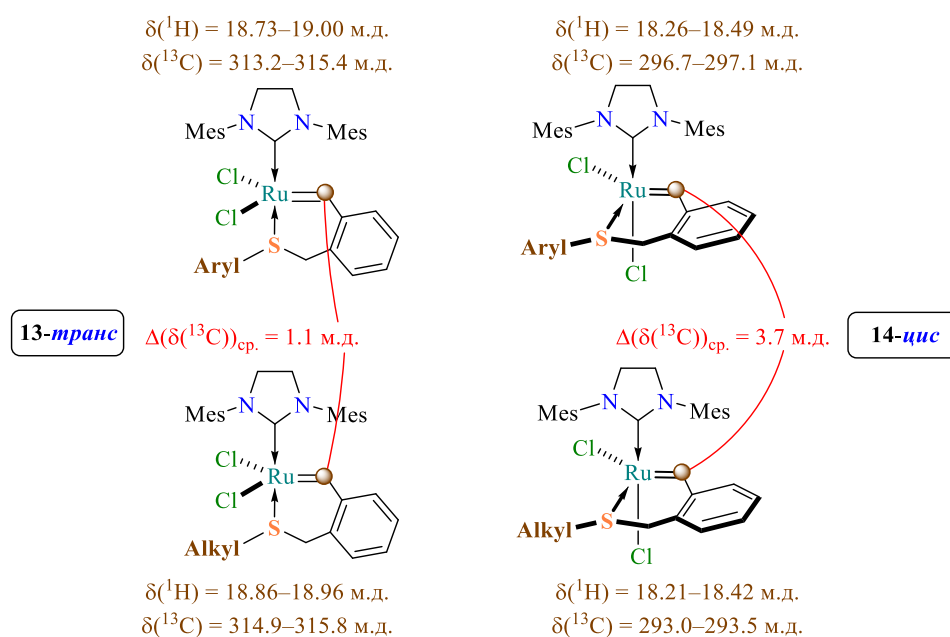
Показано, что во всех случаях превращение продуктов кинетического контроля **13** в продукты термодинамического контроля **14** протекает с количественными выходами при непродолжительном нагревании в 1,2-дихлорэтано (схема 9). Учитывая, что 1,2-дихлорэтан имеет температуру кипения 83.5 °С, все эксперименты по изомеризации и синтезу комплексов **14** проводили в герметично закрытых колбах Шленка при 100–110 °С.

Комплексы **13** и **14** были исследованы методами ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C , а также методами COSY, NOESY, HSQC и HMBC. Это позволило провести попарное сравнение физико-химических свойства *цис* и *транс*-комплексов.

В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C комплексов **13** и **14** наиболее характеристичными являются сигналы карбенового фрагмента $\text{Ru}=\text{CH}$ в дальней слабopольной области, что типично для рутениевых катализаторов типа Ховейды-Грabbса (δ 18.0–19.5 м.д. в спектрах ^1H ЯМР, δ 280–320 м.д. в спектрах ^{13}C ЯМР). Распределение химических сдвигов в рядах комплексов **13** и **14**

лежит в узком диапазоне как для протонных, так и для углеродных спектров, но заметно различается для *транс* и *цис*-изомеров (рис. 2). Так, для *транс*-изомеров **13** диапазон химических сдвигов составляет δ 18.73–19.00 м.д. (^1H ЯМР) и 313.2–315.8 м.д. (^{13}C ЯМР), а для *цис*-изомеров **14** он варьируется в пределах δ 18.21–18.49 м.д. (^1H ЯМР) и 293.0–297.1 м.д. (^{13}C ЯМР). При этом значения химических сдвигов (особенно в углеродных ЯМР спектрах) мало зависят от растворителя (использовались дейтерохлороформ, дидейтеродихлорметан – *DCM-d*₂, 1,1,2,2-тетрахлор-1,2-дидейтероэтан – *TCE-d*₂).

Рисунок 2. Различие химических сдвигов в спектрах ^1H и ^{13}C ЯМР фрагмента $\text{Ru}=\text{CH}$ в зависимости от влияния заместителей при атоме серы в комплексах **13** и **14** (*DCM-d*₂, *CDCl*₃, *TCE-d*₂, 300.1 МГц).



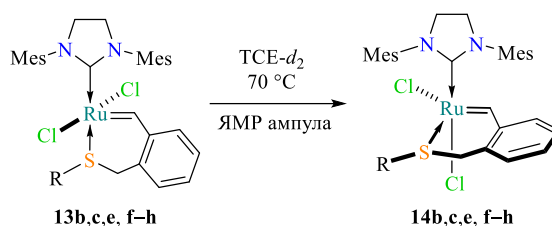
Наиболее вероятное объяснение значительной разницы в химических сдвигах в спектрах ^1H и ^{13}C ЯМР между *цис*-**14** и *транс*-**13** формами заключается в различном расположении фрагмента $\text{Ru}=\text{CH}$ относительно ближайшего заместителя N-Mes. Это приводит к различному магнитному экранированию фрагмента $\text{Ru}=\text{CH}$ ароматической π -системой мезитильного заместителя и, как следствие, к существенному различию значений химических сдвигов. Важно отметить, что химический сдвиг не сильно зависит от заместителей при атоме серы, что позволяет легко и однозначно различать *цис* и *транс*-изомеры, используя положение химического сдвига метиновой группы $\text{Ru}=\text{CH}$ в спектрах ^1H и ^{13}C ЯМР.

3.2 Исследование *транс/цис*-изомеризации серосодержащих комплексов **13** и **14**.

Осуществив стереоселективный синтез обоих изомеров серосодержащих хелатов **13** и **14**, было проведено исследование их изомеризации методом динамического ЯМР.

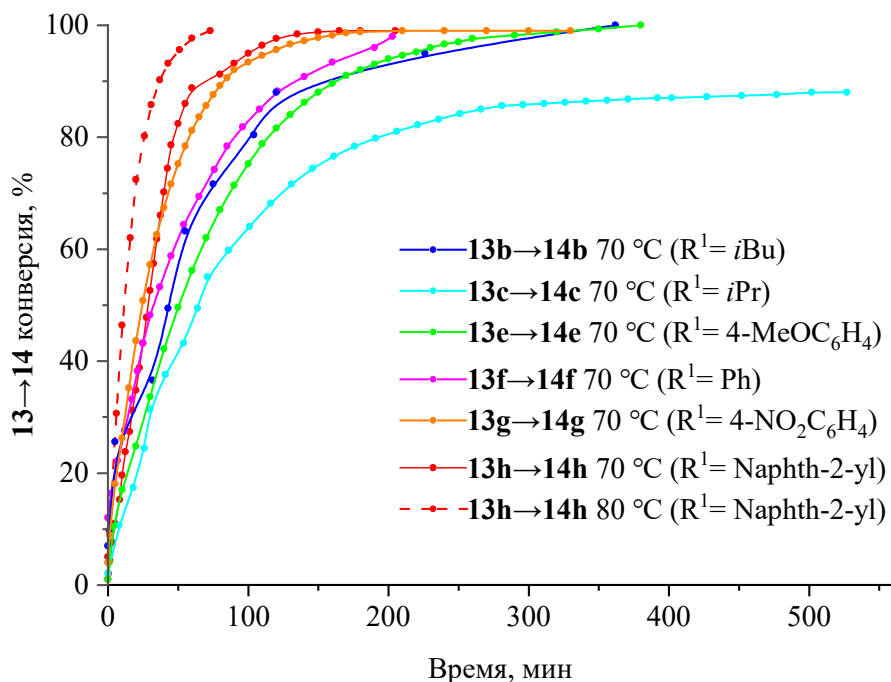
Условия, скорость и кинетика изомеризации **13**→**14** были изучены для арил- и алкилзамещенных комплексов **13b**, **13c**, **13d**, **13e**, **13f** и **13h** (схема 10). Для регистрации спектров в качестве растворителя использовался коммерчески доступный дейтерированный *сим*-тетрахлорэтилен (TCE-*d*₂, т. кип. 146 °C) (рис. 3). Согласно данным ¹H ЯМР, процесс изомеризации в растворе начинается при комнатной температуре, однако протекает медленно. При нагревании скорость перехода **13** в **14** увеличивается. После ряда экспериментов, была выявлена оптимальная температура для проведения анализа методом динамического ЯМР, составляющая +70 °C.

Схема 10.



Полученные кинетические данные (см. рис. 3), учитывая невозможность синтеза *цис*-изомера *трет*-бутилзамещенного комплекса **13d**, позволяют сделать следующие выводы: а) хелаты с алкильными заместителями при атоме серы (**13b**, R¹ = *i*Bu и **13c**, R¹ = *i*Pr) претерпевают изомеризацию с наименьшей скоростью; б) наибольшая скорость изомеризации присуща хелатам с объёмным нафтильным (**13h**→**14h**) и электроноакцепторным 4-нитрофенильным (**13g**→**14g**) заместителями. Различие в скоростях изомеризации обусловлено совокупностью влияний стерического объёма заместителей при атоме серы и электронных эффектов функциональных групп в комплексах **13e,g** и **14e,g** (наличие электроноакцепторных групп приводит к разрыхлению и ослаблению координационной связи S→Ru).

Рисунок 3. Кинетика изомеризации комплексов **13** в **14** по данным исследования методом динамического ¹H ЯМР (70 °C, TCE-*d*₂, 300.1 МГц).



Высокая устойчивость *цис*-комплексов **14** обусловлена более эффективным перекрыванием электронных орбиталей атомов серы и рутения при экваториальной ориентации связи *S*-Ru в хелате, что было показано ранее в работах [58,79], в том числе и расчётными методами.

3.3 Рентгеноструктурный анализ серосодержащих хелатов рутения.

Десять соединений из групп **13** и **14** были проанализированы методом РСА. Кристаллизацию *цис*-катализаторов **14a**, **14b** и **14d–h** проводили медленным выпариванием хлороформ-гептановых растворов при комнатной температуре, а получение монокристаллов менее стабильных *транс*-изомеров (**13d,e,g,h**) оказалось возможно в диапазоне температур от -15 до -20 °C с одновременным медленным (2–4 недели) испарением смеси растворителей дихлорметан - гексан.

Основные структурные параметры комплексов **13** и **14** представлены в таблице 6. Эти данные позволили провести корреляцию между природой заместителя R^1 и каталитическими свойствами металлокомплексов. Для сравнения в таблице 6 приведены данные для пятичленных комплексов **15** и **16** (рис. 4), полученных ранее [58]. Анализ таблицы 6 позволяет сделать вывод, что длины связей $Ru=C$ (~ 1.83 Å) и $Ru-C2$ (~ 2.0 Å) во всех комплексах рутения различаются незначительно. В ряде *транс*-хелатов **13** длина связи $S \rightarrow Ru$, наиболее важной с точки зрения наличия каталитических свойств, незначительно увеличивается с 2.39 (**11h**, $R^1 = Naphth-2-yl$) до 2.41 Å (**11e,g**, $R^1 = 4-MeOC_6H_4$, $4-NO_2C_6H_4$). Для *цис*-комплексов **14** связь $S \rightarrow Ru$ короче и практически постоянна для всех соединений (2.23–2.33 Å). Отметим также,

что приведённые в таблице 6 значения длин связей и углов фрагмента Cl-Ru-Cl в хелатах **13** и **14** сопоставимы с ранее опубликованными значениями для пятичленных рутенациклов **15** и **16**. Что позволяет говорить о близости их химических свойств, в том числе и в реакциях метатезиса алкенов.

Рисунок 4. Описанные ранее пятичленные *S*-хелаты рутения типа Ховейды-Граббса.

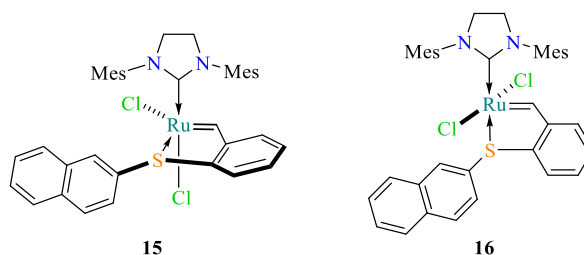
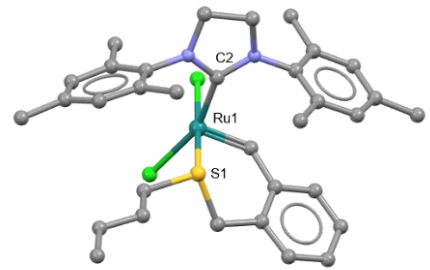
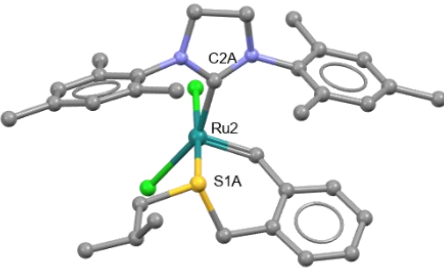
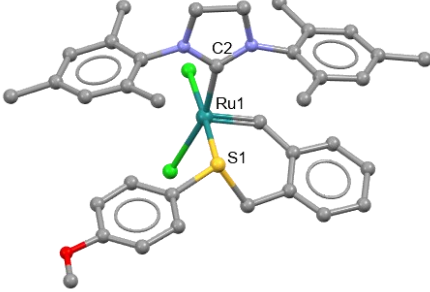
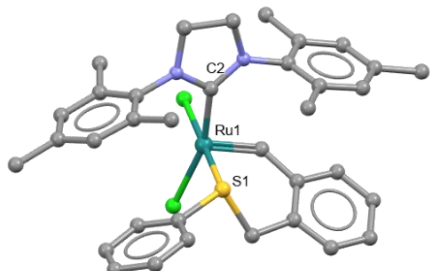
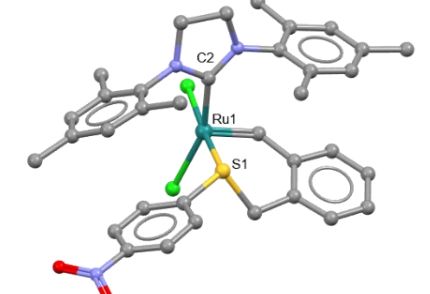
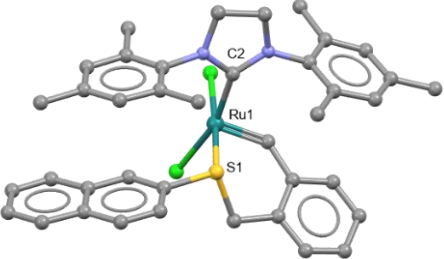
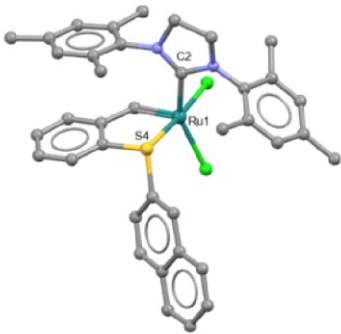
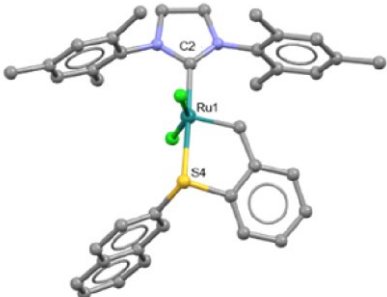


Таблица 6. Избранная кристаллографическая информация для комплексов **13**, **14**, **15** и **16**.

№	Структура	Длины связей, Å			Угол, ° Cl-Ru-Cl
		S→Ru	Ru=C	Ru-C2	
13d		2.406	1.833	2.056	167.75
13e		2.409	1.834	2.055	163.52
13g		2.408	1.838	2.061	164.50
13h		2.389	1.857	2.063	162.55

14a		2.311	1.831	2.019	89.48
14b		2.324 2.329	1.832 1.841	2.018 2.023	88.13 89.41
14e		2.319 2.232	1.847 1.826	2.058 2.033	86.77 86.62
14f		2.309	1.835	2.036	86.77
14g		2.305	1.836	2.021	89.18
14h		2.312	1.818	2.055	87.31

15		2.343	1.833	2.021	88.80
16		2.475	1.841	2.035	159.03

В качестве примера, отдельно рассмотрим геометрические параметры одного из наиболее активных в реакциях метатезиса олефинов (будет показано ниже) *цис*-комплексов рутения **14h**, в сравнении с его *транс*-аналогом **13h**. В комплексе **14h** атомы хлора находятся в *цис*-положении ($\angle \text{Cl-Ru-Cl}$ равен 87.31°), а в *транс*-изомере **13h** угол Cl-Ru-Cl равен 162.55° . В *транс*-**13h** по сравнению с *цис*-**14h** наблюдается удлинение связи $S \rightarrow \text{Ru}$, но длина связи $S \rightarrow \text{Ru}$ в *транс*-изомере **13h** является наиболее короткой по сравнению со всеми остальными *транс*-изомерами (см. таблицу 6). Нафтильный и 2,4,6-триметилфенильный фрагменты в комплексе *цис*-**14h** практически параллельны, угол между плоскостями составляет 1.95° , а в *транс*-**13h** этот угол равен 57.13° . Таким образом, создаются предпосылки для возникновения π, π -взаимодействия между сближенными в пространстве параллельными ароматическими фрагментами в *цис*-изомере **14h**. Аналогичные структурные особенности отмечены нами и для ряда других *цис*-комплексов **14** (см. рис. 5 и табл. 7).

Рисунок 5. Вероятные внутримолекулярные π, π -стекинговые взаимодействия в *цис*-изомерах **14g** (слева) и **14h** (справа).

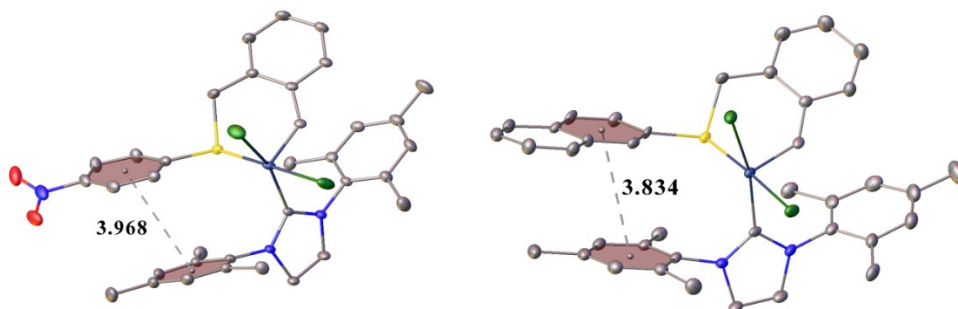


Таблица 7. Межплоскостные расстояния между ароматическим заместителем R^1 и одним из мезитиленовых фрагментов в *цис*-комплексах **14e,f,g,h**. В таблице приводятся выходы реакции метатезиса с образованием цикла (превращения **10** в **11**) (см. таблицу 8 ниже).

Цис-комплекс (R^1)	14e (4-MeOC₆H₄)	14f (Ph)	14g (4-NO₂C₆H₄)	14h (Нафт-2-ил)
Расстояние (Å) Центр Mes – центр R^1	4.830, 4.835	4.197	3.968	3.834
Угол (°) плоскость Mes / плоскость R^1	12.076, 18.739	0.694	9.659	1.610
Смещение (Å) центр Mes – центр R^1	3.443, 4.276	2.579	2.447	1.829
RCM, конверсия, %	83	92	95	97

Как упоминалось выше, в двух *цис*-изомерах, **14g** и **14h**, вероятно, присутствует внутримолекулярное π,π -стекинг-взаимодействие. Наиболее сильное сближение ароматических фрагментов наблюдается для комплекса **14h**, что приводит к уменьшению расстояния между плоскостями взаимодействующих ароматических ядер до 3.83 Å (рис. 5, справа). В 4-нитрофенилзамещенном изомере **14g** также наблюдается внутримолекулярное π -стекинг-взаимодействие между фенильными кольцами (рис. 5, справа), тогда как в **14d**, **14e** и **14j** эти взаимодействия отсутствуют.

Анализ данных таблицы 7 позволяет сделать вывод, что чем выше вероятность внутримолекулярного π -стекинга и чем короче межплоскостное расстояние между взаимодействующими арильными фрагментами, тем выше активность соответствующего *цис*-комплекса **14** в реакциях метатезиса с образованием цикла (см. раздел 3.4). Вполне вероятно, что обсуждавшиеся ранее внутримолекулярные π -стекинг взаимодействия могут оказывать стабилизирующее действие на устойчивость этого типа катализаторов в растворах, либо стабилизировать переходное состояние реакции метатезиса олефинов. Однако этот предварительный вывод нуждается в более глубоком изучении. В настоящее время трудно определить, имеет ли место внутримолекулярный π -стекинг в растворах, особенно в полярных растворителях. Достоверно экспериментально показано, что катализаторы с *S*-арильными заместителями обладают более высокой стабильностью в растворах, а также легче выделяются из реакционных смесей.

3.4 Оценка каталитических свойств серосодержащих комплексов рутения.

В этом разделе сравниваются каталитические свойства *транс*-**13** и *цис*-хелатов **14**, содержащих серу в качестве донирующего рутений атома. В качестве модельной, как и ранее, была выбрана реакция RCM *N,N*-диаллилтозиламида **10** с добавлением 0.5 мол.% катализатора (таблица 8). Мониторинг протекания реакции осуществлялся методом ^1H ЯМР, в качестве растворителей использовались сухой хлороформ или толуол, реакции проводились при

комнатной температуре, либо при температуре кипения толуола (111 °С), аликвоты отбирались каждые 2, 15 или 30 мин (детальная методика приведена в разделе 2.2).

Исследования превращения **10** в **11** показали ожидаемую тенденцию в изменении каталитических свойств *транс*-комплексов **13a–h**. *S*-Алкилзамещённые *транс*-катализаторы **13a–d** демонстрировали рост активности от низкой до умеренной с увеличением стерического объёма заместителя R¹ при атоме серы, тогда как катализатор **13a** с *n*-бутильным заместителем имел наименьшую реакционную способность из всех *транс*-комплексов **13**, а комплекс **13d** с *трет*-бутильной группой при атоме серы проявил наибольшую эффективность – конверсия диена **10** составила 72%. Среди арилзамещённых комплексов **13e–h** наиболее эффективными являются катализаторы со стерически объёмным 2-нафтильным и электроноакцепторным 4-нитрофенильным заместителями (**13h** и **13g**). Эти данные хорошо коррелируют с геометрическими параметрами рутениевых комплексов, приведёнными в таблице 6.

Графическое изображение результатов кинетических экспериментов представлено на рисунке 6.

Рисунок 6. Кинетические кривые реакции RCM превращения **10** (0.8 ммоль, 200 мг) в **11** в присутствии *транс*-катализаторов **13a–h**. Условия: загрузка катализатора 0.5 мол. % (0.004 ммоль), 25 °С, сухой CHCl₃ (20 мл), время реакции 90 мин. Конверсия рассчитана по результатам ¹H ЯМР, образование побочных продуктов не наблюдается.

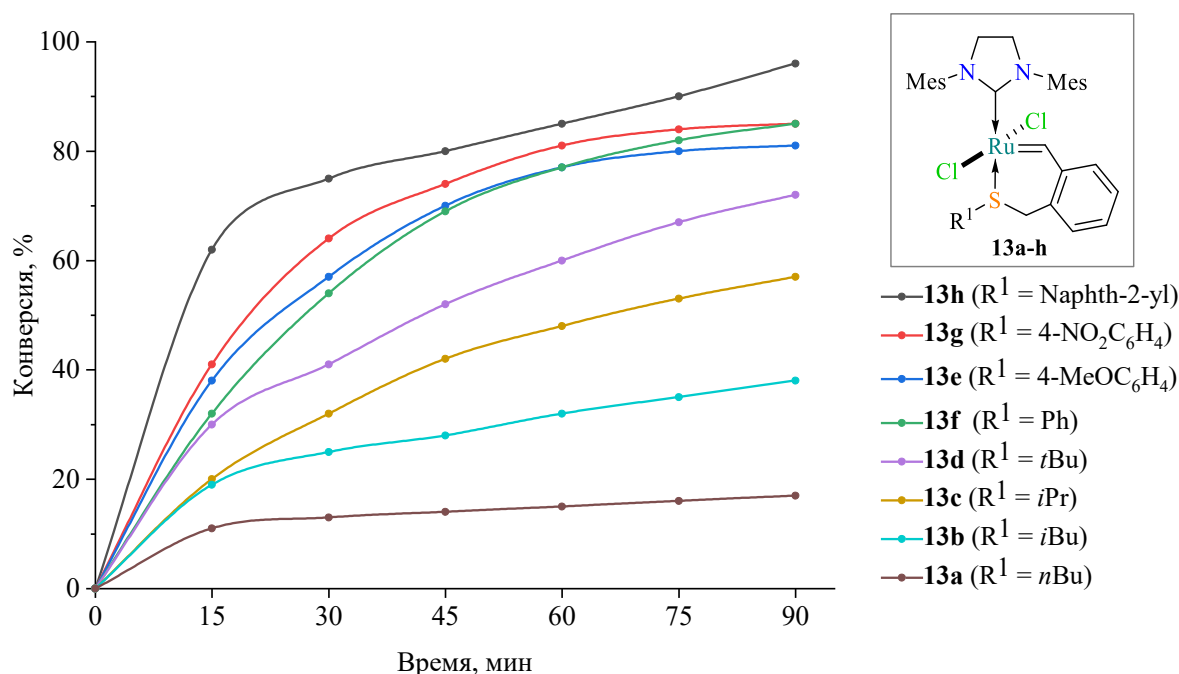
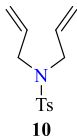
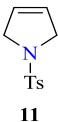


Таблица 8. Результаты каталитических испытаний комплексов **13** в модельной реакции RCM.

Субстрат	Продукт	Катализатор	Время, мин	Конверсия, %	TON
		13a	90	17	34

 10	 11	13b	90	38	76
		13c	90	57	114
		13d	90	72	144
		13e	90	81	162
		13f	90	85	170
		13g	90	85	170
		13h	90	96	192

Как следует из рисунка 6, *транс*-комплексы **13a–h** проявляют как более высокую скорость превращения субстрата **10** в продукт **11**, так и более короткое время инициирования. Катализаторы с алкильными заместителями **13a–d** показали умеренную активность в реакции с образованием цикла, а наиболее активными оказались соединения **13e–h** с арильными заместителями.

В то же время *цис*-катализаторы **14** были инертны при комнатной температуре, что согласуется с данными о поведении их пятичленных аналогов в той же реакции [25]. Первые эксперименты проводились в кипящем хлороформе (т. кип. 61 °C) или 1,2-дихлорэтано (т. кип. 83 °C), но эти попытки не увенчались успехом. Термическая активация латентных катализаторов **14** оказалась возможной только в кипящем толуоле (111 °C) (рис. 7). В дальнейших экспериментах изучалась каталитическая активность наиболее перспективных производных рутения **14c, 14e–h**.

Рисунок 7. Кинетические кривые реакции RCM превращения **10** (0.8 ммоль, 200 мг) в **11** в присутствии *цис*-катализаторов **14c, 14e–h**. Условия: загрузка катализатора 0.5 мол.% (0.004 ммоль), 111 °C, сухой PhMe (20 мл), время реакции 30 мин. Конверсия рассчитана по результатам ¹H ЯМР. Образование побочных продуктов не наблюдается.

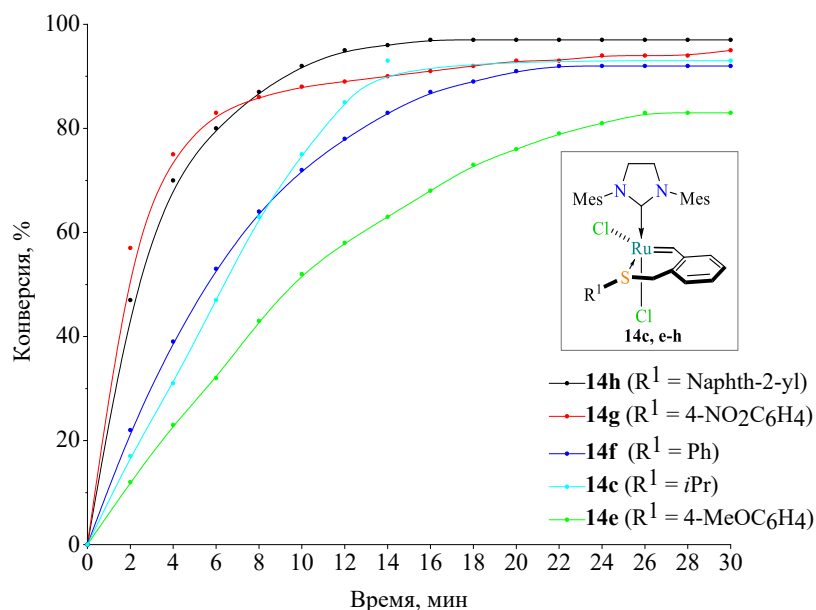
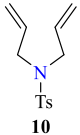
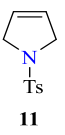


Таблица 9. Результаты каталитических испытаний комплексов **14c, 14e–h** в модельной реакции RCM.

Субстрат	Продукт	Катализатор	Время, мин	Конверсия, %	TON
----------	---------	-------------	------------	--------------	-----

 10	 11	14c	30	93	186
		14e	30	83	166
		14f	30	92	184
		14g	30	95	190
		14h	30	97	194

Для исследования эффективности *цис*-катализаторов были выбраны арилзамещённые комплексы **14e–h**, а также хелат рутения **14c** с изопропильным заместителем при атоме серы. Установлено, что комплекс **14c** ($R^1 = iPr$) по эффективности и скорости инициирования сравним с арильными катализаторами **14e–h**, что свидетельствует о том, что существенный стерический объем изопропильной группы способствует ослаблению координационной связи сера–рутений и приводит к эффективной активации алкилзамещённого хелата **14c**.

Следующим этапом стало исследование возможности активации полученных катализаторов **14** под действием ультрафиолетового (УФ) облучения. Результаты УФ-спектроскопии всех *цис*-катализаторов **14** показали максимальное поглощение в области длин волн 360–370 нм. *N,N*-Диаллилтозиламид **10** снова был выбран в качестве модельного соединения для реакции RCM (схема 13), а реакционная установка включала в себя ультрафиолетовую лампу мощностью 9 Вт с длиной волны 365 ± 10 нм и колбу Рургех®, снабжённую магнитной мешалкой (600 об/мин).

Рисунок 8. Кинетические кривые реакции RCM превращения **10** (0.8 ммоль, 200 мг) в **11** в присутствии *цис*-катализаторов **14e–h** под действием УФ-излучения с длиной волны 365 нм. Условия: загрузка катализатора 0.5 мол.% (0.004 ммоль), сухой $CHCl_3$ (20 мл), 25 °C, время реакции 180 мин. Конверсия рассчитана по результатам 1H ЯМР, образования побочных продуктов не наблюдается.

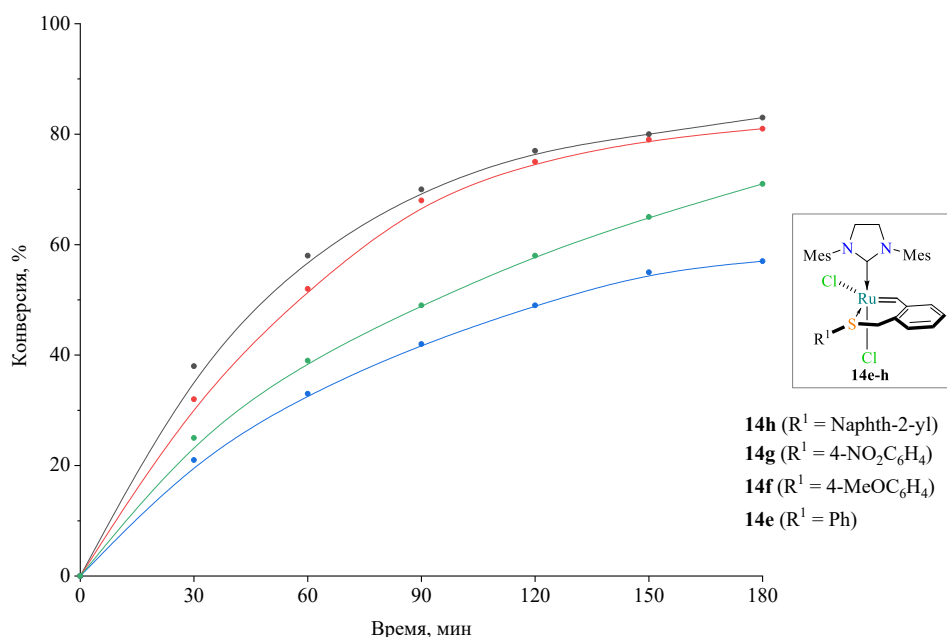
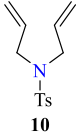
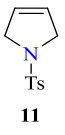


Таблица 10. Результаты каталитических испытаний комплексов **14e–h** в модельной реакции RCM.

Субстрат	Продукт	Катализатор	Время, мин	Конверсия, %	TON
 10	 11	14e	30	57	114
		14f	30	71	142
		14g	30	81	162
		14h	30	83	166

Результаты кинетических исследований подтвердили возможность УФ-активации всех *цис*-катализаторов **14e–h** (рис. 8); тем не менее, термоактивация является более эффективной. Наблюдаемая тенденция в изменении каталитических свойств производных рутения под действием ультрафиолета аналогична таковой для термической активации комплексов **14e–h** (сравните рис. 7 и 8), за исключением того, что не было обнаружено разницы в скоростях инициирования между катализаторами **14g** ($R^1 = \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$) и **14h** ($R^1 = \text{Naphth-2-yl}$).

Таким образом, в этом разделе были разработаны эффективные методы получения как прекурсоров бензилиденовых лигандов, так и целевых серосодержащих комплексов типа Ховейды-Граббса с шестичленным хелатным циклом. Интересной особенностью полученных комплексов с шестичленным *S*-хелатным циклом является возможность их существования в виде двух пространственных изомеров: *транс*-изомеров с апикальным положением координационной связи $S \rightarrow Ru$ и *цис*-изомеров с экваториальным расположением связи $S \rightarrow Ru$. В зависимости от условий синтеза (температура и растворитель) оба изомерных комплекса могут быть получены стереоселективно с хорошими выходами. *Транс*-хелаты **13** являются продуктами кинетического контроля – образуются в более мягких условиях. *Транс*-изомеры **13** при продолжительном нагревании в 1,2-дихлорэтаноле изомеризуются в *цис*-хелаты **14** – продукты термодинамического контроля. Наиболее реакционноспособными являются *транс*-комплексы **13**; *цис*-комплексы **14** в свою очередь проявили каталитическую активность только при кипячении в толуоле. Полученные результаты каталитических экспериментов согласуются с ранее опубликованными для пятичленных серосодержащих аналогов [25].

Оценка каталитической активности наиболее активных серосодержащих рутениевых комплексов **13h** и **14h** в других типах модельных реакций метатезиса олефинов представлена в разделе 6 данной главы.

4. Селеносодержащие хелаты рутения.

4.1 Синтез 2-винилбензилселенидов и комплексов рутения на их основе.

Синтез селеносодержащих стиролов **17** представлял собой нетривиальную задачу в связи с отсутствием коммерчески доступных реагентов для генерации *Se*-нуклеофила, а также высокой токсичностью органических производных селена [47,122]. В этой связи был предложен удобный одnoreакторный подход, в котором используется алкилирование селеносодержащего нуклеофила, получаемого *in situ* исходя из реактива Гриньяра и

элементарного селена. Такой метод позволяет проводить реакции нарабатывая до 15 г целевых стиролов **17a–f** за одну операцию.

Схема 11.

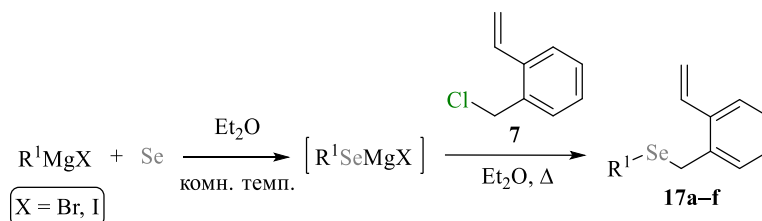
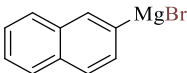
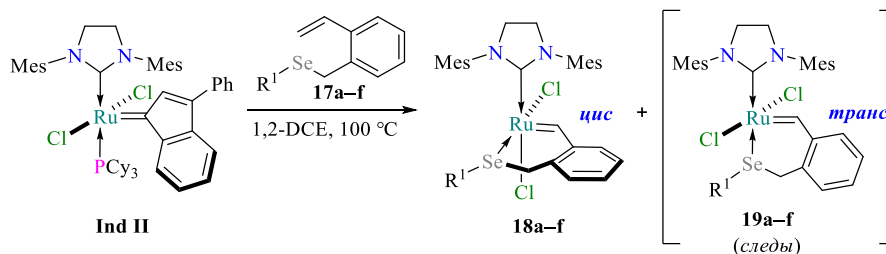


Таблица 11. Выходы и заместители R^1 2-винилбензилселенидов **17a–f**.

Продукт	R^1MgX	Выход, %
17a	MeMgI	88
17b	<i>n</i> BuMgBr	85
17c	<i>i</i> PrMgI	82
17d	<i>t</i> BuMgBr	75
17e	PhMgBr	90
17f		87

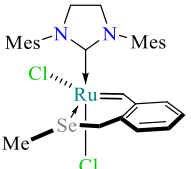
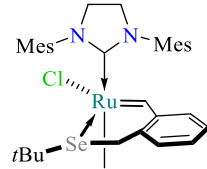
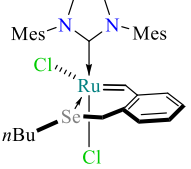
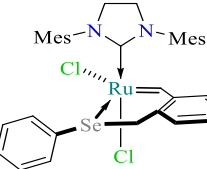
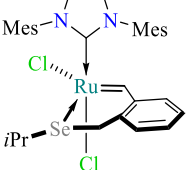
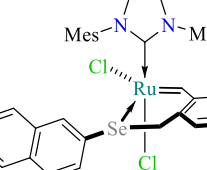
Для получения *цис* и *транс* селеносодержащих хелатов рутения **18** предполагалось использовать методику, подобранную ранее для синтеза их серосодержащих изостеров **13** и **14** (см. схему 9). Однако, вне зависимости от условий проведения синтеза единственными выделенными продуктами были *цис*-изомеры **18a–f** (схема 12).

Схема 12.



Как и в случае с серосодержащими хелатами **14**, комплекс **18d** с *трет*-бутильным заместителем при атоме селена стал исключением. По стерическим причинам основным продуктом реакции является *транс*-изомер **19d** (по данным ^1H ЯМР реакционных смесей), выделить который не представляется возможным из-за его низкой стабильности. Таким образом, были получены пять *цис*-хелатов **18a–c**, **18e** и **18f**, содержащих координационную связь селен-рутения в шестичленном цикле, и представляющие собой стабильные в атмосфере воздуха порошки темно-зелёного или серо-зелёного цвета. Также методом ^1H ЯМР была показана стабильность комплексов **18** в растворах хлороформа, дихлорметана, толуола как минимум в течение месяца в отсутствие инертной атмосферы.

Таблица 12. Структурные формулы и выходы целевых селеносодержащих комплексов **18a–f**.

	Формула <i>цис</i> -комплекса	Выход, %		Формула <i>цис</i> -комплекса	Выход, %
18a		81	18d		следы
18b		83	18e		89
18c		79	18f		92

Все полученные хелаты рутения **18** охарактеризованы методом ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C (CD_2Cl_2 , -15°C). Показано, что химический сдвиг характеристического фрагмента $\text{Ru}=\text{CH}$ в протонных спектрах комплексов **18** лежит в диапазоне δ 18.24–18.44 м.д., а в углеродных – в диапазоне δ 291.8–295.8 м.д., что коррелирует с данными, полученными для *цис*-серосодержащих комплексов **14**.

4.2 Рентгеноструктурный анализ селеносодержащих хелатов рутения.

Два катализатора **18b** и **18e** были исследованы методом РСА. Их кристаллизацию проводили медленным выпариванием хлороформ-гептановых растворов в диапазоне температур от -15°C до -20°C . Основные структурные параметры комплексов представлены в таблице 13. Для сравнения приведены данные для полученного ранее пятичленного рутенацкла **20** (рис. 9) [72,73]. Представленные в таблице 13 сведения позволяют констатировать, что длины связей и углы Cl-Ru-Cl для шестичленных хелатов **18b** и **18e** и для пятичленного хелата **20** отличаются незначительно.

Рисунок 9. Описанный ранее селеносодержащий комплекс типа Ховейды-Граббса [72,73].

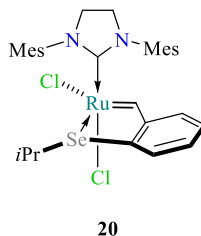
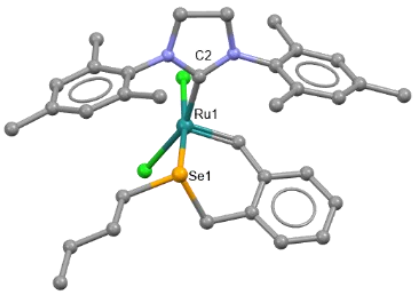
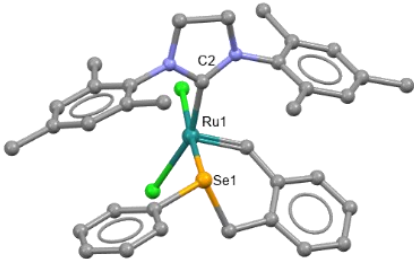
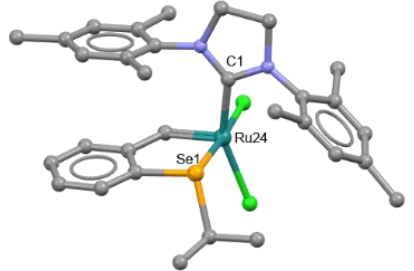


Таблица 13. Избранная кристаллографическая информация для катализаторов **18b**, **18e** и **20**.

№	Структура	Длины связей, Å			Угол, °
		Se→Ru	Ru=C	Ru-C2	
					Cl-Ru-Cl

18b		2.432	1.838	2.014	86.36
18e		2.427	1.837	2.017	89.02
20		2.448	1.825	2.022	87.12

Оба комплекса **18b** и **18e** являются *цис*-изомерами – углы Cl-Ru-Cl составляют 86.36° и 89.02° соответственно. Как и в случае с серосодержащим изостером **14f**, хелат **18e**, предположительно, способен к внутримолекулярному π, π -стекингу между мезитильным и фенильным фрагментами: расстояние между их плоскостями составляет 4.48 Å, а угол – 7.17°. В сравнении с вышеописанным серосодержащим хелатом **14f** длина координационной связи гетероатом-рутений в случае селеносодержащего хелата увеличивается, а межплоскостное расстояние Mes-R¹ уменьшается. Внутримолекулярное π, π -стекинговое взаимодействие, как было показано в предыдущем разделе, обуславливает повышенную стабильность комплекса **18e** в растворах хлороформа и дихлорметана (рис. 10). Его деградация не наблюдается при выдерживании при комнатной температуре в отсутствие инертной атмосферы в течение месяца (данные ¹H ЯМР).

Рисунок 10. Предположительное внутримолекулярное π, π -стекинговое взаимодействие в комплексе **18e**.

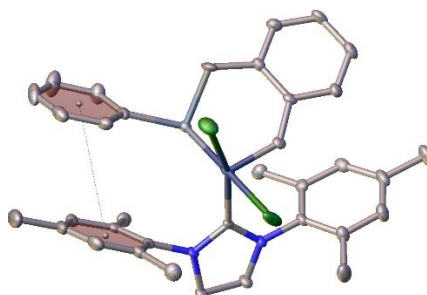


Таблица 14. Межплоскостное расстояние между ароматическим заместителем R^1 и мезитиленовым фрагментом в комплексе **18e**.

Цис-комплекс	18e
Расстояние (Å) центр Mes – центр R^1	4.48
Угол (°) плоскость Mes / плоскость R^1	7.17

4.3 Оценка каталитических свойств селеносодержащих комплексов рутения.

Для изучения каталитических свойств селеновых комплексов **18a–c**, **18e** и **18f** применялась ранее описанная модельная реакция метатезиса с образованием цикла (рис. 11, таблица 15). По аналогии с серосодержащими хелатами **14** комплексы **18a–c**, **18e** и **18f** не проявляли каталитических свойств при комнатной температуре, а также при кипячении в хлороформе и 1,2-дихлорэтано. Тем не менее, в среде кипящего толуола удалось достичь полной конверсии исходного диена **10** за 6–12 мин в присутствии 0.5 мол.% катализатора.

Наибольшую эффективность имеет комплекс **18f** с 2-нафтильным заместителем при атоме селена, наименьшую – хелат **18a** с Se-метильным заместителем. Следует отметить, что все полученные комплексы **18** стабильны в кипящем толуоле, что расширяет диапазон их возможного применения как в тонком органическом синтезе, так и в промышленности.

Рисунок 11. Кинетические кривые реакции RCM превращения **10** (0.8 ммоль, 200 мг) в **11** в присутствии цис-катализаторов **18a–c**, **18e** и **18f**. Условия: загрузка катализатора 0.5 мол.% (0.004 ммоль), 111 °C, сухой толуол (20 мл), время реакции 15 мин. Конверсия рассчитана по результатам ^1H ЯМР. Образование побочных продуктов не наблюдается.

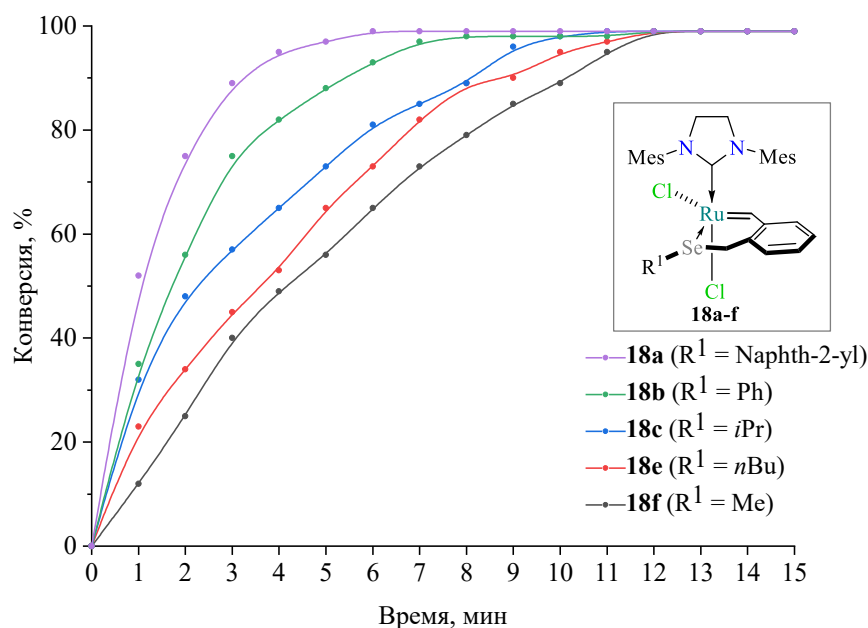
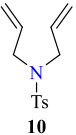
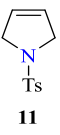


Таблица 15. Результаты каталитических испытаний комплексов **18a–c**, **18e** и **18f** в модельной реакции RCM при кипячении в толуоле.

Субстрат	Продукт	Катализатор	Время, мин	Конверсия, %	TON
----------	---------	-------------	------------	--------------	-----

 10	 11	18a	10	89	178
		18b	10	95	190
		18c	10	98	196
		18e	10	98	196
		18f	10	99	198

Помимо термоактивации для проведения катализа с помощью рутенациклов **18** может использоваться активация ультрафиолетовым излучением с длиной волны 365 нм (рис. 12 и таблица 16). Экспериментально показано, что фотоактивация уступает по эффективности термоактивации. Тенденции в изменении активности в ряду **18a–c**, **18e** и **18f** аналогичны обнаруженным ранее (рис. 11 и таблица 15), но выражены более отчётливо.

Рисунок 12. Кинетические кривые реакции RCM превращения **10** (0.8 ммоль, 200 мг) в **11** в присутствии цис-катализаторов **18a–c**, **18e** и **18f** под действием УФ-облучения. Условия: загрузка катализатора 0.5 мол.% (0.004 ммоль), сухой CHCl_3 (20 мл), 25 °C, время реакции 180 мин. Конверсия рассчитана по результатам ^1H ЯМР. Образование побочных продуктов не наблюдается.

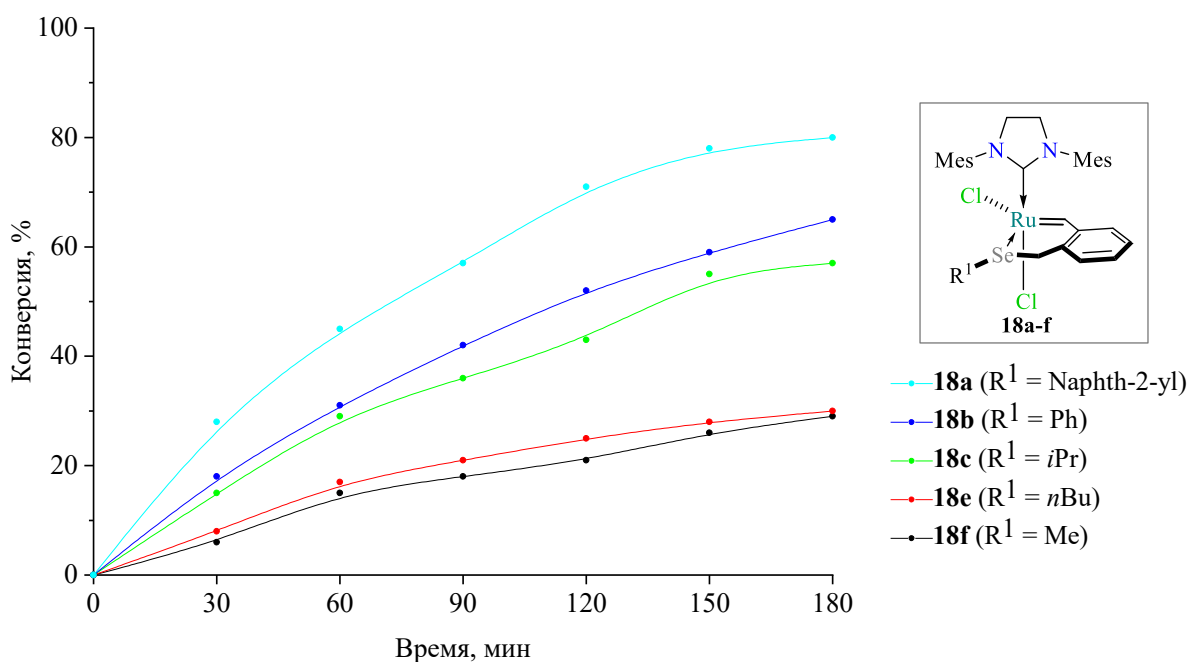
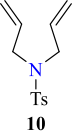
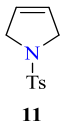


Таблица 16. Результаты каталитических испытаний комплексов **18a–c**, **18e** и **18f** в модельной реакции RCM при УФ-активации.

Субстрат	Продукт	Катализатор	Время, мин	Конверсия, %	TON
 10	 11	18a	180	25	50
		18b	180	30	60
		18c	180	57	114
		18e	180	65	130
		18f	180	80	160

Таким образом, в этом разделе были разработаны одnoreакторные методики получения селеносодержащих прекурсоров бензилиденовых лигандов, а на их основе получены соответствующие рутенациклы с атомом селена в координационной сфере. Комплексы **18**

образуются в виде индивидуальных *цис*-изомеров с хорошими выходами. Селеносодержащие хелаты рутения стабильны при хранении на воздухе и в растворах, их каталитическая активность в условиях термо- и фотоактивации превосходит таковую для их серосодержащих изостеров **14**. Более подробно каталитические свойства наиболее активного *Se*-хелата рутения **18f** рассмотрены в разделе 6.

5. Азотсодержащие хелаты рутения.

5.1 Синтез 2-винилбензиламинов и хелатов рутения на их основе.

Для получения 2-(*N,N*-диалкиаминометил)стиролов **25** могут применяться различные подходы, например: 1) синтез исходя из 2-винилбензилхлорида **7** [123]; 2) реакция расщепления четвертичных аммонийных солей тетрагидроизохинолина в присутствии влажного оксида серебра (расщепление по Гофману) [47,124]; 3) путём взаимодействия 2-(2-бромэтил)бензилбромида со вторичными аминами в условиях микроволновой активации с последующим разложением полученных продуктов *трет*-бутоксидом калия [125]. Вышеперечисленные подходы являются эффективными, но экономические затраты на их проведение ставят под сомнение целесообразность масштабирования данных реакций для промышленного применения.

Таким образом, первой целью этого этапа исследования стала разработка препаративного метода получения 2-винилбензиламинов **6** (схема 4) и **25** из дешёвых, коммерчески доступных, исходных соединений (схема 13). Предложенная нами методика на первом этапе предполагает алкилирование изохинолина **21** с последующим восстановлением образующихся солей **22a–c** по Лейкарту-Валлаху в среде муравьиной кислоты [126,127]. Полученные с количественными выходами *N*-алкил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолины **23a–c** вступали в реакцию алкилирования с образованием четвертичных аммонийных солей **24a–e**. Полученные таким образом соли **24a–e**, в свою очередь, вступали в реакцию расщепления по Гофману под действием основания, при этом *N,N*-диалкиламиностиролы **6** и **25a–d** были выделены с суммарными выходами 72–88 % в пересчёте на четыре стадии (таблица 17). Тем не менее, предложенный метод имеет ограничения. Попытки получить 2-винилбензиламины типа **25** с двумя стерически объёмными изопропильными заместителями ($R^1 = R^2 = iPr$) при атоме азота не увенчались успехом. В этом случае не удалось выделить даже четвертичную аммонийную соль 1,2,3,4-тетрагидроизохинолина типа **24**.

Схема 13.

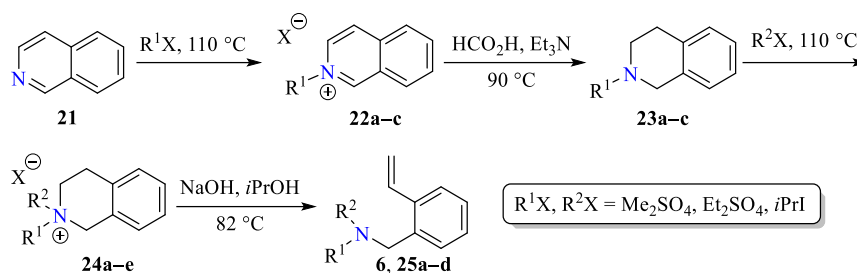


Таблица 17. Заместители и выходы аминостирола **6** и **25a–d**. Выходы приведены после четырёх стадий.

Соединение	R ¹	R ²	Выход, %
6	Me	Me	87
25a	Me	Et	88
25b	Me	<i>i</i> Pr	80
25c	Et	Et	76
25d	Et	<i>i</i> Pr	72

После успешного использования разработанной методики для получения 2-винилбензиламинов **25**, ряд прекурсоров бензилиденовых лигандов был расширен за счёт введения в молекулу стирола циклических азотсодержащих фрагментов (схема 14). При алкилировании 1,2,3,4-тетрагидроизохинолина **26** терминальными дигалогенопроизводными с последующим расщеплением по Гофману образуются стиролы **27a–e** (таблица 18).

Схема 14.

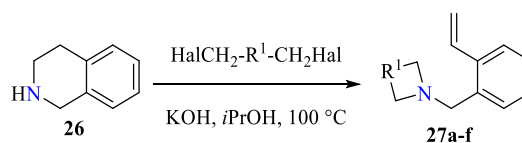
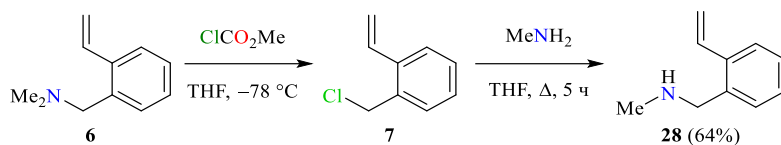


Таблица 18. Формулы и выходы аминостирола **27**.

Соединение	Алкилирующий агент	Структура	Выход, %
27a	$\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$		70
27b	$\text{Br}(\text{CH}_2)_5\text{Br}$		76
27c			69
27d			71
27e	$(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$		78
27f	$(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$		62

Подходы, описанные на схемах 13 и 14, не позволяют получать стиролы с вторичной аминогруппой, поэтому для синтеза 2-винилбензиламина **28** была предложена методика алкилирования метиламина 2-винилбензилхлоридом **7** (схема 15).

Схема 15.



Для получения азотсодержащих хелатов рутения применялся комплекс **Ind II** и 2-винилбензиламина **25a–e**, **27a–f** и **28** в среде толуола при 110 °C (схема 16). Целевые продукты **29a–f** и **30a–f** были выделены с выходами от умеренных до хороших (таблица 19) в виде ярко-зелёных порошков, которые стабильны при хранении в течение 3–5 лет при комнатной температуре в отсутствие инертной атмосферы (по данным ^1H ЯМР).

Схема 16.

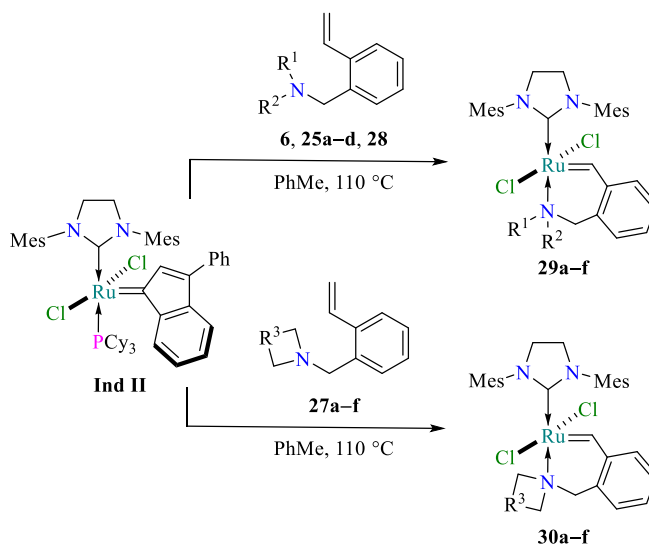


Таблица 19. Формулы и выходы азотсодержащих металлокомплексов **29a–f** и **30a–f**.

Соединение	Формула	Выход, %	Соединение	Формула	Выход, %
29a		75	30a		79
29b		73	30b		74

29c		65	30c		78
29d		72	30d		69
29e		62	30e		75
29f		70	30f		71

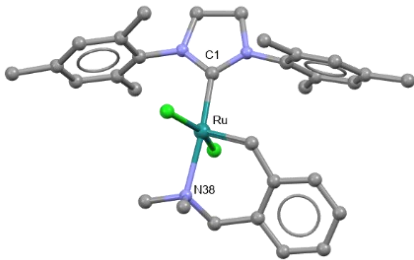
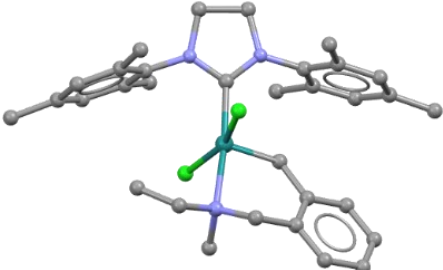
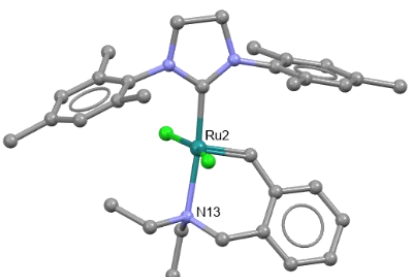
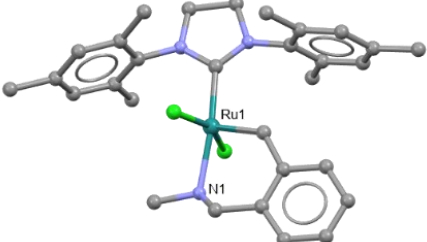
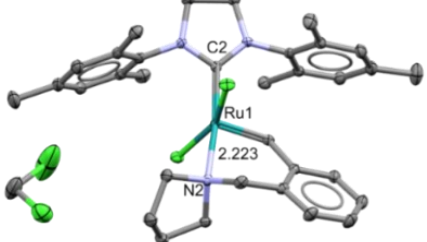
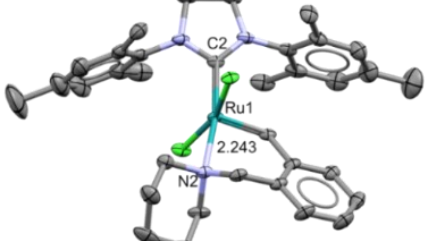
Все катализаторы **29** и **30** были охарактеризованы методом ЯМР, в качестве растворителя использовался CD_2Cl_2 . Химические сдвиги характеристических сигналов фрагмента $\text{Ru}=\text{CH}$ в спектрах на ядрах ^1H находятся в диапазоне δ 18.66–18.95 м.д., в спектрах на ядрах ^{13}C при δ 310.8–316.2 м.д. Подобные слабопольные сдвиги характерны для хелатов с координационной связью $\text{N}\rightarrow\text{Ru}$ и объясняются сильной поляризацией связи $\text{Ru}=\text{CH}$ [57,126–128].

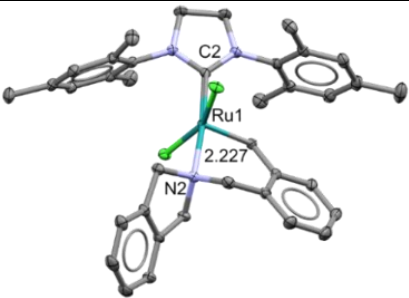
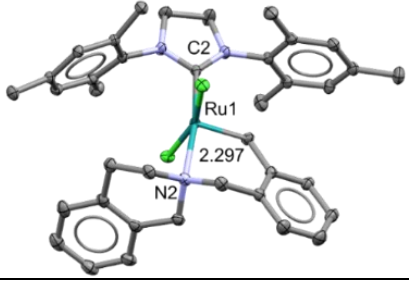
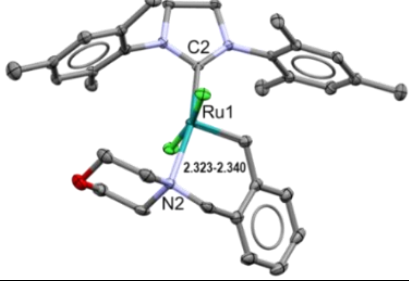
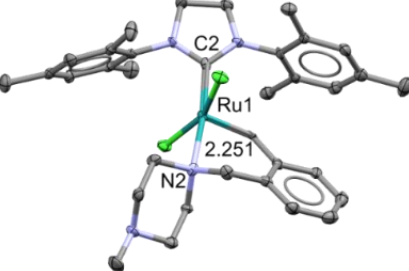
5.2 Рентгеноструктурный анализ азотсодержащих хелатов **29a,b,d,f** и **30a–f**.

Строение полученных катализаторов **29** и **30** было подтверждено совокупностью спектральных данных, в том числе, для десяти структур был выполнен рентгеноструктурный анализ. Было доказано, что все азотсодержащие хелаты типа Ховейды-Граббса **29** и **30** представляют собой индивидуальные *транс*-изомеры по расположению атомов хлора относительно центрального атома металла. Также была обнаружена корреляция длины координационной связи $\text{N}\rightarrow\text{Ru}$ с пространственным объёмом заместителей при атоме азота, донирующего атом рутения. Избранная кристаллографическая информация представлена в таблице 20.

Таблица 20. Избранная кристаллографическая информация для соединений **29a,b,d,f** и **30a–f**.

№	Структура	Длины связей, Å		
		$\text{N}\rightarrow\text{Ru}$	$\text{Ru}=\text{C}$	$\text{Ru}-\text{C}$

29a		2.243	1.820	2.034
29b		2.258	1.835	2.050
29d		2.282 2.277	1.835 1.838	2.047 2.049
29f		2.184	1.817	2.039
30a		2.223	1.832	2.043
30b		2.243	1.826	2.035

30c		2.227	1.827	2.037
30d		2.277	1.832	2.030
30e		2.323 2.340	1.820 1.831	2.015 2.027
30f		2.251	1.815	2.027

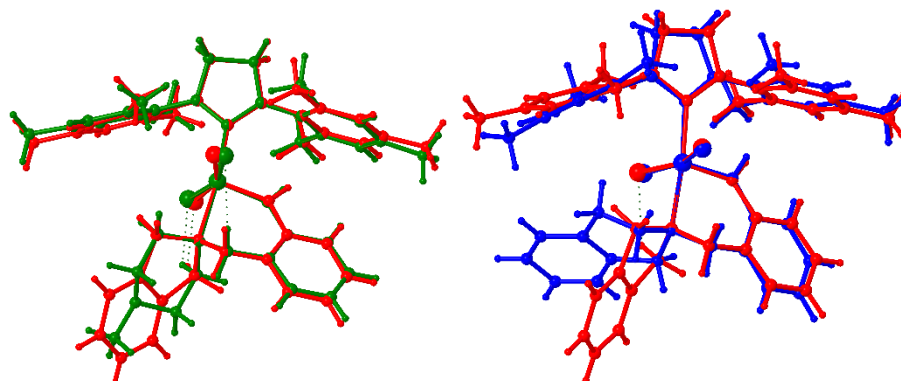
По данным рентгеноструктурного анализа, комплексы **29a,b,d,f** имеют сходные параметры и представляют собой гетероциклические системы с пятикоординированным атомом рутения. Два атома хлора занимают *транс*-расположение относительно центрального атома рутения, хелатный шестичленный цикл имеет искажённую конформацию конверта. Ключевым параметром структуры катализатора является длина связи рутений–азот. С увеличением стерического объёма заместителей при атоме азота координационная связь рутений–азот увеличивается в ряду **29f** (2.184 Å) – **29a** (2.243 Å) – **29b** (2.258 Å) – **29d** (2.277 Å).

Дигидроизоиндолный фрагмент в катализаторе **30c** имеет схожее строение с описанными в литературе комплексами других металлов (все атомы углерода находятся в одной плоскости, а атом азота располагается вне этой плоскости, его отклонение от плоскости составляет 0.4887(14) Å) [129–131]. В тетрагидроизохинолиновом фрагменте хелата **30d** все атомы, за исключением атома азота и непосредственно связанной с ним метиленовой группы, находятся в одной плоскости (отклонение атома азота составляет 0.2542(13) Å, метиленовой

группы – $-0.5387(14)$ Å). Такая конфигурация характерна для комплексов, содержащих тетрагидроизохинолин в качестве лиганда [132–134]. Морфолиновый и *N*-метилпиперазиновый циклы в комплексах **30e** и **30f**, соответственно, существуют в виде конформации кресло, что характерно для координационных соединений, содержащих данные гетероциклические фрагменты в качестве лигандов [135–138].

Ориентация гетероциклических фрагментов относительно металлического центра в комплексах **30c,f** и **30d,e** различна. Изохинолиновый (в комплексе **30d**) и морфолиновый (в комплексе **30e**) заместители сближены с атомом хлора, а изоиндольный (в комплексе **30c**) и метилпиперазиновый фрагменты (в комплексе **30f**) смещены в другую сторону (рис. 13). Торсионные углы между координационной связью азот-рутений и соседними С-С связями (направленными в разные стороны относительно атома азота) гетероциклического фрагмента равны: 157.1° для **30c** и 173.7° для **30f**, 61.6° для **30d** и 68.9° для **30e**; -149.6° для **30c** и -167.0° для **30f**, -79.1° для **30d** и -69.4° для **30e**.

Рисунок 13. Сравнение ориентаций *N*-гетероциклических фрагментов в комплексах **30c** (красный) и **30f** (зелёный) и **30d** (синий).



Анализ результатов рентгеноструктурного анализа (табл. 20) позволяет заключить, что длина координационной связи азот-рутений зависит от стерического объёма заместителей при атоме азота. Действительно, пирролидинзамещённые хелаты **30a** и **30c** зафиксированы самые короткие связи $N \rightarrow Ru$ в ряду **30a–f**. В комплексах **30b–d** и **30f** атом азота входит в состав шестичленного цикла, что делает связь $N \rightarrow Ru$ более слабой. Наличие изоиндольного фрагмента в хелате **30c** приводит к увеличению длины координационной связи в сравнении с длиной этой же связи в комплексе **30a**. При сравнении структур соединений **30b,f** и **30d**, содержащих шестичленные азагетероциклы, можно проследить аналогичный тренд.

Общая тенденция может быть описана увеличением длины координационной связи $N \rightarrow Ru$ в ряду **30a** (2.223 Å) – **30c** (2.227 Å) – **30b** (2.243 Å) – **30f** (2.251 Å) – **30d** (2.277 Å) – **30e** (2.306 Å). Противоположная тенденция наблюдается в изменении длины связи $C(2) \rightarrow Ru$ (см. табл. 20). Эта связь имеет наименьшую длину в комплексе **30e** (2.015 – 2.027 Å) и наибольшую длину в соединении **30a** (2.043 Å). Выявленные в этом разделе геометрические параметры

азотсодержащих хелатов рутения окажут затем решающее значение на их каталитическую активность (см. раздел 5.5).

5.3 Синтез *N,N*-диалкил-1-(2-винилфенил)этанаминов и *N,N*-диалкил-1-(2-винилфенил)пропанаминов и хелатов на их основе.

Эта часть работы является логическим продолжением предыдущих исследований азотсодержащих комплексов рутения **29** и **30**. В ней исследуется влияние объёма заместителя в α -положении относительно атома азота на возможность замыкания хелатного цикла, а также на каталитические свойства образующихся комплексов рутения (см. раздел 5.5). В α -положение планировалось ввести заместители с возрастающей стерической нагрузкой (метильный, этильный, изопропильный и *трет*-бутильный), одновременно варьируя объём заместителей при атоме азота.

На основе доступных исходных соединений разработаны два пути синтеза целевых 2-винилбензиламинов **35a–c** и **36a–c**. Синтез стиролов **35a–c** и **36a–c** осуществляли ацилированием фенэтиламина **31** с последующей циклизацией амидов **32a,b** по Бишлеру–Напиральскому. Полученные 1-метил- и 1-изопропил-3,4-дигидроизохинолины (**33a** и **33b** соответственно) последовательно алкилировали диалкилсульфатами и восстанавливали до соответствующих тетрагидроизохинолинов **34**. Далее было проведено повторное алкилирование атома азота в третичных аминах **34** с последующим одnoreакторным расщеплением четвертичной аммонийной соли по Гофману (схема 17) [124,126–128]. Суммарные выходы стиролов **35a–c** и **36a–c** составили 42–56% в пересчёте на исходный фенэтиламин **31** (таблица 21).

Схема 17.

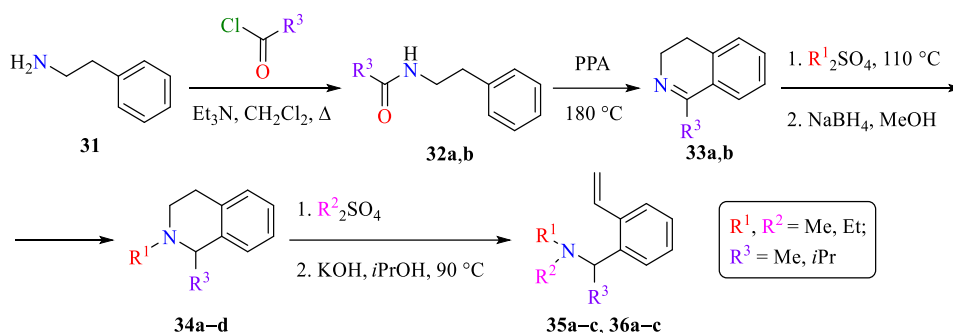
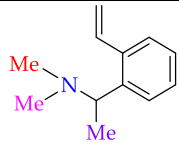
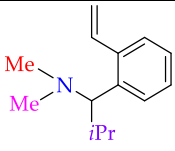
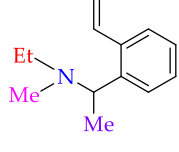
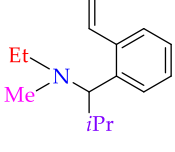
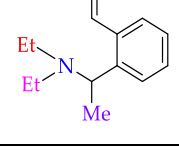
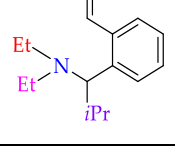


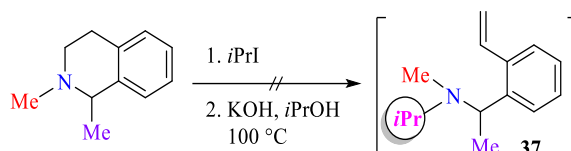
Таблица 21. Структуры и выходы 2-метиленаминостиролов **35a–c** и **36a–c**. Выходы приведены после четырёх стадий, представленных на схеме 17.

Соединение	Формула	Выход, %	Соединение	Формула	Выход, %
------------	---------	----------	------------	---------	----------

35a		84	36a		53
35b		72	36b		42
35c		78	36c		50

Описанный на схеме 17 метод оказался непригоден для получения *N*-изопропилзамещенных бензиламинов типа **37** (схема 18). Из-за значительного стерического объёма изопропильной группы стадия *N*-алкилирования протекает неэффективно (вероятно, преобладает элиминирование иодоводорода из алкилгалогенида).

Схема 18.



Преимущество подхода к синтезу стиролов **35** и **36**, предложенного на схеме 17, заключается не только в доступности исходных веществ и реагентов, но и в масштабируемости всех стадий, не предполагающих использование абсолютизированных растворителей и трудоёмкой очистки промежуточных соединений. Другими словами, этот метод является оптимальным с точки зрения промышленного синтеза катализаторов типа Ховейды-Граббса, наравне с предложенным ранее способом (см. схему 13). При этом следует признать, что с точки зрения использованного количества стадий, схема 17 не оптимальна.

Исходя из вышеизложенного был разработан альтернативный подход для получения α -этилзамещенных стиролов **41a–c** (схема 19). 3,4-Дигидроизохинолин **38** вводили в реакцию алкилирования по стандартной методике с образованием солей *N*-алкил-3,4-дигидроизохинолина **39**. Второе С-алкилирование иминной связи с помощью реактива Гриньяра приводит к образованию соответствующих 1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов **40**. Последние затем вводились в две последовательные стадии *N*-алкилирования и расщепления по Гофману с образованием целевых 2-аминоэтилстиролов **41a–c** с хорошими выходами в пересчёте на тетрагидроизохинолин **38**. Методология изложенная на схеме 19 позволяет сократить количество стадий, однако предполагает использование абсолютных растворителей и пожароопасных реактивов Гриньяра.

Схема 19.

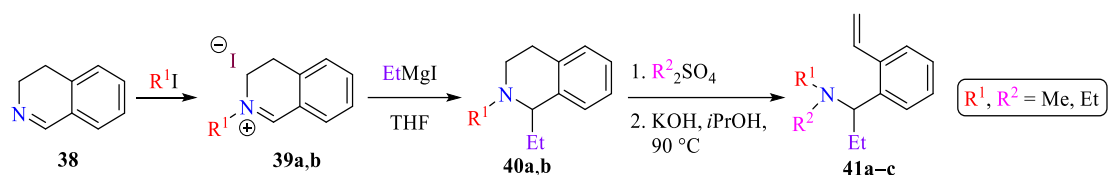


Таблица 22. Формулы и выходы 2-(метиленамино)стиролов **41**. Выходы приведены в пересчёте на дигидроизохинолин **38** (см. схему 19).

Соединение	Формула	Выход, %
41a		75
41b		70
41c		68

Также нами была разработана методика получения стирилов типа **45**, содержащих циклический аминный фрагмент, в частности морфолиновый (схема 20). После защиты атома азота в тетрагидроизохинолине *трет*-бутоксикарбонильной группой (**42a,b**), α -алкилирования (**43a,b**) и снятия Вос-защитной группы, были получены 1-замещённые 1,2,3,4-тетрагидроизохинолины **44**. Последние взаимодействовали с 1-хлор-2-(2-хлорэтокси)этаном (бис-хлорэтиловым эфиром) (аналогичный подход был ранее использован на схеме 14) и затем вступали в реакцию расщепления по Гофману. На последней стадии в качестве растворителя выступает избыток 1-хлор-2-(2-хлорэтокси)этана. В результате получали стирилы **45a,b** с удовлетворительными выходами в пересчёте на исходный 1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (таблица 20).

Схема 20.

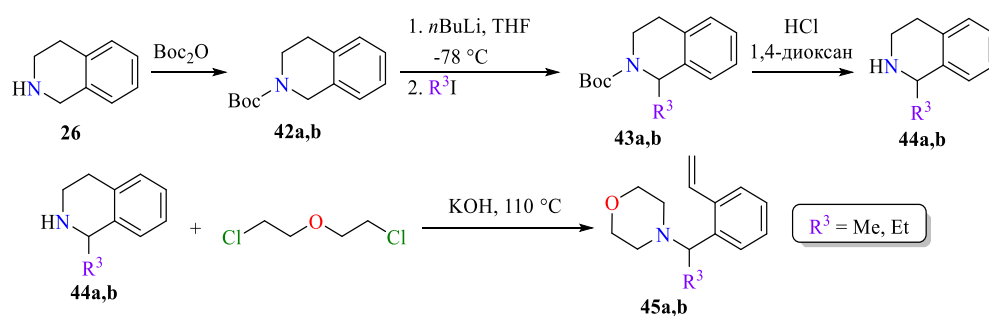
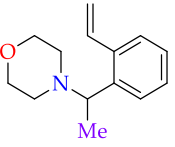
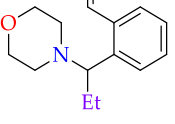


Таблица 23. Выходы и формулы 2-винилбензиламинов **45**.

Соединение	Формула	Выход, %
45a		85
45b		81

Для синтеза рутенациклов стиролы **35a–c**, **36a–c**, **41a–c** и **45a,b** вводили в реакцию с комплексом рутения **Ind II**. Оптимальными условиями для синтеза оказалась смесь толуола и гептана в соотношении 1:5 по объёму и температура ~ 110 °C (схема 21, таблица 24).

Схема 21.

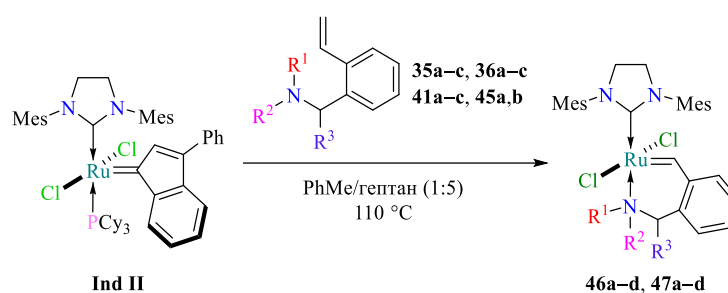


Таблица 24. Оптимизация условий получения азотсодержащих комплексов рутения **46** и **47**.

Условия	Стирол	Продукт	Время, мин	Выход, %
PhMe, 110 °C	35a–c	46a–c	90	> 62
	36a	48a	90	0
	36a	48a	120	0
	41a	47a	90	следы
	41a	47a	120	следы
гептан, 90 °C	36a	48a	90	0
	41a	47a	90	0
PhMe/гептан (1:1), 90 °C	36a	48a	90	0
	41a	47a	90	15
	41a	47a	120	18
PhMe/гептан (1:3), 90 °C	36a	48a	90	0
	41a	47a	90	27
PhMe/гептан (1:5), 90 °C	36a	48a	90	0
	41a	47a	90	30
PhMe/гептан (1:5), 110 °C	35a–c	46a–c	90	> 70
	36a	48a	90	0
	41a	47a	90	74
PhMe/гептан (1:7), 110 °C	36a	48a	90	0
	41a	47a	90	20

В подобранных условиях удалось получить с хорошими выходами комплексы **46a–d** с α-метильным заместителем и **47a–c** с α-этильным заместителем (таблица 25). Единственным исключением стал комплекс **47d**, который образуется в следовых количествах вне зависимости от условий проведения синтеза. Вероятно, наличие трех этильных групп в

бензилиденовом фрагменте катализатора является предельным случаем и блокирует образование хелатного цикла. Подтверждением этого является невозможность выделить комплексы **48a–c**, синтезированные исходя из α -изопропилбензиламинов **36a–c** (см. таблицу 25). Тем не менее, катализаторы **48a–c** существуют в растворах, что подтверждается в том числе и результатами тонкослойной хроматографии.

Таблица 25. Выходы и структуры азотсодержащих хелатов рутения **46a–d** и **47a–d**.

№	46	Выход, %	47	Выход, %	48	Выход, %
a		78		74		-
b		79		58		-
c		71		5		-
d		80		77		

Строение всех металлокомплексов **46** и **47** установлено методом ЯМР, а в случаях производных рутения **46a,b,c** и **47a,b,d** дополнительно доказано с помощью рентгеноструктурного анализа. Сигналы ключевого фрагмента $Ru=CH$ наблюдаются в области δ 18.70–19.00 м.д. в спектрах ЯМР на ядрах 1H и δ 211.1–213.6 м.д. в спектрах ЯМР на ядрах ^{13}C .

5.4 Рентгеноструктурный анализ азотсодержащих хелатов, содержащих алкильный заместитель в α -положении относительно атома азота.

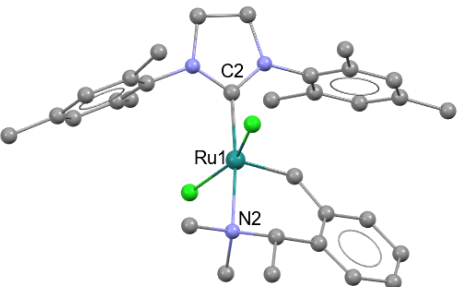
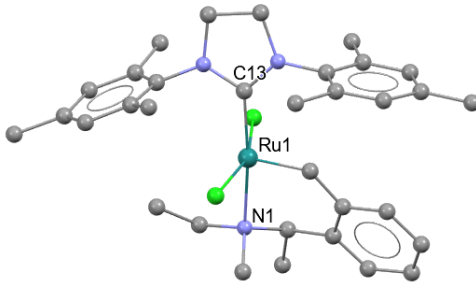
Согласно данным рентгеноструктурного анализа структуры **46a–c** и **47a,b** содержат по одной кристаллографически независимой молекуле рутенацкла в ячейке. Исключением является структура **47d**, где наблюдаются две кристаллографически независимые молекулы комплекса в одинаковой конформации. Во всех хелатах **46a–c** и **47a,b** атомы хлора находятся в *транс*-положении относительно центрального атома, угол Cl–Ru–Cl несколько отличается от

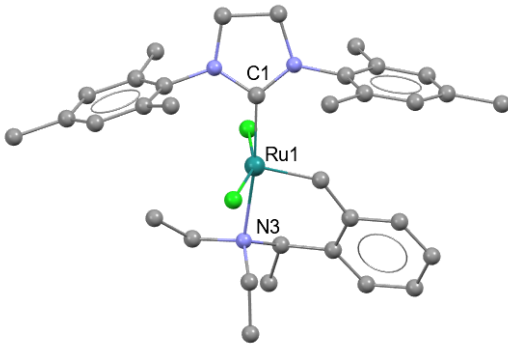
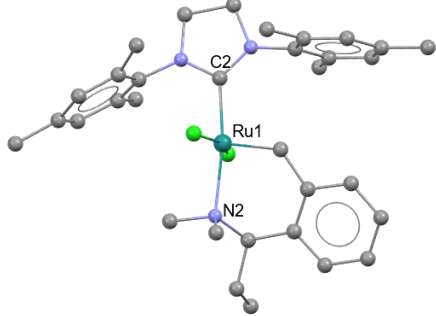
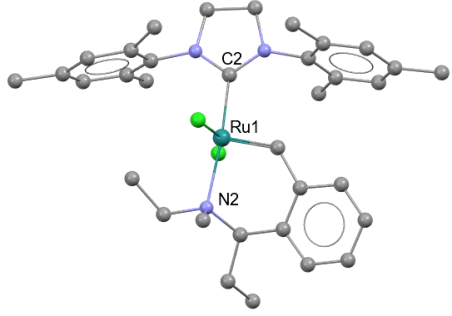
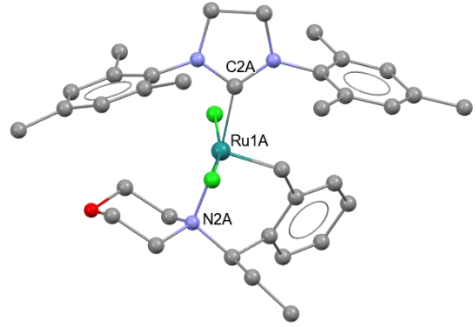
180° и варьирует в пределах от 157.83° до 168.22° (см. табл. 22). Все комплексы **46a–c** и **47a,b,d** содержат внутримолекулярные водородные связи типа C–H···Cl.

В комплексах **46a–c** и **47a,b,d** шестичленные хелатные циклы, содержащие координационную связь азот-рутений, имеют искажённую конформацию. Как и в ранее упомянутых азотсодержащих комплексах **29** и **30** в хелатах **46a–c**, **47a** и **47b**, атом рутения и четыре атома углерода образуют одну плоскость RuC₄ (максимальное смещение атомов не превышает 0.08 Å), а шестой пирамидальный атом азота отклоняется от этой плоскости и образует вторую плоскость RuNC. Угол между плоскостями RuC₄/RuNC варьируется от 55.26° до 58.84° и сопоставим с вышеописанными азотсодержащими хелатами **29** и **30**. В монокристалле **47d** (в отличие от других комплексов **46a–c** и **47a,b** и ранее описанных комплексов этого типа) можно выделить две другие плоскости CRuNC и C₄ (максимальное отклонение атомов – 0.05 Å) с углом между ними 46.75° и 47.75° (приведены результаты полученные для двух независимых молекул).

Длина связи Ru–C во всех соединениях различается незначительно (таблица 22), связь азот-рутений в комплексах **46a–c** и **47a,b** имеет практически одинаковую длину (2.26–2.27 Å). В комплексе **47d** наблюдается некоторое удлинение этой связи (2.35, 2.37 Å), этот результат близок к измеренному ранее для *N*-хелатного комплекса рутения с морфолиновым фрагментом **30e**.

Таблица 22. Избранная кристаллографическая информация для азотсодержащих комплексов рутения **46a–c** и **47a,b**.

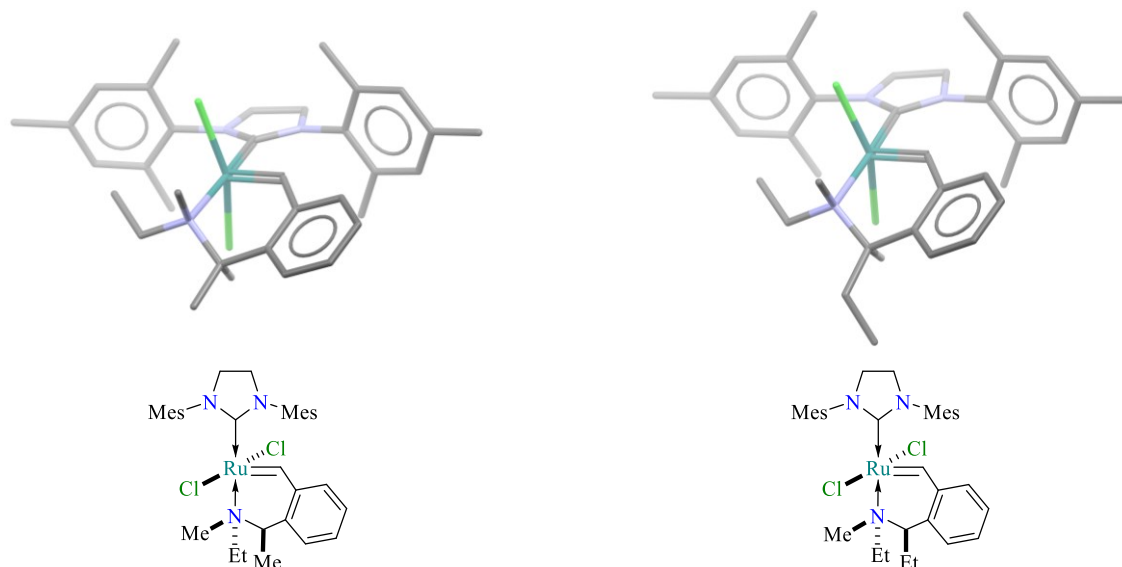
№	Соединение	Длина связи, Å			Угол, °	
		N→Ru	Ru=C	Ru-C	Cl-Ru-Cl	Плоскости RuC ₄ /RuNC
46a		2.267	1.823	2.041	157.83	58.84
46b		2.263	1.822	2.047	161.08	57.24

46c		2.265	1.823	2.042	161.36	57.76
47a		2.265	1.828	2.040	161.54	58.76
47b		2.272	1.827	2.059	159.02	55.26
47d		2.353 2.371	1.808 1.841	2.005 2.030	167.71 168.22	—

Важно отметить, что два хелата **46b** и **47b** содержат по два хиральных центра (sp^3 -гибридизованный атом азота и α -атом углерода) и, следовательно, могут существовать в виде пары диастереомеров (рис. 14). По результатам ^1H ЯМР реакционных смесей во всех случаях образовался только один диастереомер комплексов **46b** и **47b**. В обеих структурах объёмные вицинальные заместители (N-Et/C-Me в **46b** и N-Et/C-Et в **47b**) занимают наиболее выгодные псевдоэкваториальные положения в шестичленном рутенийсодержащем цикле. Упомянутый цикл заметно уплощён и имеет искажённую конформацию конверта. Все его атомы, за исключением азота, лежат практически в одной плоскости (максимальное отклонение атомов 0.08 Å для **47b**). На рисунке 14 показано, что наименьшие по объёму заместители (N-Me/C-H

в **46b** и N-Me/C-H в **47b**) являются псевдоосиальными и занимают антиперипланарные положения.

Рисунок 14. Комплексы **46b** (слева) и **47b** (справа), содержащие по два стереогенных центра. Все атомы водорода за исключением α -CH-фрагмента скрыты для наглядности.



Данные рентгеноструктурного анализа позволяют сделать вывод о том, что введение метильных или этильных групп в α -положение относительно атома азота не приводит к значительным изменениям в структуре рутениевых комплексов, а присутствие морфолинового фрагмента оказывает значительное влияние на структуру целевых продуктов, ослабляя донорно-акцепторную связь рутений-азот.

5.5 Каталитическая активность азотсодержащих комплексов рутения.

Каталитическая активность комплексов **29a–f**, **30a–f**, **46a–d** и **47a–d** была изучена в модельной реакции метатезиса диенов с образованием цикла, в качестве субстрата использовался *N,N*-диаллилтозиламид **10**. Экспериментально показано, что *N*-хелаты можно разделить на три группы по степени их каталитической эффективности. Реакционноспособные в кипящем хлороформе (**29a–f**), реакционноспособные при комнатной температуре в хлороформе (**30a–f**) и высоко реакционноспособные комплексы рутения, активные при комнатной температуре в хлороформе (**46a–d**, **47a–d**). В этом разделе будут отдельно рассмотрены каталитические свойства этих трех групп катализаторов.

Хелаты **29a–f**, несущие алкильные (Me, Et, *i*Pr) группы при хелатирующем атоме азота, не проявляют каталитических свойств при комнатной температуре в любой мольной концентрации, тем не менее, их удаётся активировать при кипячении в хлороформе (при 0.1 мол.% катализатора). Показано, что в зависимости от стерического объёма заместителей при хелатирующем рутений атоме азота изменяется скорость инициации комплекса. Таким

Figure 1 shows the kinetic curves of the polymerization of 1-methyl-2-phenyl-1H-imidazole (1) initiated by complexes 29a-f. The y-axis represents Conversion (%) from 0 to 100, and the x-axis represents Time (min) from 0 to 60. The curves show that the rate of polymerization increases with the bulkiness of the R¹ and R² groups. The complexes are defined as follows:

- 29e (R¹ = Et, R² = *i*Pr)
- 29c (R¹ = Me, R² = *i*Pr)
- 29d (R¹ = Et, R² = Et)
- 29b (R¹ = Me, R² = Et)
- 29a (R¹ = Me, R² = Me)
- 29f (R¹ = H, R² = Me)

The inset shows the chemical structure of the complexes 29a-f, which are ruthenium complexes with a 1-methyl-2-phenyl-1H-imidazole ligand and a 1,3-bis(mesityl)imidazolidine ligand.

Субстрат	Продукт	Катализатор	Время, мин	Конверсия, %	TON
 10	 11	29a	60	69	690
		29b	60	83	830
		29c	60	95	950
		29d	60	93	930
		29e	60	>99	1000
		29f	60	56	560

Вторая группа катализаторов **30a–f**, несущих азагетероциклы, координированные с рутением, продемонстрировала активность при комнатной температуре в хлороформе в аналогичной реакции метатезиса с образованием цикла (рис. 16). Первоначально использовалась загрузка катализаторов равная 0.1 мол.% по аналогии с вышеописанными хелатами **29a–f**, но такие условия проведения реакции не позволяют адекватно сравнивать между собой каталитическую активность наиболее реакционноспособных комплексов **30c–f**. Поэтому концентрация катализатора была уменьшена до 0.05 мол.%. Таким образом удалось

получить полную картину каталитической активности всех комплексов **30a–f**. Наиболее эффективным в выбранных условиях оказался комплекс **30e**, содержащих морфолиновый заместитель, наименее активными – комплексы **30a** и **30b** (таблица 25).

Рисунок 16. Кинетические кривые реакции RCM превращения **10** (0.8 ммоль, 200 мг) в **11** в присутствии катализаторов **30a–f**. Условия: загрузка катализатора 0.05 мол.% (0.00004 ммоль), сухой CHCl_3 (20 мл), 25 °C, время реакции 60 мин. Конверсия рассчитана по результатам ^1H ЯМР. Образование побочных продуктов не наблюдается.

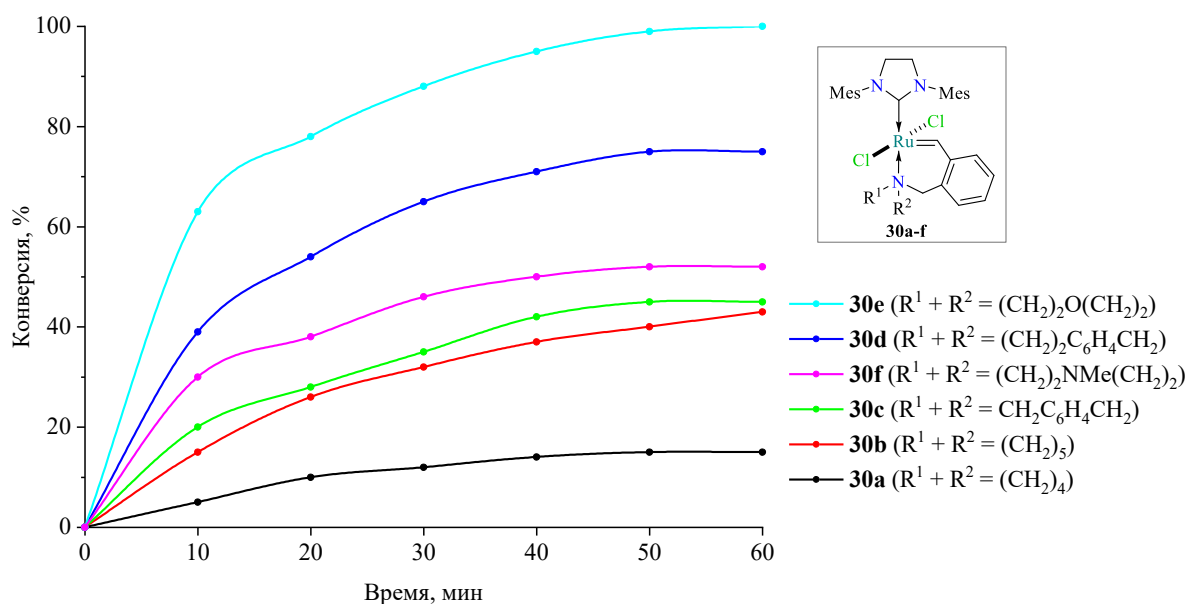


Таблица 25. Результаты каталитических испытаний комплексов **30a–f** в модельной реакции RCM.

Субстрат	Продукт	Катализатор	Время, мин	Конверсия, %	TON
 10	 11	30a (0.1)	60	75	750
		30b (0.1)	60	94	940
		30c (0.1)	60	90	900
		30d (0.1)	60	>99	1000
		30e (0.1)	60	>99	1000
		30f (0.1)	60	95	950
		30a (0.05)	60	15	300
		30b (0.05)	60	43	860
		30c (0.05)	60	45	900
		30d (0.05)	60	75	1500
		30e (0.05)	60	>99	2000
		30f (0.05)	60	52	1040

Последняя группа катализаторов **46a–d** и **47a–d** проявила выдающиеся каталитические свойства в модельной реакции RCM. Введение дополнительного метильного или этильного заместителя в α -положение относительно атома азота бензилиденового лиганда значительно повышало их каталитическую активность. Как и в случае с вышеописанными комплексами (рис. 15 и 16), начальная загрузка катализаторов **46a–d** и **47a–d** составила 0.1 мол.% (рис.17). Однако, такие условия не позволяют сравнивать каталитические свойства хелатов внутри

группы, но позволяют утверждать, что все комплексы позволяют добиваться максимальной конверсии субстрата менее, чем за час. При снижении концентрации катализаторов до 0.01 мол.% становится возможным оценить влияние строения бензилиденового лиганда на активность комплексов внутри группы. Наивысшей активностью обладают хелаты **46d** и **47d**, несущие морфолиновый фрагмент. Комплексы **46a–c** обладают чуть меньшей и практически идентичной способностью катализировать RCM реакцию. То же справедливо для комплексов **47a–c** (рис. 17).

Рисунок 17. Кинетические кривые реакции RCM превращения **10** (0.8 ммоль, 200 мг) в **11** в присутствии катализаторов **46a–d** и **47a–d**. Условия: загрузка катализатора 0.01 мол.% (0.00008 ммоль), сухой CHCl_3 (20 мл), 25 °С, время реакции 50 мин. Конверсия рассчитана по результатам ^1H ЯМР. Образование побочных продуктов не наблюдается.

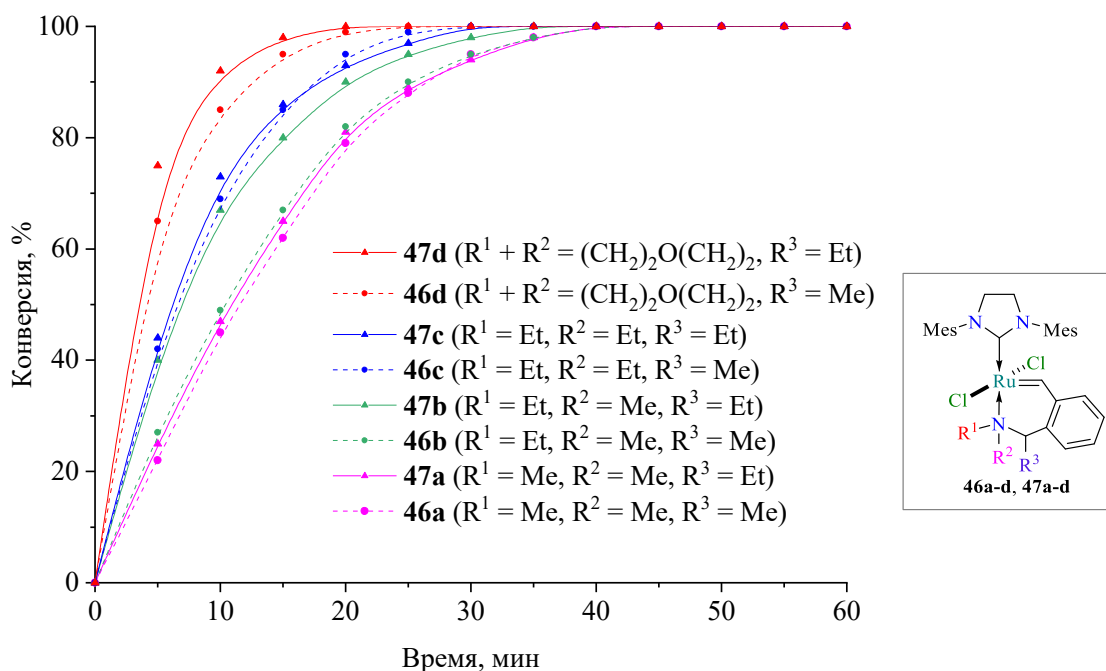
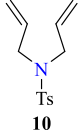
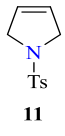


Таблица 26. Результаты каталитических испытаний комплексов **46a–d** и **47a–d** в модельной реакции RCM.

Субстрат	Продукт	Катализатор (мол.%)	Время, мин	Конверсия, %	TON
 10	 11	46a (0.1)	20	89	890
		46b (0.1)	20	90	900
		46c (0.1)	20	90	900
		46d (0.1)	20	99	990
		47a (0.1)	20	90	900
		47b (0.1)	20	90	900
		47c (0.1)	20	90	900
		47d (0.1)	20	>99	990
		46a (0.01)	20	79	7900
		46b (0.01)	20	81	8100
		46c (0.01)	20	82	8200
		46d (0.01)	20	99	9900
		47a (0.01)	20	90	9000

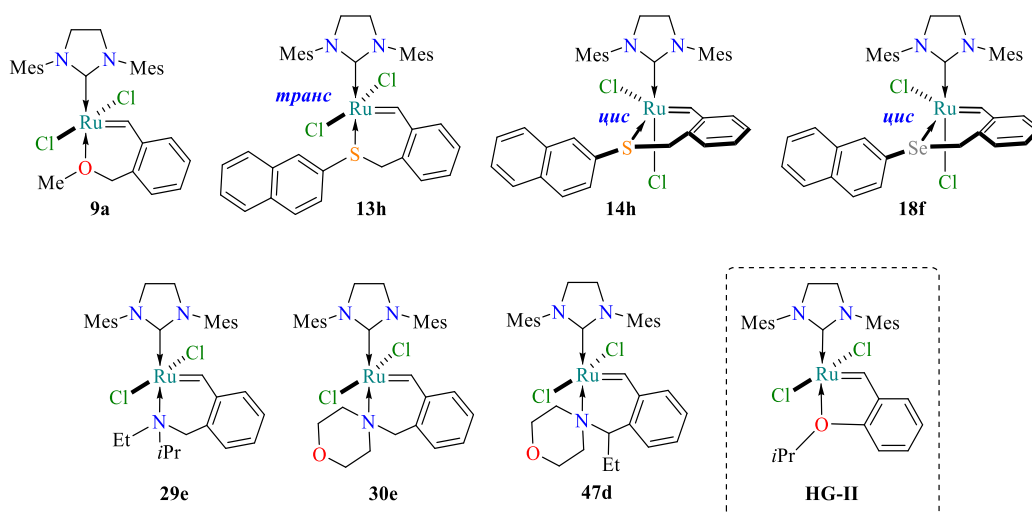
		47b (0.01)	20	95	9500
		47c (0.01)	20	93	9300
		47d (0.01)	20	>99	100

Таким образом, в этом разделе были разработаны методики получения азотсодержащих хелатов типа Ховейды-Граббса с бензилиденовыми лигандами различного строения. Было показано, что увеличение стерической нагрузки как при хелатирующем атоме азота, так и в бензильном положении арилиденового лиганда повышает каталитическую активность рутенациклов. По активности полученные катализаторы можно условно разделить на три группы: неактивные в отсутствие термоактивации, активные при комнатной температуре и чрезвычайно активные при комнатной температуре. Детально каталитические свойства в других типах реакции метатезиса олефинов наиболее активных N-хелатов рассматриваются в следующем разделе.

6. Сравнение каталитических свойств шестичленных хелатов рутения в различных типах реакции метатезиса олефинов.

В предыдущих разделах обсуждалась каталитическая активность полученных хелатов рутения в простейшей модельной реакции метатезиса с образованием цикла. С её помощью в каждой группе хелатов рутения удалось выявить наиболее эффективные комплексы **9a**, **13h**, **14h**, **18f**, **29e**, **30e** и **47d** (рис. 18). В этой главе будет проведено сравнение каталитических свойств наиболее активных комплексов из каждой группы между собой, а также с эффективностью катализатора Ховейды-Граббса второго поколения (**HG-II**).

Рисунок 18. Комплексы рутения, наиболее активные в реакции RCM.

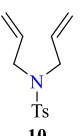
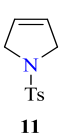


6.1. Реакции метатезиса с образованием цикла.

Так как для получения наиболее репрезентативных результатов каталитических испытаний условия (растворитель, температура, количество катализатора) подбирались

отдельно внутри каждой из групп катализаторов, в первую очередь, была проведена та же RCM реакция *N,N*-диаллилтозиламида **10** с загрузкой 0.5 мол.% каждого из комплексов **9a**, **13h**, **14h**, **18f**, **29e**, **30e**, **47d** и **HG-II** (Ar, время реакции 1 ч). Растворители и, соответственно, температура реакции варьировались, что обусловлено различной каталитической активностью перечисленных хелатов рутения. В подобранных условиях все комплексы **9a**, **13h**, **14h**, **18f**, **29e**, **30e**, **47d** эффективно катализировали реакцию образования цикла (таблица 27). Полученные данные оказались полезны для разработки методик каталитических экспериментов на других модельных субстратах (см. ниже). Коммерчески доступный катализатор **HG-II** при загрузке 0.5 мол.% является малоактивным как хлороформе, так и в дихлорметане при комнатной температуре, поэтому он был исключён из дальнейших экспериментов.

Таблица 27. Результаты каталитических испытаний комплексов **9a**, **13h**, **14h**, **18f**, **29e**, **30e**, **47d** и **HG-II** в модельной реакции превращения **10** (0.8 ммоль, 200 мг) в **11**. Условия проведения реакции: загрузка катализатора 0.5 мол.% (0.004 ммоль), сухой хлороформ, дихлорметан или толуол (20 мл), Ar, время реакции 1 ч. Конверсия рассчитана по результатам ^1H ЯМР. Образование побочных продуктов не наблюдается.

Субстрат	Продукт	Катализатор	Растворитель	Температура, °C	Конверсия, %
 10	 11	9a	CHCl ₃	25	>99
		13h	CHCl ₃	25	92
		14h	PhMe	110	>99
		18f	PhMe	110	>99
		29e	CHCl ₃	61	>99
		30e	CHCl ₃	25	>99
		47d	CHCl ₃	25	>99
		HG-II	CHCl ₃	25	5
		HG-II	CH ₂ Cl ₂	25	21

Далее каталитические свойства комплексов были исследованы в реакции с образованием тризамещённой двойной связи, в качестве модельного соединения для которой был выбран *N*-аллил-*N*-(металлил)тозиламид **49** (схема 22). Поскольку активность комплексов **9a**, **13h**, **30e**, **47d** при комнатной температуре в этом случае оказалась неудовлетворительной, все эксперименты с их участием проводились в кипящем хлороформе. Было обнаружено, что рутенацклы **9a**, **13h** и **47b** эффективно катализировали RCM реакцию в среде кипящего хлороформа, а замена растворителя на толуол (110 °C) приводит лишь к незначительному повышению конверсии. Хелаты **9a** и **47a** демонстрируют чуть меньшую активность в сравнении с серосодержащим хелатом **13h**, что может быть объяснено их меньшей термической стабильностью (быстрее подвергаются деструкции в выбранных условиях). Халькогенсодержащие *цис*-катализаторы **14h** и **18f** в кипящем толуоле также проявили высокую эффективность (таблица 28). Соединения с координационной связью *N*→Ru **29e** и

30e проявили низкую эффективность в RCM реакции в среде кипящего хлороформа или толуола, пирролидеин **50** регистрируется в реакционных смесях в небольшом количестве.

Схема 22.

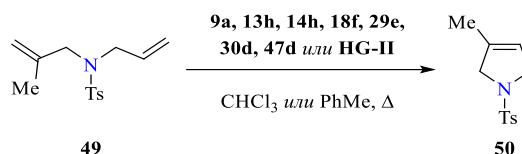
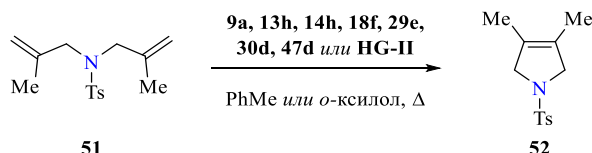


Таблица 28. Результаты каталитических испытаний комплексов **9a**, **13h**, **14h**, **18f**, **29e**, **30e** и **47d** в модельной реакции превращения **49** (0.8 ммоль, 212 мг) в **50**. Условия проведения реакции: загрузка катализатора 0.5 мол.% (0.004 ммоль), сухой хлороформ или толуол (20 мл), Ar, время реакции 1 ч. Конверсия рассчитана по результатам ^1H ЯМР. Образование побочных продуктов не наблюдается.

Субстрат	Продукт	Катализатор	Растворитель	Температура, °C	Конверсия, %
		9a	CHCl ₃	61	75
		9a	PhMe	110	77
		13h	CHCl ₃	61	95
		13h	PhMe	110	>99
		14h	PhMe	110	82
		18f	PhMe	110	87
		29e	CHCl ₃	61	7
		29e	PhMe	110	25
		30e	CHCl ₃	61	10
		30e	PhMe	110	32
		47d	CHCl ₃	61	80
		47d	PhMe	110	81

Осуществить реакцию метатезисной циклизации *N,N*-диметаллилтозиламида **51**, направленную на образование тетразамещенной двойной связи в пирролидеине **52**, не удалось (схема 23). Все опробованные катализаторы **9a**, **13h**, **14h**, **18f**, **29e**, **30e** и **47d** оказались неактивными даже в кипящих толуоле или *орто*-ксилоле. Невозможность образования тетразамещенной двойной связи обусловлена высокой стерической нагрузкой, возникающей в переходном состоянии образования продукта **52**. Отметим, что коммерчески доступный комплекс **HG-II** также не катализирует превращение на схеме 23.

Схема 23.



Последней из изученных реакций метатезиса с образованием кольца стало превращение *N*-аллил-*N*-(3-бутенил)тозиламида **53** в соответствующий тетрагидропиридин **54** (схема 24). Условия образования шестичленного цикла реакцией метатезиса были аналогичны получению пятичленного цикла (таблица 29). В этом случае отмечается тренд на уменьшение

эффективности каждого из используемых катализаторов, для достижения приемлемых значений конверсии диена **53** в присутствии хелатов **9a**, **13h** и **47d** необходимо проводить опыты в среде кипящего хлороформа. Комплексы **29e** и **30e** в реакции **53**→**54** оказались совершенно неактивными при комнатной температуре, при кипячении в хлороформе демонстрировали умеренную эффективность, а проведение реакции в кипящем толуоле приводило лишь к незначительному увеличению конверсии диена **53**. Халькогенсодержащие хелаты **14f** и **18f** эффективно катализировали реакцию RCM в кипящем толуоле.

Схема 24.

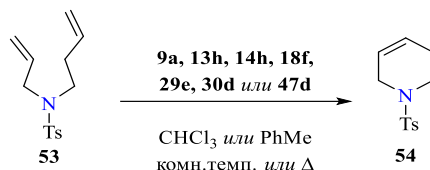


Таблица 29. Результаты каталитических испытаний комплексов **9a**, **13h**, **14h**, **18f**, **29e**, **30e** и **47d** в модельной реакции превращения **53** (0.8 ммоль, 212 мг) в **54**. Условия проведения реакции: загрузка катализатора 0.5 мол.% (0.004 ммоль), сухой хлороформ или толуол (20 мл), Ar, время реакции 1 ч. Конверсия рассчитана по результатам ^1H ЯМР. Образование побочных продуктов не наблюдается.

Субстрат	Продукт	Катализатор	Растворитель	Температура, °C	Конверсия, %
 53	 54	9a	CHCl ₃	25	89
		9a	CHCl ₃	61	>99
		13h	CHCl ₃	25	85
		13h	CHCl ₃	61	>99
		14h	PhMe	110	>99
		18f	PhMe	110	>99
		29e	CHCl ₃	61	25
		29e	PhMe	110	42
		30e	CHCl ₃	61	67
		30e	PhMe	110	78
		47d	CHCl ₃	25	87
		47d	CHCl ₃	61	>99

Анализ данных таблиц 27–29 позволяет заключить, что вне зависимости от природы субстрата наиболее эффективным катализатором в реакциях RCM является серосодержащий *транс*-хелат **13h**, несущий нафт-2-ильный заместитель при атоме серы. Для достижения наилучших значений конверсии необходимо использовать кипящие растворители (хлороформ или толуол).

6.2. Исследование наиболее активных хелатов рутения **9a**, **13h**, **14h**, **18f**, **29e**, **30e** и **47d** в ениновом метатезисе.

Ениновый метатезис – эффективный способ синтеза экзоциклических 1,3-диенов, которые, в свою очередь, являются удобными прекурсорами для постмодификаций, например,

в реакции Дильса-Альдера или в перегруппировке Кляйзена [139–142]. В рамках настоящей работы использовался относительно доступный субстрат **55** (получен алкилированием дифенилпропаргилового спирта), который в присутствии катализаторов **9a**, **13h**, **14h**, **18f**, **29e** и **47d** способен циклизироваться в дигидрофуран **56** (схема 25, таблица 30).

Продemonстрировано, что даже наиболее реакционноспособные комплексы **9a**, **13h** и **47d** позволяют добиться конверсии исходного енина **55** на уровне 40–47% при комнатной температуре в хлороформе, а при повышении температуры до 61 °С конверсия возрастает до 56–61%. Ранее было обнаружено, что в модельной реакции RCM с хелатами **9a** и **47d** (схема 22) замена растворителя и увеличение температуры не оказывают значительного влияния на конверсию субстрата. Превращение на схеме 25 не стало исключением: при повышении температуры наблюдается термодеструкция комплексов рутения **9a** и **47d** без увеличения выхода диена **56**. Однако повышение температуры положительно сказалось на эффективности серосодержащего хелата **13h**. Хелаты **14h**, **18f**, **29e** и **30e** оказались активными только при нагревании, при этом наилучшие результаты наблюдались при использовании комплексов **14h** и **18f** в кипящем толуоле (таблица 30).

Схема 25.

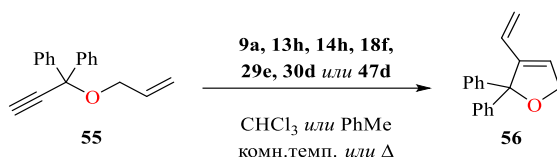


Таблица 30. Результаты каталитических испытаний комплексов **9a**, **13h**, **14h**, **18f**, **29e**, **30e**, **47d** и **HG-II** в модельной реакции превращения **55** (0.8 ммоль, 198 мг) в **56**. Условия проведения реакции: загрузка катализатора 0.5 мол.% (0.004 ммоль), сухой хлороформ, дихлорметан или толуол (20 мл), Ar, время реакции 1 ч. Конверсия рассчитана по результатам ^1H ЯМР.

Субстрат	Продукт	Катализатор	Растворитель	Температура, °С	Конверсия, %
		9a	CHCl ₃	25	47
		9a	CHCl ₃	61	61
		13h	CHCl ₃	25	43
		13h	CHCl ₃	61	57
		13h	PhMe	110	68
		14h	PhMe	110	65
		18f	PhMe	110	71
		29e	CHCl ₃	61	45
		29e	PhMe	110	51
		30e	CHCl ₃	61	52
		30e	PhMe	110	63
		47d	CHCl ₃	25	40
		47d	CHCl ₃	61	56
		HG-II	CHCl ₃	25	3
		HG-II	CH ₂ Cl ₂	25	8

6.3. Исследование наиболее активных хелатов рутения **9a**, **13h**, **14h**, **18f**, **29e**, **30e** и **47d** в реакциях селф- и кросс-метатезиса.

Для проведения реакций селф- и кросс-метатезиса обычно используют терминальные алкены благодаря их высокой реакционной способности. Отличительной особенностью этих видов метатезиса олефинов является возможность образования *Z* и *E*-изомеров продукта, соотношение которых напрямую зависит от строения катализатора и используемого субстрата. В настоящее время эта область химии олефинов активно развивается, и уже достигнуты значительные успехи в создании катализаторов, позволяющих достигать *Z/E* селективности более 99% при формировании кратной связи интернальных алкенов [143–146].

Несмотря на то, что в рамках нашей работы не ставилась задача по направленному синтезу катализаторов для стереоселективного метатезиса, представляло интерес исследовать потенциал хелатов **9a**, **13h**, **14h**, **18f**, **29e**, **30e** и **47d** в реакциях селф- и кросс-метатезиса алкенов. Для этой цели были выбраны высококипящие терминальные алкены: додец-1-ен **57** (т. кип. 213 °С) и аллилбензол **58** (т. кип. 156 °С). Для увеличения скорости протекания процесса загрузка катализатора была увеличена до 2 мол.%, а время проведения реакции – до двух часов в среде кипящих хлороформа или толуола (схема 26, таблица 31).

Схема 26.

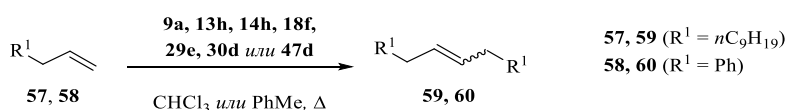
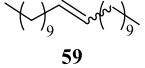
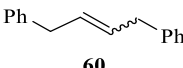


Таблица 31. Результаты каталитических испытаний комплексов **9a**, **13h**, **14h**, **18f**, **29e**, **30e** и **47d** в модельных реакциях превращения **57** или **58** (0.8 ммоль, 134 мг) в **59** или **60** (0.8 ммоль, 94 мг). Условия проведения реакции: загрузка катализатора 2 мол.% (0.016 ммоль), сухой хлороформ или толуол (20 мл), Ar, время реакции 2 ч. Конверсия рассчитана по результатам ^1H ЯМР.

Субстрат	Продукт	Катализатор	Растворитель	Температура, °С	Конверсия, %	<i>Z/E</i>
 57	 59	9a	CHCl ₃	61	58	14/86
		13h	CHCl ₃	61	63	15/85
		14h	PhMe	110	>99	14/86
		18f	PhMe	110	>99	14/86
		29e	CHCl ₃	61	27	13/87
		30e	CHCl ₃	61	99	14/86
		47d	CHCl ₃	61	60	15/85
 58	 60	9a	CHCl ₃	61	71	14/86
		13h	CHCl ₃	61	79	12/88
		14h	PhMe	110	>99	13/87
		18f	PhMe	110	>99	14/86
		29e	CHCl ₃	61	>99	14/86
		30e	CHCl ₃	61	>99	14/86
		47d	CHCl ₃	61	65	13/88

Анализируя данные таблицы 31, можно сделать следующие заключения. Во-первых, аллилбензол **58** является более реакционноспособным субстратом в реакции селф-метатезиса по сравнению с додец-1-еном **57**. Во-вторых, высокоактивные в реакциях RCM при комнатной температуре комплексы **9a**, **13h** и **47d** из-за своей невысокой термической стойкости не способны демонстрировать максимальные конверсии субстратов в отличие от термически стабильных *цис*-хелатов **14h** и **18f**. В-третьих, азотсодержащие хелаты рутения без заместителей в α -положении (**29e** и **30e**) позволяют добиться максимальных конверсий в реакции с аллилбензолом **58**. В случае с додец-1-еном **57** комплекс **29e** оказался заметно менее эффективным – конверсия составила лишь 27%.

К сожалению, ни один из полученных катализаторов **9a**, **13h**, **14h**, **18f**, **29e**, **30e** и **47d** не проявил значительной *Z/E*-селективности. Соотношение *Z* и *E*-изомеров продуктов реакции селф-метатезиса терминальных алкенов **57** и **58** не зависит от природы хелатирующего гетероатома и строения бензилиденового лиганда, а также от пространственного строения комплекса. Соотношение изомеров интернальных алкенов **59** и **60** почти постоянно для всех исследованных комплексов (усреднённое значение $Z/E = 14/86$).

Изучение каталитических свойств комплексов в реакции кросс-метатезиса осложняется возможностью параллельного протекания реакции селф-метатезиса, а также изомеризации субстратов, поэтому для детального описания состава реакционных смесей в этой части работы использовали метод газовой хроматографии. В качестве исходных веществ были выбраны додец-1-ен **57** и (*Z*)-бут-2-ен-1,4-диилдиацетат **61** (схема 27). Условия проведения реакции остались прежними, молярное соотношение субстратов **57/61** составляло 2/1. В этих условиях при термической активации превалировало образование продукта селф-метатезиса **59**, что не удовлетворяет задачам кросс-метатезиса (таблица 32, выделенная зелёным цветом строка). Поэтому температура реакции была понижена до комнатной, а время проведения реакции увеличено до 24 ч. С учётом результатов предыдущих экспериментов малоактивные при комнатной температуре комплексы **14h**, **18f** и **29e** были исключены из дальнейшей работы. Результаты каталитических экспериментов представлены в таблице 32.

Схема 27.

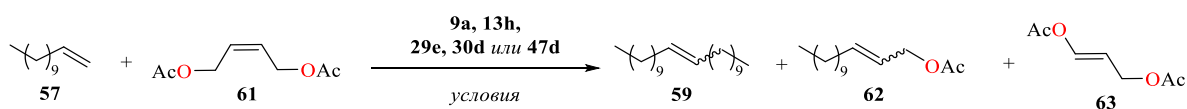
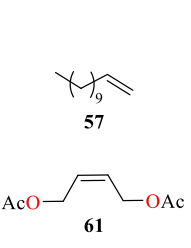
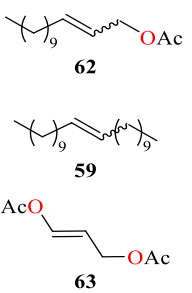


Таблица 32. Результаты испытаний комплексов **9a**, **13h**, **30e** и **47d** в модельной реакции взаимодействия **57** (0.8 ммоль, 134 мг) и **61** (0.4 ммоль, 69 мг). Условия проведения реакции: загрузка катализатора 2 мол.% (0.016 ммоль), сухой хлороформ (20 мл), Ar, время реакции 24 ч. Конверсия рассчитана по данным газовой хроматографии.

Субстраты	Продукты	Катализатор	Растворитель	Температура, °C	Конверсия, %	Соотношение продуктов 62/59/63
		9a	CHCl ₃	25	83	59/0/41
		13h	CHCl ₃	25	95	72/0/28
		30e	CHCl ₃	25	93	68/0/32
		30e	CHCl ₃	61	97	12/53/35
		47d	CHCl ₃	25	64	55/0/45

В подобранных условиях, вне зависимости от используемого катализатора, образуется смесь (Z)- и (E)-тридец-2-ен-1-илацетата **62** и (E)-бут-2-ен-1,4-диилдиацетата **63** (продукт изомеризации исходного диацетата **61**), но не происходит образование продукта селф-метатезиса **59**. Интересно, что соотношение геометрических изомеров целевого продукта **62** совпадает с ранее установленным в ходе изучения реакции селф-метатезиса и составляет в среднем $Z/E = 16/84$.

6.4. Сравнение активности комплексов рутения 9a, 13h, 14h, 18f, 29e, 30e, 47d и HG-II в метатезисной полимеризации с раскрытием цикла.

Заключительная часть раздела, посвящённого каталитической активности полученных металлокомплексов, направлена на исследование реакции метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP). Для этого был выбран норборнен **64**, аддукт реакции Дильса-Альдера между циклопентадиеном и дибутиловым эфиром фумаровой кислоты, жидкий при нормальных условиях. Полимеризация алкена **64** проводилась при термостатировании (25 °C) и постоянном перемешивании в присутствии катализаторов **9a**, **13h**, **14h**, **18f**, **29e**, **30e**, **47d** или **HG-II** (0.5 мол.%). Последние предварительно растворялись в сухом дихлорметане (0.5 мл) и добавлялись непосредственно к мономеру (схема 28). Изменение температуры реакционной смеси фиксировалось с помощью погружной термопары. По результатам экспериментов были построены графики зависимости изменения температуры от времени (рис. 19 и 20) – графики экзотермы реакции. В результате ROMP-экспериментов были получены упругие полимеры серо-зелёного или коричневого цвета, умеренно растворимые в галогенсодержащих растворителях (хлороформе и дихлорметане).

Схема 28.

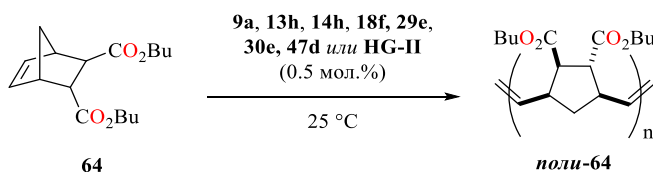


Рисунок 19. График зависимости температуры реакционной смеси от времени для реакции ROMP норборнена **64** (50 ммоль, 9.7 г) в присутствии катализаторов **9a**, **13h**, **30e** и **HG-II** (0.5 мол.%, 0.25 ммоль), предварительно растворенных в сухом дихлорметане (0.5 мл).

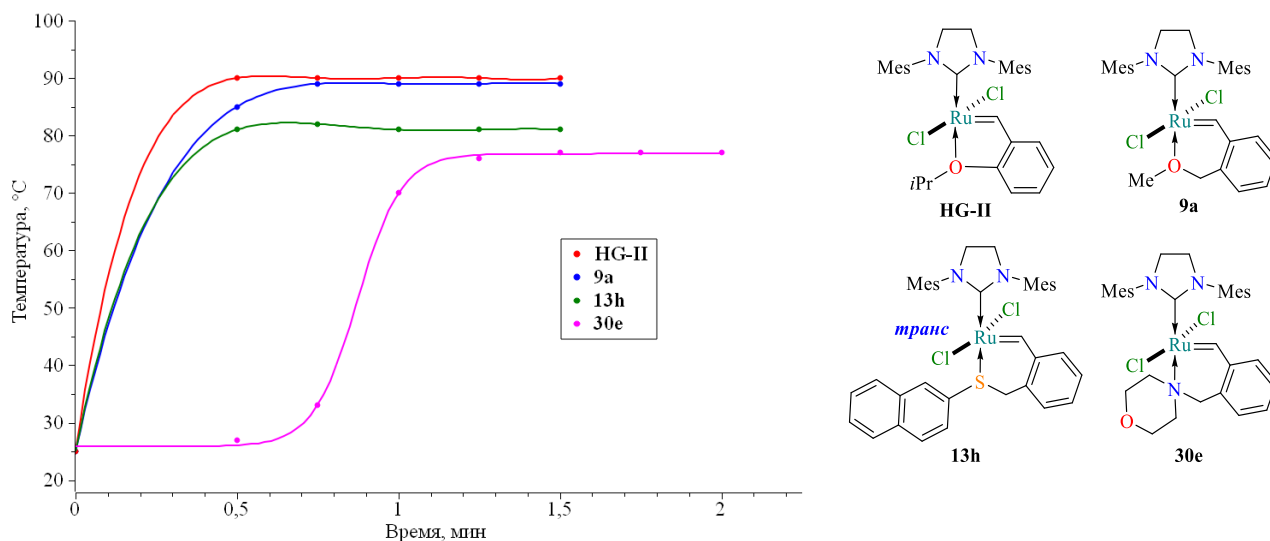
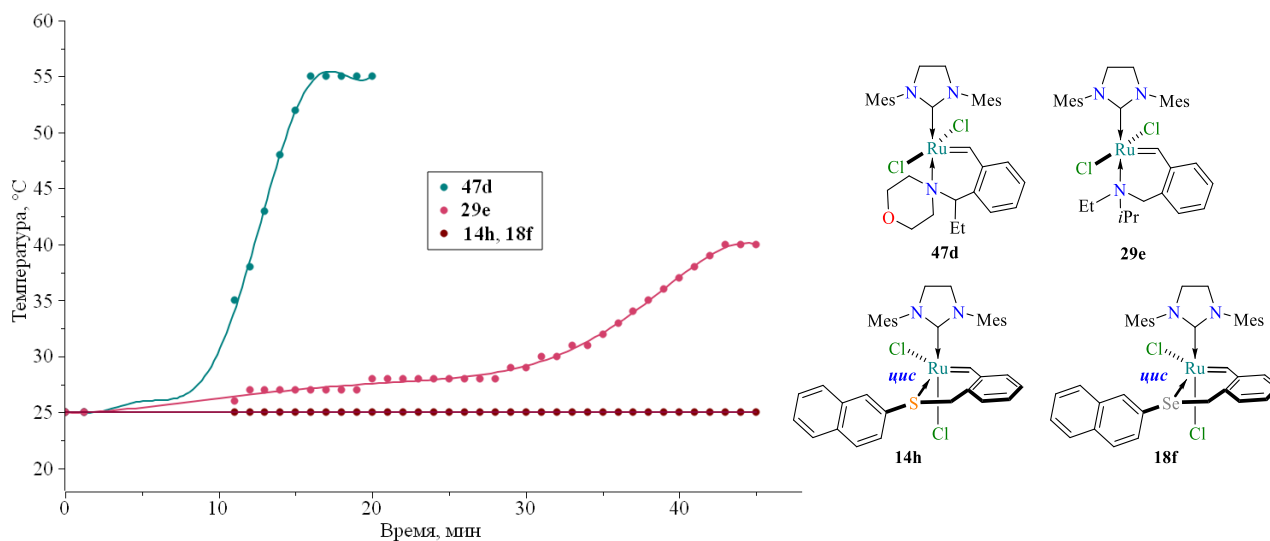


Рисунок 20. График зависимости температуры реакционной смеси от времени для реакции ROMP норборнена **64** (50 ммоль, 9.7 г) в присутствии катализаторов **14h**, **18f**, **29e**, **47d** (0.5 мол.%, 0.25 ммоль), предварительно растворенных в сухом дихлорметане (1 мл).



Данные графиков 19 и 20 позволяют сделать следующие заключения об активности комплексов рутения в реакциях полимеризации алкенов с раскрытием цикла.

1. Все комплексы, кроме *цис*-хелатов **14h** и **18f**, способны катализировать реакцию метатезисной полимеризации при комнатной температуре. При этом исходя из экспериментальных данных их можно разделить на высоко реакционноспособные (**9a**, **13h**, **30e** и **HG-II**, рис. 19) и умеренно активные (**29e** и **47d**, рис. 20).
2. Коммерчески доступный комплекс **HG-II** проявил себя как наиболее активный катализатор (наибольшая среди всех изучаемых комплексов температура экзотермы – 90 °C, наименьшее время её достижения – 20 секунд). Комплексы рутения **9a** и **13h** незначительно

уступают в активности хелату **HG-II**. Азотсодержащий рутениевый комплекс **30e** (рис. 19) обладает сниженной активностью, тем не менее, отложенный старт полимеризации (1 мин) может иметь практическое значение для промышленных процессов, в которых важна предварительная гомогенизация больших масс мономера.

3. Начало полимеризации в присутствии комплекса **47d**, высокоактивного в других типах реакции метатезиса олефинов, начинается лишь с десятой минуты, при этом максимальная температура составляет 55 °С. Такое поведение связано со стерическим объёмом заместителей при хелатирующем атоме азота и в бензильном положении. Вероятно, стерический фактор оказывает решающее влияние на ключевую стадию катализа, [2+2] циклоприсоединение, несмотря на лабильность координационной связи азот-рутений.

4. Комплекс **29e** неактивен в отсутствие нагревания. Полимеризация начинается лишь через 30 мин после смешения мономера с раствором катализатора. Отложенный старт полимеризации обусловлен большей прочностью связи азот-рутений по сравнению с морфолинсодержащим аналогом **47d**.

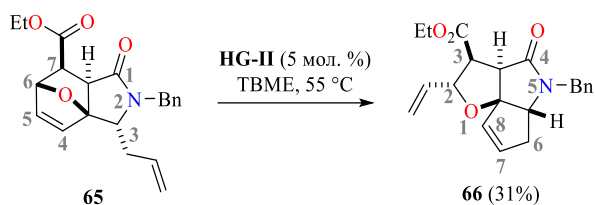
7. Применение азотсодержащих хелатов рутения для синтеза системы цикlopента[*b*]фуоро[2,3-*c*]пиррола.

Метатезис олефинов является одним из наиболее эффективных путей синтеза новых полициклических систем, аналогичных природным [147]. В частности, реакция метатезиса с раскрытием и образованием цикла (RRM) стала мощным инструментом для получения би- и полициклических алкенов [148]. Для демонстрации возможностей использования в тонком органическом синтезе описанных работе рутениевых комплексов в качестве исходных соединений были выбраны доступные 3а,6-эпоксизоиндолы **65**. Эти производные изоиндола ранее были получены на кафедре органической химии РУДН в три стадии [71,149,150]. Оксабициклопентены **65** являются удобными объектами для исследования в реакциях RRM благодаря наличию в их структуре двух кратных связей.

Целью этой части диссертации явилась разработка удобного подхода для создания трициклической системы цикlopента[*b*]фуоро[2,3-*c*]пиррола [151].

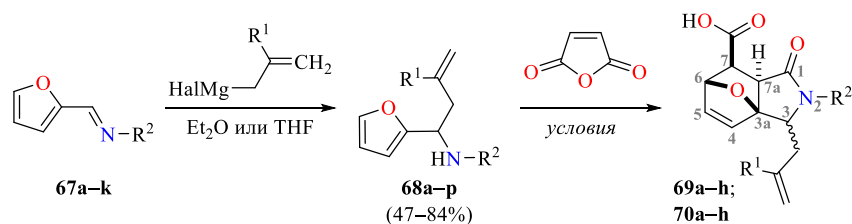
Первые описанные в литературе эксперименты проводились с использованием в качестве исходного вещества этилового эфира **65**, а в качестве катализатора комплекса **HG-II** и выявили принципиальную возможность создания трициклов типа **66** реакцией RRM (схема 29). Отметим, что в реакцию RRM гладко вступал только тот диастереомер **65**, у которого 3-аллильный заместитель и 3а,6-эпоксिमостик имели *транс*-расположение относительно плоскости изоиндольного кольца.

Схема 29.



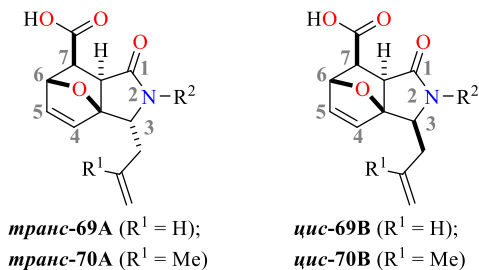
Принимая во внимание невысокий выход продукта **66**, а также значительный фармакологический потенциал образующейся гетероциклической системы [151], было принято решение систематически исследовать реакцию метатезиса эпоксиизоиндолонов **65**. В первую очередь, по схеме 30 были синтезированы 3-аллил-3а,6-эпоксиизоиндоло-7-карбоновые кислоты (**69а–р** и **70а–h**). Для этого на первой стадии азометины **67а–р**, полученные конденсацией первичных аминов и фурфурола, вводили во воздействие с аллилмагнибромидом или металилмагнихлоридом. Гомоаллиламины **68а–р** выделяли фракционированием в вакууме в виде малоподвижных бесцветных масел. Их физико-химические характеристики совпадали с описанными ранее в работах [71,149,150].

Схема 30.



Полученные таким образом фурфуриламины **68а** легко вступали в реакцию с малеиновым ангидридом, в результате чего образовывались аллил- и металилзамещённые изоиндолокарбоновые кислоты **69а–h** и **70а–h** [71,149,150]. Реакция tandemного ацилирования / [4+2] циклоприсоединения является стереоселективной и приводит к *экзо*-аддуктам Дильса-Альдера в виде смеси двух диастереоизомеров, различающихся взаимным расположением 3-аллильного (*транс*-**69А** и *цис*-**69В**) или 3-металильного (*транс*-**70А** и *цис*-**70В**) фрагмента и 3а,6-эпоксиостика (рис. 21).

Рисунок 21. Пространственное строение *транс*- и *цис*-изомеров **69** и **70**.



Соотношение *цис/транс* изомеров варьировало в зависимости от условий проведения реакции и имеющихся в амине заместителей R^1 и R^2 (таблица 33). Принимая во внимание, что наибольшее влияние на ход реакции Дильса-Альдера оказывают катализатор, температура и

полярность растворителя, были проведены эксперименты по исследованию зависимости диастереоизомерного состава кислот **69** и **70** от условий осуществления реакции [152–154]. Для этого в качестве модельных были выбраны наиболее доступные фурфуриламины **68**. Катализ последней стадии схемы 30 кислотами Льюиса (10–25 мол.% AlEt_3 , $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, TiCl_4) в ацетонитриле, толуоле или дихлорметане оказался неэффективным, что, вероятно, объясняется быстрым связыванием (инактивацией) кислоты Льюиса карбоксильной группой продуктов **69** и **70**. Добавки кислот Льюиса почти не влияли на диастереоселективность [4+2] циклоприсоединения, однако создавали проблемы на стадии выделения целевых изоиндолов **69** и **70**. В дальнейшем было принято решение отказаться от использования катализаторов, сосредоточившись на оценке влияния температуры и растворителя.

Без добавления катализаторов целевые карбоновые кислоты **69a–h** и **70a–h** получали в различных растворителях путём смешивания эквимольных количеств амина **68** и малеинового ангидрида. С учётом того, что кислоты **69** и **70** плохо растворяются в большинстве органических растворителей, их выделение осуществлялось путём простого фильтрования реакционных смесей. Выход целевых продуктов реакции в ацетонитриле был наименьшим как при комнатной, так и при повышенной температуре, что, по всей видимости, обусловлено частичной растворимостью кислот **69** и **70** в MeCN (табл. 33).

В результате более чем 50 экспериментов, было показано, что *цис*-изомеры **69B** и **70B**, которые не дают цикlopента[*b*]фура[2,3-*c*]пирролов типа **66** в реакции метатезиса, преимущественно образуются при комнатной температуре в дихлорметане (их среднее содержание в смесях составляет 92%). Искомые *транс*-изомеры **69A** и **70A** преимущественно образуются при значительно более низких температурах (–20 – –16 °C). При этой температуре в дихлорметане среднее содержание в *транс*-изомеров **69A** и **70A** в смесях составило ~ 68%. Понижение температуры этой реакции до –30 °C резко снижает скорость взаимодействия между малеиновым ангидридом и вторичными аминами **68**.

При проведении реакции в толуоле или бензоле наблюдается небольшое превалирование *транс*-изомера **69A** и **70A** как при комнатной температуре, так и при кипячении. Отметим, что кипячение в толуоле даёт выигрыш во времени осуществления эксперимента, которое может быть сокращено до 1 ч. Однако для более корректного сопоставления полученных результатов все реакции при нагревании проводились в течение 3 ч (таблица 33).

Таблица 33. Влияние растворителей и температуры на выходы и диастереоизомерный состав 3-аллил-1-оксо-3а,6-эпоксиизоиндол-7-карбоновых кислот *транс*-**69A**/*цис*-**69B** и *транс*-**70A**/*цис*-**70B**. Соотношения изомеров были установлены методом ^1H ЯМР.

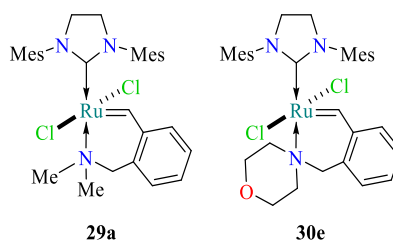
№	Заместители	Условия, соотношения <i>транс</i> - 69A / <i>цис</i> - 69B и <i>транс</i> - 70A / <i>цис</i> - 70B изомеров и общие выходы (%)
---	-------------	--

	R ¹	R ²	CH ₂ Cl ₂ –16 °C, 72 ч	CH ₂ Cl ₂ r.t., 72 ч	MeCN r.t., 72 ч	MeCN Δ, 3 ч	PhH Δ, 3 ч	PhMe r.t., 72 ч	PhMe Δ, 3 ч
69a	H	Ph	76/24 (43)	7/93 (58)	47/53 (45)	44/56 (15)	59/41 (82)	48/52 (85)	59/41 (90)
69b	H	3-MeC ₆ H ₄	63/37 (49)	6/94 (65)	59/41 (41)	52/48 (25)	58/42 (85)	55/45 (90)	57/43 (92)
69g	H	4-IC ₆ H ₄	75/25 (52)	0/100 (67)	25/75 (38)	28/72 (23)	52/48 (86)	78/22 (90)	71/29 (91)
70a	Me	Ph	68/32 (63)	23/77 (75)	53/47 (62)	50/50 (47)	59/41 (95)	67/33 (97)	67/33 (98)
70e	Me	Bn	60/40 (64)	4/96 (77)	55/45 (65)	58/42 (54)	59/41 (96)	59/41 (98)	56/44 (99)
Средние значения			68/32 (54)	8/92 (68)	48/52 (50)	46/54 (33)	57/43 (89)	61/39 (92)	62/38 (94)

В дальнейших экспериментах использовались смеси изомеров *транс*-**69A**/*цис*-**69B** и *транс*-**70A**/*цис*-**70B**, полученные в дихлорметане при –16 °C или при кипячении в толуоле в течение 3 ч (таблица 34).

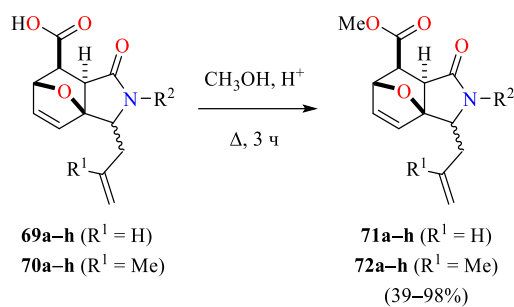
Для исследования каталитической активности рутениевых комплексов в реакции RRM были отобраны два азотсодержащих хелата рутения **29a** и **30e** благодаря относительной лёгкости их получения (рис. 22). Как было установлено ранее (см. раздел 6), катализатор **29a** является наиболее эффективным при повышенных температурах в то время, как комплекс **30e** наиболее активен при комнатной температуре.

Рисунок 22. Азотсодержащие хелаты рутения **29a** и **30e**, отобранные для осуществления реакции RRM.



В первых же экспериментах было показано, что непосредственное введение кислот **69** и **70** в реакцию RRM не представляется возможным из-за их плохой растворимости даже в хлороформе и дихлорметане. Помимо этого, имелись опасения, что открытая карбоксильная группа способна связывать катализаторы типа Ховейды-Граббса в нерастворимые комплексы. Поэтому кислоты **69** и **70** были предварительно превращены в соответствующие метиловые эфиры **71a–h** и **72a–h** реакцией этерификации (схема 31, таблица 34).

Схема 31.



Как показано в таблице 34, соотношение *цис*- и *транс*-изомеров меняется несущественно в ходе реакции этерификации кислот **69a**, **69h**, **70c**, **70f**, то есть эпимеризация исходных кислот и их эфиров **71** и **72** за счёт термической *ретро*-реакции Дильса-Альдера почти не наблюдается. Эфиры **71** и **72** выделяли в виде кристаллических бесцветных порошков, которые оказались прекрасно растворимы в дихлорметане.

Таблица 34. Заместители, изомерное соотношение и выходы производных изоиндола **69**, **70**, **71** и **72**. Условия: ^a *PhMe*, Δ, 3 ч; ^b *CH₂Cl₂*, –16 °C, 72 ч.

Соединение	R ¹	R ²	Соотношение <i>транс</i> -69A/ <i>цис</i> -69B	Выход кислот 69, %	Соотношение <i>транс</i> -71A/ <i>цис</i> -71B	Выход эфиров 71, %
a	H	Ph	67/33	90 ^a	79/21	85
b	H	3-MeC ₆ H ₄	50/50	95 ^a	69/31	63
c	H	Bn	90/10	57 ^b	85/15	85
d	H	3-ClC ₆ H ₄	76/24	48 ^b	70/30	80
e	H	4-ClC ₆ H ₄	80/20	91 ^a	70/30	72
f	H	4-BrC ₆ H ₄	80/20	92 ^a	72/28	70
g	H	4-IC ₆ H ₄	74/26	52 ^b	59/41	63
h	H	3-Cl,4-FC ₆ H ₃	57/43	90 ^a	66/34	86
Соединение	R ¹	R ²	Соотношение <i>транс</i> -70A/ <i>цис</i> -70B	Выход кислот 70, %	Соотношение <i>транс</i> -72A/ <i>цис</i> -72B	Выход эфиров 72, %
a	Me	Ph	76/24	63 ^b	55/45	53
b	Me	3-MeC ₆ H ₄	60/40	67 ^b	45/55	73
c	Me	4-MeC ₆ H ₄	51/49	93 ^a	50/50	98
d	Me	4- <i>i</i> PrC ₆ H ₄	71/29	88 ^a	87/13	82
e	Me	Bn	67/33	64 ^b	42/58	57
f	Me	2-ClC ₆ H ₄	71/29	63 ^b	75/25	95
g	Me	3-ClC ₆ H ₄	68/32	69 ^b	83/17	78
h	Me	4-BrC ₆ H ₄	76/24	64 ^b	57/43	56

Следующая проблема, которую предстояло решить перед исследованием реакции метатезиса, заключалась в разработке удобного метода разделения диастереомерных смесей сложных эфиров **71A/71B** и **72A/72B**. В качестве модельных субстратов для поиска оптимальных методов разделения были выбраны смеси диастереоизомеров **71aA/71aB** (79/21), **71eA/71eB** (16/84), **71fA/71fB** (29/71) и **72hA/72hB** (57/43). Как наиболее простой вариант,

была изучена дробная кристаллизация диастереомеров **71A/71B** и **72A/72B** из различных растворителей (этилацетат, гексан, метанол, тетрагидрофуран, хлороформ и их смеси). Было обнаружено, что метанол отлично подходит для дробной кристаллизации всех модельных аллилсодержащих эфиров **71**. Эффективное отделение менее растворимого *цис*-диастереомера (**71B**) становилось возможным после перемешивания порошка смеси диастереомеров в метаноле при 45–50 °С в течение 30 мин. Из маточного раствора путём двукратной перекристаллизации из метанола удавалось выделять смеси сильно обогащённые более растворимым *транс*-диастереомером (**71A**) (таблица 35).

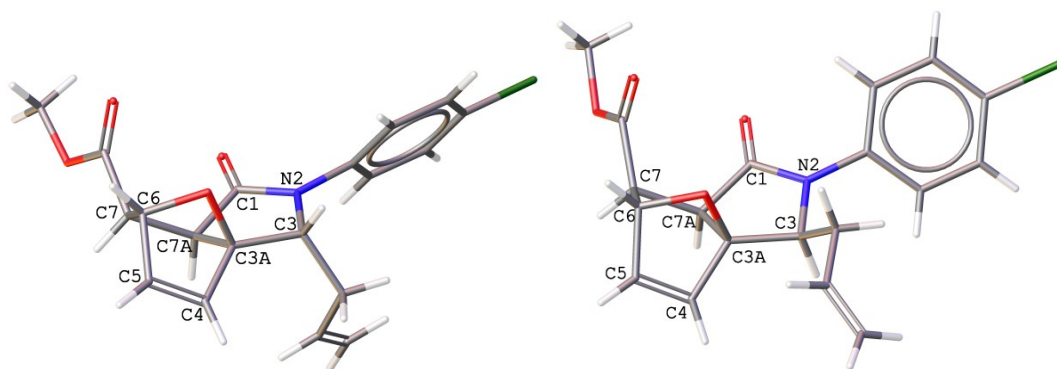
Разделение изомеров метиллильных производных типа **72h** предложенным методом не является столь же эффективным, как для их аллильных аналогов **71**. В этом случае удаётся получать смеси диастереомеров с превалирующим содержанием *транс*-изомера **72hA/72hB** = 65/35 (таблица 35).

Таблица 35. Выходы, заместители и соотношение изомерных эпоксиизоиндолов **71a**, **71e**, **71f** и **72h**, полученных в ходе дробной кристаллизации из метанола.

Исходное соединение	R ¹	R ²	Соотношение <i>транс</i> - 71A/цис - 71B до кристаллизации	Соотношение <i>транс</i> - 71A/цис - 71B после кристаллизации	Выход эфиров 71 после кристаллизации, %
71a	H	Ph	67/33	95/5	53
				2/98	12
71e	H	4-ClC ₆ H ₄	80/20	98/2	46
				8/92	18
71f	H	4-BrC ₆ H ₄	80/20	99/1	46
				5/95	12
Исходное соединение	R ¹	R ²	Соотношение <i>транс</i> - 72A/цис - 72B до кристаллизации	Соотношение <i>транс</i> - 72A/цис - 72B после кристаллизации	Выход эфира 72h после кристаллизации, %
72h	Me	4-BrC ₆ H ₄	76/24	65/35	45

Установление пространственной структуры изомеров кислот **69A/69B**, **70A/70B** и их эфиров **71A/71B**, **72A/72B** было выполнено в предыдущих работах на основании анализа особенностей спектров ЯМР [71,149,150]. Нами были получены данные РСА для пары изомеров метилового эфира **71eA/71eB**, что надёжно подтвердило взаимное расположение заместителя в третьем положении гетероцикла и эпоксидного мостика (рис. 23).

Рисунок 23. Структуры *транс*-**71eA** (слева) и *цис*-**71eB** (справа) метиловых эфиров 3-аллил-2-(4-хлорфенил)-1-оксо-1,2,3,6,7,7а-гексагидро-3а,6-эпоксиизоиндоло-7-карбоновых кислот.



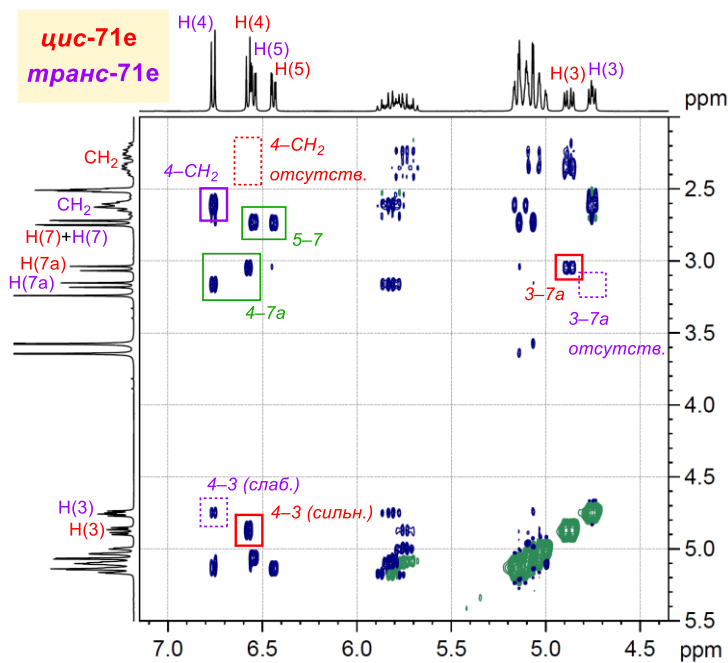
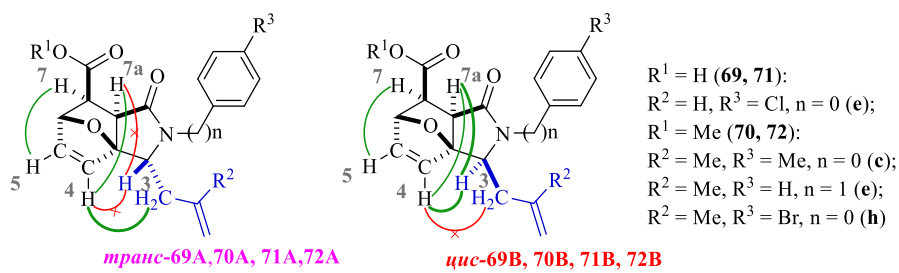
Монокристаллы индивидуальных диастереоизомеров **71e** были получены из растворов соответствующих эпоксиизоиндолов в диэтиловом эфире. Для установления надёжной корреляции между данными РСА и ЯМР было измерено расстояние между некоторыми сближенными атомами в кристаллических структурах **71e** (ключевой фактор для анализа спектров ЯМР при помощи ЯЭО) (таблица 36).

Таблица 36. Избранные межатомные расстояния (Å) в сложных эфирах **71eA** и **71eB** по данным РСА. ^a C(10) – метиленовый атом углерода аллильного фрагмента.

Расстояние (Å)	<i>транс</i> - 71eA	<i>цис</i> - 71eB
H(3)···H(7a)	3.781(1)	2.915(1)
H(3)···H(4)	3.493(1)	2.871(1)
C(10) ^a ···H(4)	4.521(2)	3.772(5)

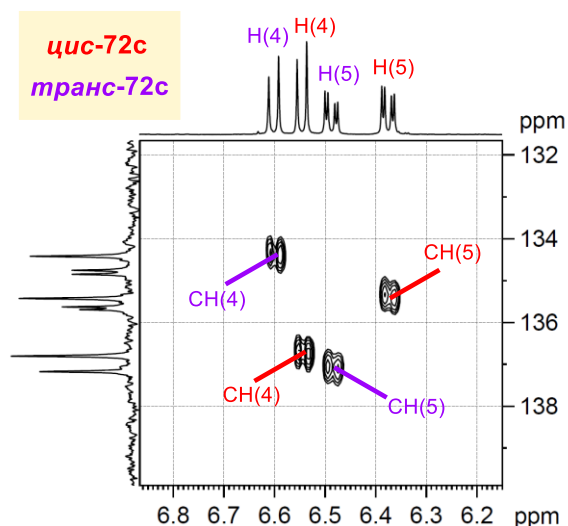
Результаты РСА хорошо коррелируют с данными 2D ЯЭО ЯМР, полученными для соединений **69e**, **70c,e,h**, **71e** и **72c,e,h** (A/B). Все образцы имеют схожие кросс-пики в спектрах ЯЭО. Ключевые взаимодействия между атомами показаны на рисунке 24. Отметим сильное взаимодействие через пространство между атомами H(4)–H(7a) и H(5)–H(7) в обоих диастереоизомерах, что говорит в пользу идентичной *эндо*-конфигурации протонов H(7) и H(7a). В спектре ЯЭО наблюдаются сильные результирующие кросс-пики между протонами H(4)–H₂C для *транс*-диастереоизомера **A** и между протонами H(3)–H(7a) для *цис*-диастереоизомера **B** (зелёные стрелки на рисунке 28), что подтверждает их пространственную близость (< 3 Å) и полностью соотносится с данными РСА (см. таблицу 36). Кросс-пики между парами протонов H(4)–H(3) и H(3)–H(7a) в *транс*-диастереоизомере **A** и H(4)–H₂C *цис*-диастереоизомере **B** отсутствуют в спектрах ЯЭО (перечёркнутые красные стрелки на рис. 24).

Рисунок 24. Ключевые кросс-пики в спектрах 2D ЯЭО ЯМР для *транс* и *цис*-изомеров соединений **69e**, **70c,e,h**, **71e** и **72c,e,h** (A/B) (сверху). Представление части спектра 2D ЯЭО для смеси *транс*- (фиолетовый) и *цис*- (красный) диастереоизомеров аллильного производного **71e** (снизу).



В спектрах 2D HSQC подробно изученных образцов соединений **69e**, **70c,e,h**, **71e** и **72c,e,h** также имеются характеристичные корреляционные сигналы (рис. 25). В частности, наблюдаются кросс-пики между атомами алкенильного фрагмента CH(4) и CH(5), ароматическими фрагментами *пара*-замещённых производных (*орто*-CH / *мета*-CH) и атомами алифатических CH₂-групп аллильных и метиллильных фрагментов. Некоторые значения химических сдвигов (δ , м.д.) сигналов в протонных и углеродных спектрах являются характеристичными для всего *цис* или *транс*-ряда эпоксиизоиндолов. Такими реперами служат сигналы протонов H(3), H(4), H(5), H(7a) и атомов углерода CH(3), C(3a), C(4) и C(5). Например, как показано выше в этом абзаце, положения сигналов атомов углерода C(4) и C(5) на шкале ЯМР в эфирах **72A**, “меняются местами” при переходе к их изомерам **72B** (см. рис. 25). Этот и другие особенности ЯМР спектров соединений **69–72** позволяет делать их отнесение к рядам **A** или **B**, не прибегая к двумерным методикам ЯМР или PCA.

Рисунок 25. Характеристичные взаимодействия атомов водорода и углерода $\text{CH}(4)$ и $\text{CH}(5)$ в спектрах 2D HSQC на примере смеси транс- и цис-диастереоизомеров соединения **72с**.



Заключительным этапом работы стало изучение рециклизации сложных эфиров **71aA–71hA** и **72aA–72hA** под действием катализаторов **29a** и **30e**. В качестве модельных использовались индивидуальные *транс*-изомеры **71aA**, **71eA** и **72hA**, рециклизация которых в реакции RRM заканчивалась образованием соответствующих цикlopента[*b*]фуоро[2,3-*c*]пирролов **73a,e** и **74h** (схема 32). Из-за низкой растворимости эфиров **71aA–71hA** и **72aA–72hA** в толуоле и бензоле в этих экспериментах использовались полярные галогенсодержащие некоординирующие растворители – дихлорметан и хлороформ. При температурах ниже 50 °C не происходит образование трициклов **73a,e** и **74h**. В кипящем хлороформе хелат **30e** эффективно катализирует рециклизацию только 3-аллилзамещённого эпоксиизоиндола **71aA**. Комплекс **29a** способен проявлять каталитические свойства в даже в условиях микроволнового синтеза при температуре до 140 °C в полярных растворителях, что оказалось полезным для получения трицикла **74h** исходя из металлil-производного эпоксиизоиндола **72hA** [127]. Количество обоих катализаторов **29a** и **30e** во всех экспериментах не превышало 0.5 мол.%, а время реакции было заметно сокращено по сравнению с близкими по содержанию работами, опубликованными ранее [47,155,156].

В результате оптимизации методики RRM реакции для получения трициклов **73a–h** были разработаны следующие условия реакции метатезиса: кипячение в хлороформе в течение 30 мин в присутствии 0.5 мол.% комплекса **30e**. Для построения гомологов **74a–h** оптимальным оказался синтез с микроволновой активацией в дихлорметане при температуре 120 °C в течение 10 мин с использованием катализатора **29a** (0.5 мол.%) (схема 32 и таблица 37, зелёные строки).

Схема 32.

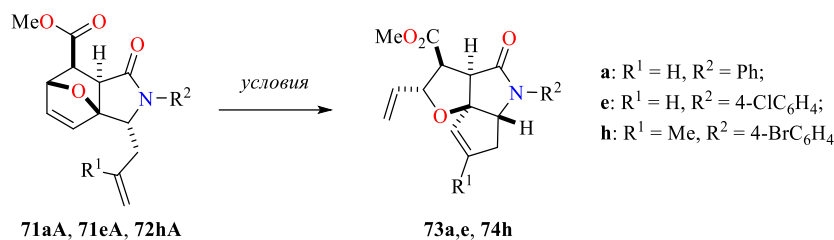


Таблица 37. Оптимизация условий реакции RRM для модельных соединений **71A** и **72A**. Указан выход продуктов **73e** и **74h** после колоночной хроматографии.

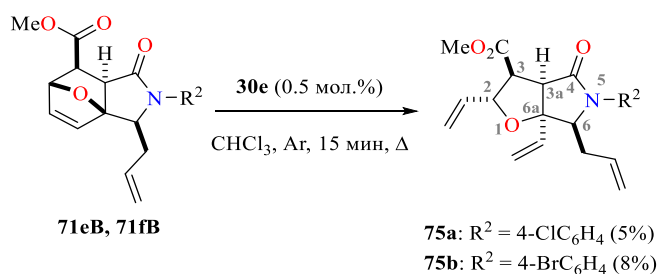
№	Исходное вещество	Катализатор (мол. %)	Условия	Трицикл	Выход, %
1	71eA	29a (0.5)	CHCl ₃ , Δ, 3 ч, Ar	73e	85
2		30e (0.5)	CHCl ₃ , Δ, 1.5 ч, Ar		80
3		30e (0.5)	CHCl ₃ , Δ, 1.0 ч, Ar		82
4		30e (0.5)	CHCl ₃ , Δ, 0.5 ч, Ar		83
5		HG-II (0.5)	CHCl ₃ , Δ, 0.5 ч, Ar		74
6		30e (0.5)	CHCl ₃ , Δ, 0.25 ч, воздух		35
7		30e (0.5)	CHCl ₃ , Δ, 0.25 ч, Ar		80
8		30e (0.5)	CH ₂ Cl ₂ , Δ, 3 ч, Ar		58
9		30e (0.5)	CH ₂ Cl ₂ , Δ, 1.5 ч, Ar		52
10		30e (0.5)	CH ₂ Cl ₂ , Δ, 0.5 ч, Ar		37
11		30e (1.0)	CHCl ₃ , Δ, 0.25 ч, Ar		85
12		30e (1.0)	CHCl ₃ , Δ, 0.5 ч, Ar		85
13		30e (0.1)	CHCl ₃ , Δ, 0.25 ч, Ar		30
14		30e (0.1)	CHCl ₃ , Δ, 1 ч, Ar		51
15		30e (0.1)	CHCl ₃ , Δ, 1.5 ч, Ar		54
16		30e (0.1)	CHCl ₃ , Δ, 3 ч, Ar		55
17	72hA	29a (0.5)	CHCl ₃ , Δ, 30 мин, Ar, MW, 120 °C	74h	55
18		29a (0.5)	CHCl ₃ , Δ, 20 мин, Ar, MW, 120 °C		52
19		29a (0.5)	CHCl ₃ , Δ, 10 мин, Ar, MW, 120 °C		45
20		29a (0.5)	CH ₂ Cl ₂ , Δ, 30 мин, Ar, MW, 120 °C		85
21		29a (0.5)	CH ₂ Cl ₂ , Δ, 20 мин, Ar, MW, 120 °C		84
22		29a (0.5)	CH ₂ Cl ₂ , Δ, 15 мин, Ar, MW, 120 °C		80
23		29a (0.5)	CH ₂ Cl ₂ , Δ, 10 мин, Ar, MW, 100 °C		0
24		29a (0.5)	CH ₂ Cl ₂ , Δ, 10 мин, Ar, MW, 120 °C		82
25		HG-II (0.5)	CH ₂ Cl ₂ , Δ, 10 мин, Ar, MW, 120 °C		42
26		29a (1.0)	CH ₂ Cl ₂ , Δ, 10 мин, Ar, MW, 120 °C		83
25		29a (1.0)	CH ₂ Cl ₂ , Δ, 15 мин, Ar, MW, 120 °C		85
26		29a (0.1)	CH ₂ Cl ₂ , Δ, 10 мин, Ar, MW, 120 °C		43
27		29a (0.1)	CH ₂ Cl ₂ , Δ, 15 мин, Ar, MW, 120 °C		47

Было небезынтересно сравнить каталитическую активность катализаторов **29a**, **30e** и коммерчески доступного комплекса **HG-II** (см. строки 4, 5, 24 и 25 в таблице 37). Анализ

выходов целевых трициклов **73e** и **74h** позволяет говорить о меньшей активности коммерчески доступного катализатора **HG-II**.

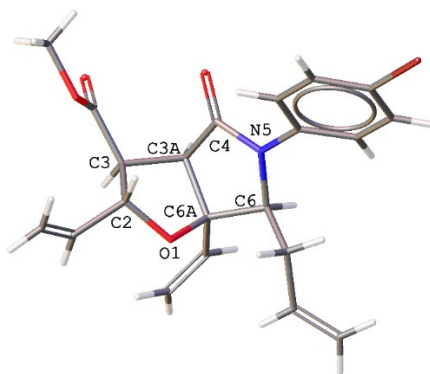
Аналогичные эксперименты с индивидуальными *цис*-изомерами **71eB** и **71fB** показали, что в широком диапазоне условий субстраты **71B** претерпевают быструю полимеризацию под действием обоих катализаторов **29a** и **30e** (0.5–5 мол.%). Продукты полимеризации выделить и охарактеризовать не представляется возможным, однако в двух случаях, **71eB** ($R^1 = H$, $R^2 = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$) и **71fB** ($R^1 = H$, $R^2 = 4\text{-BrC}_6\text{H}_4$), удалось выделить с низким выходом промежуточные продукты метатезисной полимеризации **75** (схема 33). Препаративное выделение фуropyрролов **75a,b** возможно только при времени экспозиции реагентов менее 15 мин в среде кипящего хлороформа (при более продолжительном нагревании мономерные продукты полностью полимеризуются).

Схема 33.



Пространственная структура одного из триенов **75** была установлена методом РСА (рис. 26).

Рисунок 26. Молекулярная структура фуropy[2,3-*c*]пиррола **75b** по данным РСА.



Отметим, что при необходимости, соединения **75a** и **75b** могут быть получены с высокими выходами (90% и 87% соответственно) из эфиров **71eB** и **71fB** реакцией кросс-метатезиса с раскрытием цикла в атмосфере этилена (CH_2Cl_2 , 2 бар, 100 °С, 6 ч) в присутствии катализатора **29a** (0.5 мол.%).

Оптимизированные условия реакции метатезиса индивидуальных диастереомеров 3-аллилизойндолов планировалось распространить на весь ряд сложных эфиров **71** и **72**. При этом, главный недостаток, необходимость предварительного разделения диастереоизомеров **A** и **B**, нами преодолен не был. В этой связи, с учётом того, что *цис*-изомеры **71B** и **72B**

полимеризуются быстро и полностью, был предложен более простой путь синтеза трициклов **73** и **74** исходя из смесей диастереоизомеров **71A/71B** и **72A/72B** (схема 34). Этот подход не является атом-экономичным, но позволяет избежать время затратной процедуры дробной кристаллизации. Так как все полимерные продукты легко оделяются флеш-хроматографией на силикагеле (элюент – этилацетат/гексан 1:3), целевые цикlopента[*b*]фуоро[2,3-*c*]пирролы **73a–h** и **74a–h** могут быть легко и с относительно высокими выходами выделены из реакционных смесей после реакции RRM (таблица 38).

Схема 34.

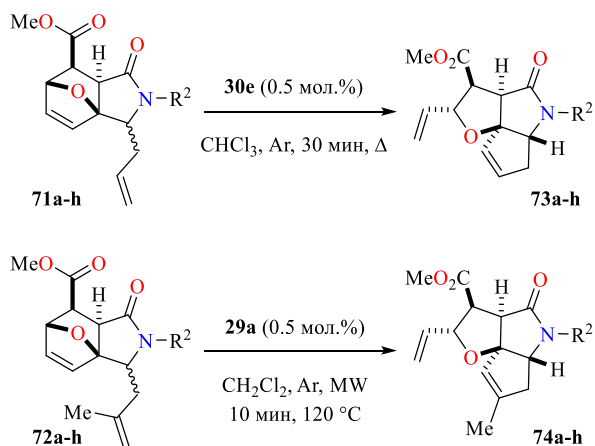


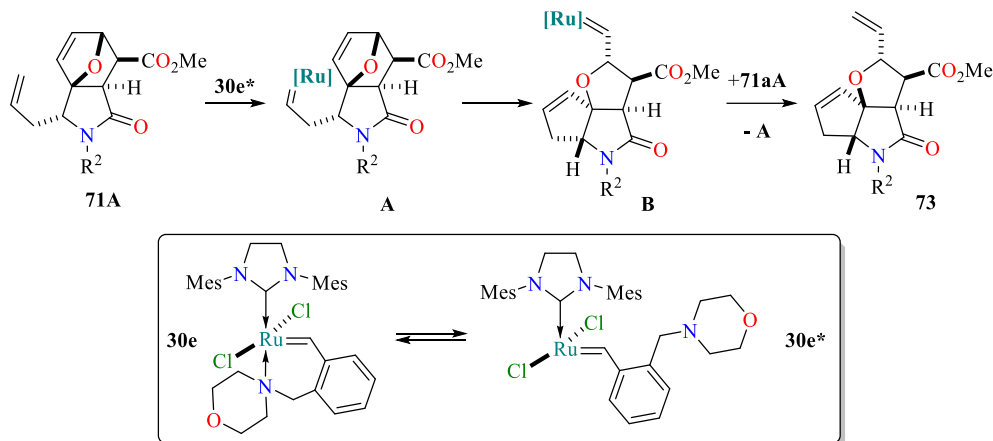
Таблица 38. Выходы трициклов **73** и **74**, полученных из смесей диастереоизомеров **71A/71B** и **72A/72B**, после флеш-хроматографии.

Соединение	R ¹	R ²	Соотношение <i>транс</i> - 71A/цис - 71B и <i>транс</i> - 72A/цис - 72B в исходной	Выход 73 и 74 , %	Выход 73 и 74 в пересчёте на <i>транс</i> -изомер 71A или 72A , %
73a	H	Ph	79/21	68	86
73b	H	3-MeC ₆ H ₄	69/31	57	82
73c	H	Bn	85/15	65	76
73d	H	3-ClC ₆ H ₄	70/30	57	81
73e	H	4-ClC ₆ H ₄	70/30	63	90
73f	H	4-BrC ₆ H ₄	72/28	63	88
73g	H	4-IC ₆ H ₄	59/41	48	81
73h	H	3-Cl,4-FC ₆ H ₃	66/34	54	82
74a	Me	Ph	55/45	50	91
74b	Me	3-MeC ₆ H ₄	45/55	38	84
74c	Me	4-MeC ₆ H ₄	50/50	44	88
74d	Me	4- <i>i</i> PrC ₆ H ₄	87/13	62	71
74e	Me	Bn	42/58	39	93
74f	Me	2-ClC ₆ H ₄	75/25	59	79
74g	Me	3-ClC ₆ H ₄	83/17	61	73
74h	Me	4-BrC ₆ H ₄	57/43	52	91

В заключении этого раздела приводятся предполагаемые механизмы реакции метатезиса для субстратов **71** и **72**.

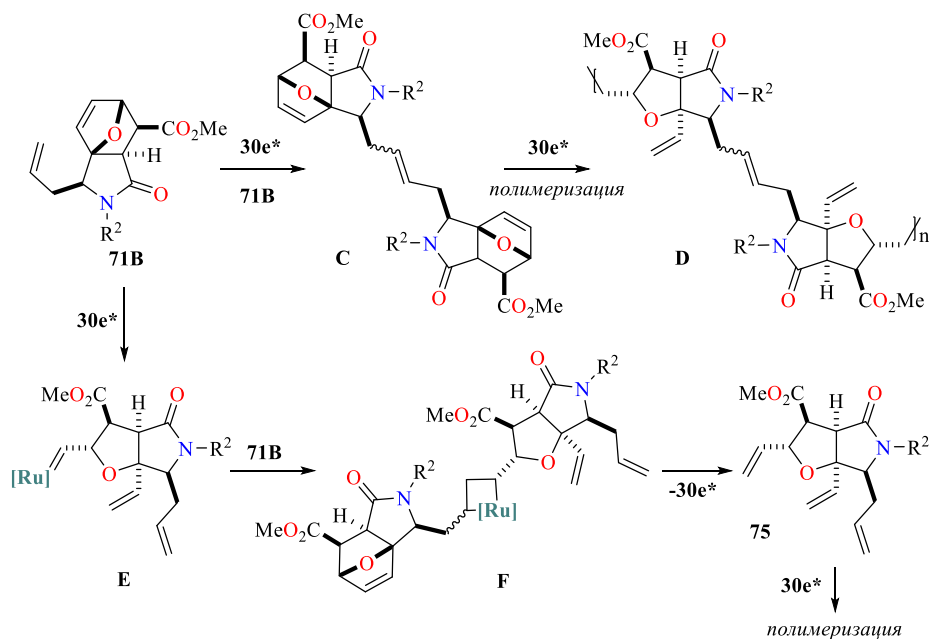
Исходя из теоретических представлений о механизме RRM можно предположить две возможные последовательности протекания реакции превращения **71/72** в **73/74** соответственно: ROM/RCM и RCM/ROM [157]. На схеме 35 изображён предполагаемый механизм взаимодействия эпоксиизоиндола **71A** и катализатора **30e**, который хорошо согласуется с ранее опубликованными данными [158,159].

Схема 35.



Механизм, приведённый на схеме 35, предполагает, что метатезис с образованием цикла (RCM) предшествует стадии метатезиса с раскрытием цикла (ROM). Это утверждение косвенно подтверждается тем, что *транс*-3-аллилпроизводные **71A** намного более реакционноспособны по сравнению с их металлильными аналогами **72A**. Очевидно, в первом случае происходит более быстрое циклоприсоединение аллильного фрагмента к каталитически активной частице с образованием соединения **A** (схема 35).

Схема 36.



В реакции метатезиса *цис*-изомеры **71B** и **72B**, которые не вступают в реакцию RRM, превращаются в полимер со структурой **D** через стадию образования промежуточного

соединения **C** (схема 36). Выделенный триен **75** является продуктом раскрытия *эндо*-циклической двойной связи в исходной молекуле **71B** (комплексы **E** и **F**).

В заключении этой части диссертации отметим, что систематические исследования нашей группы в области производных фурана и реакции метатезиса олефинов привели к разработке эффективного метода синтеза системы цикlopента[*b*]фуоро[2,3-*c*]пиррола. Целевые трициклы с высокими выходами образуются исходя из эфиров 3-аллил- или 3-металлил-3а,6-эпоксизондоло-7-карбоновых кислот в присутствии катализаторов Ховейды–Грabbса, содержащих координационную связь азот-рутений в шестичленном хелатном цикле. Показано, что реакция метатезиса с раскрытием и образованием цикла носит стереоселективный характер. В неё вступают только *транс*-изомеры субстратов, тогда как *цис*-изомеры в тех же условиях полимеризуются.

Глава 3. Экспериментальная часть.

Все коммерчески доступные реагенты использовались без дополнительной очистки. Растворители абсолютизировались по стандартным методикам. Для получения рутенийсодержащих комплексов применялась техника работы в безвоздушной атмосфере (техника Шленка). Для проведения тонкослойной хроматографии использовались пластины Sorbfil с люминофором 254 нм (проявление ультрафиолетовым излучением или 0.1% водным раствором KMnO_4). Для колоночной хроматографии использовался силикагель (Kieselgel для колоночной хроматографии 0.04–0.063 мм). Реакции под воздействием микроволнового облучения проводились в аппарате Anton Paar Microwave Synthesis Reactor Monowave 300 с рабочей частотой 2.45 ГГц. ИК спектры соединений были зарегистрированы на ИК Фурье-спектрометре Infracum FT-801 в таблетках KBr для твёрдых образцов или в тонкой плёнке для масел. Масс-спектры высокого разрешения катализаторов были зарегистрированы на спектрометре Bruker autoflex speed, оснащённого твердотельным УФ-лазером с длиной волны 355 нм, работающим в режиме регистрации положительных ионов. Растворы аналитов (2 мг/мл) в дихлорметане наносили на стальные мишени (шлифованная сталь МТР 384; Bruker Daltonics Inc., Германия) и сушили на воздухе.

Спектры ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F и ^{31}P зарегистрированы на спектрометрах Bruker Avance 300, Jeol JNM-ECA 600 и Bruker Avance NEO 700. В качестве внутреннего стандарта при определении химических сдвигов использовались SiMe_4 и CFCl_3 или остаточные сигналы растворителей: для CDCl_3 (^1H : 7.26 м.д., синглет, ^{13}C : 77.2 м.д., триплет), для CD_2Cl_2 (^1H : 5.36 м.д., синглет, ^{13}C : 53.8 м.д., квинтет), $\text{TCE-}d_2$ (1,1,2,2-тетрахлорэтан- d_2) (^1H : 6.00 м.д., синглет, ^{13}C : 73.8 м.д., триплет). Мультиплетность сигналов в ЯМР спектрах обозначена следующим образом: д – дублет, дд – дублет дублетов, ддд – дублет дублет дублетов, дт – дублет триплетов, дкв – дублет квинтетов, м – мультиплет, с – синглет, т – триплет, кв – квинтет, уш – уширенный сигнал.

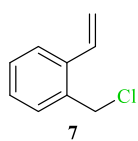
Рентгеноструктурные исследования комплексов рутения проведены на дифрактометре Bruker KAPPA APEX II. Параметры элементарной ячейки уточнялись по всему массиву данных (SAINT-Plus (Version 7.68). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA (2007)). Поправки на поглощение вводились с помощью программы SADABS (Sheldrick G.M.: SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA (2008)). Структуры разрешены прямым методом с использованием программы SHELXS-2014 [160] и уточнены методом полноматричных наименьших квадратов F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов (SHELXL-2018) [161]. Таблицы с кристаллографической информацией структур были получены с использованием программного обеспечения Olex2 [162].

Разупорядоченные молекулы растворителей удаляли с помощью процедуры SQUEEZE программы PLATON [163] с последующим переуточнением структуры.

1. Синтез исходных рутениевых комплексов.

Все используемые в работе рутениевые комплексы (комплекс типа Уилкинсона **1** [117], **Ind I** [118], **Ind II** [47], **Ind III** [47,49]) были получены в соответствии с ранее опубликованными методиками. Их чистота и строение были подтверждены методом ЯМР на ядрах ^{31}P (для комплексов **Ind I** и **Ind II**) и ^1H (для **Ind III**), все полученные результаты совпадали с литературными.

2. Синтез 2-винилбензилхлорида **7**.



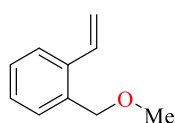
К смеси *N,N*-диметил-2-винилбензиламина **6** (5.00 г, 0.031 моль, 1 экв.) и K_2CO_3 (6.51 г, 0.0465 моль, 1.5 экв.) в сухом тетрагидрофуране (50 мл), предварительно охлаждённого до -78°C в атмосфере аргона, по каплям добавлялся метилхлорформиат (5.05 г, 0.0465 моль, 1.5 экв.) и реакционная смесь перемешивалась в течение 30 мин при указанной температуре. Затем реакционную смесь нагревали до комнатной температуры и перемешивали дополнительно 48 ч. Далее в реакционный сосуд была добавлена вода (50 мл), после чего реакционная смесь экстрагировалась диэтиловым эфиром (3×50 мл). Объединённые органические слои промывали рассолом (100 мл) и выдерживали над безводным сульфатом натрия. Органический растворитель удаляли при пониженном давлении. После флеш-хроматографии на силикагеле с гексаном в качестве элюента продукт был выделен в виде бесцветного масла (4.30 г, 0.028 моль, выход 91%).

Вещество **7** было описано ранее, его спектральные характеристики совпадали с литературными данными [164].

3. Синтез кислородсодержащих стиролов.

3.1 Общая методика получения **8a–d**.

После растворения металлического натрия (0.25 г, 0.011 моль, 1.1 экв.) в соответствующем спирте (30 мл) добавляли 2-винилбензилхлорид **7** (1.52 г, 0.010 моль, 1 экв.) и кипятили реакционную смесь в течение 2–8 ч до окончания реакции (контроль методом ТСХ, элюент гексан). Затем реакционную смесь выливали в воду (50 мл), экстрагировали диэтиловым эфиром (2×50 мл), осушали безводным сульфатом натрия. После фильтрации, растворители удаляли при пониженном давлении. Целевые стиролы **8a–d** выделяли флеш-хроматографией на силикагеле (элюент гексан).



1-(Метоксиметил)-2-винилбензол (**8a**).

Светло-жёлтое масло, 1.39 г, 0.0094 моль, выход 94%.

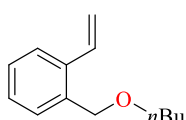
^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 23°C) δ , м.д.: 7.5 (1H, д, $J = 7.4$ Гц, H-3), 7.33 (1H, д, $J = 7.4$ Гц, H-6), 7.30 (1H, т, $J = 7.4$ Гц, H-5), 7.26 (1H, т, $J = 7.4$ Гц, H-4), 7.03 (1H, дд, $J = 11.3$,

17.5 Гц, Н-1-винил), 5.69 (1H, дд, $J = 1.0$, 17.5 Гц, Н-2-винил-*транс*), 5.33 (1H, дд, $J = 1.0$, 11.3 Гц, Н-2-винил-*цис*), 4.51 (2H, с, CH₂O), 3.39 (3H, с, OMe).

¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃, 23 °C) δ , м.д.: 137.1, 134.9, 134.0, 129.2, 128.2, 127.6, 125.7, 116.0, 72.8, 58.1.

ИК (KBr): 3063, 2984, 2925, 2872, 2821, 1627, 1483, 1451, 1382, 1190, 1090, 989, 912, 774, 760, 731 см⁻¹.

HRMS [M+H]⁺ расч. для C₁₀H₁₂O 148.0888, найдено 148.0885.



1-(Бутоксиметил)-2-винилбензол (8b).

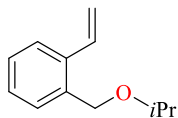
Светло-жёлтое масло, 1.75 г, 0.0092 моль, выход 92%.

¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃, 23 °C) δ , м.д.: 7.53 (1H, д, $J = 7.9$ Гц, Н-3), 7.34 (1H, д, $J = 7.9$ Гц, Н-6), 7.29 (1H, т, $J = 7.3$ Гц, Н-5), 7.25 (1H, т, $J = 7.3$ Гц, Н-4), 7.04 (1H, д, $J = 10.6$, 17.6 Гц, Н-1-винил), 5.69 (1H, д, $J = 17.6$ Гц, Н-2-винил-*транс*), 5.32 (1H, д, $J = 10.6$ Гц, Н-2-винил-*цис*), 4.54 (2H, с, CH₂O), 2.12 (2H, т, $J = 6.4$ Гц, CH₂Pr), 1.62–1.57 (2H, м, CH₂CH₂Et), 1.42–1.37 (2H, м, CH₂CH₂CH₂Me), 0.92 (3H, т, $J = 7.2$ Гц, CH₂CH₂CH₂Me).

¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃, 23 °C) δ , м.д.: 137.1, 135.4, 134.2, 129.1, 128.0, 127.6, 125.7, 115.8, 71.0, 70.3, 31.8, 19.4, 13.9.

ИК (KBr): 2958, 2932, 2866, 1627, 1482, 1454, 1362, 1090, 989, 912, 773, 760, 730 см⁻¹.

HRMS [M+H]⁺ расч. для C₁₃H₁₈O 190.1358, найдено 190.1354.



1-(Изопропилметил)-2-винилбензол (8c).

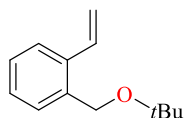
Светло-жёлтое масло, 1.67 г, 0.0095 моль, выход 96%.

¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃, 23 °C) δ , м.д.: 7.52 (1H, д, $J = 7.7$ Гц, Н-3), 7.36 (1H, д, $J = 7.1$ Гц, Н-6), 7.28–7.23 (2H, м, Н-4, Н-5), 7.05 (1H, дд, $J = 11.0$, 17.5 Гц, Н-1-винил), 5.68 (1H, дд, $J = 1.0$, 17.5 Гц, Н-2-винил-*транс*), 5.32 (1H, дд, $J = 1.1$, 11.0 Гц, Н-2-винил-*цис*), 4.55 (2H, с, CH₂O), 3.70 (1H, септ, $J = 6.1$ Гц, CHMe₂), 1.26 (6H, д, $J = 6.1$ Гц, CHMe₂),

¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃, 23 °C) δ , м.д.: 137.0, 135.7, 134.2, 129.0, 128.9, 127.9, 127.6, 125.7, 115.8, 71.1, 68.3, 22.1.

ИК (KBr): 2971, 2931, 2868, 1627, 1483, 1453, 1368, 1334, 1175, 1125, 1055, 913, 773 см⁻¹.

HRMS [M+H]⁺ расч. для C₁₂H₁₆O 176.1201, найдено 176.1205.



1-(Трет-бутоксиметил)-2-винилбензол (8d).

Светло-жёлтое масло, 1.73 г, 0.0091 моль, выход 91%.

¹H ЯМР (600.17 МГц, CDCl₃, 23 °C) δ , м.д.: 7.50–7.48 (1H, м, Н-3), 7.40–7.38 (1H, м, Н-6), 7.25–7.24 (2H, м, Н-4, Н-5), 7.04 (1H, дд, $J = 11.6$, 17.3 Гц, Н-1-винил), 5.67 (1H, дд, $J = 1.2$, 17.3 Гц, Н-2-винил-*транс*), 5.31 (1H, дд, $J = 1.4$, 11.6 Гц, Н-2-винил-*цис*), 4.49 (2H, с, CH₂O), 1.31 (9H, с, CH₃).

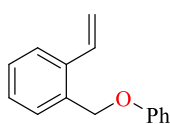
^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , 23 °C) δ , м.д.: 135.7, 135.4, 133.3, 127.8, 126.7, 126.6, 124.6, 114.7, 30.9, 26.6.

ИК (KBr): 2973, 2932, 2871, 1727, 1627, 1601, 1453, 1389, 1363, 1259, 1058, 903, 847, 802, 769, 733 cm^{-1} .

HRMS $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$ 190.1358, найдено 190.1255.

3.2 Методика получения стирола 8e.

После растворения гидроксида натрия (0.44 г, 0.011 моль, 1.1 экв.) и фенола (1.03 г, 0.011 моль, 1.1 экв.) в 1,4-диоксане (30 мл) к реакционной добавляли 2-винилбензилхлорид 7 (1.52 г, 0.010 моль, 1 экв.). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 5 ч до окончания реакции (контроль методом ТСХ, элюент гексан). Затем реакционную смесь выливали в воду (50 мл), экстрагировали диэтиловым эфиром (2×50 мл). Органическую фазу осушали безводным сульфатом натрия. После фильтрации растворители удаляли при пониженном давлении. Целевые стирола 8e выделяли флеш-хроматографией на силикагеле (элюент гексан).



1-(Феноксиметил)-2-винилбензол (8e).

Светло-жёлтое масло, 1.81 г, 0.0086 моль, выход 89%.

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 23 °C) δ , м.д.: 7.56 (1H, д, $J = 7.8$ Гц, H-3), 7.42 (1H, д, $J = 7.3$ Гц, H-6), 7.33–7.26 (4H, м, H-4, H-5, H-3,5-Ph), 7.01–6.96 (4H, м, H-1-винил, H-2,4,6-Ph), 5.70 (1H, д, $J = 17.1$ Гц, H-2-винил-*транс*), 5.34 (1H, д, $J = 11.7$ Гц, H-2-винил-*цис*), 5.07 (2H, с, CH_2O).

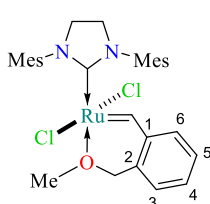
^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , 23 °C) δ , м.д.: 158.7, 137.2, 133.8, 133.6, 129.5, 129.1, 128.5, 127.8, 126.0, 121.0, 116.6, 114.8, 68.15.

ИК (KBr): 3063, 3019, 2922, 2877, 1597, 1494, 1453, 1379, 1301, 1237, 1171, 1077, 1029, 1010, 916, 884, 773, 753, 690 cm^{-1} .

HRMS $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$ 210.1045, найдено 210.1048.

4. Синтез кислородсодержащего хелата рутения 9a.

Рутениевый комплекс **Ind III** (396 мг, 0.53 ммоль, 1.0 экв.) растворяли в абсолютном бензоле (12 мл) в атмосфере аргона в колбе Шленка при постоянном перемешивании, затем в токе аргона добавляли стирол 8a (85 мг, 0.58 ммоль, 1.1 экв.). Реакционную смесь перемешивали при 25 °C в течение 3 ч, а затем охлаждали до –20 °C, осадок отфильтровывали, промывали охлаждёнными до –20 °C гексаном (3×5 мл) и охлаждённым до –20 °C метанолом (3×3 мл) в токе аргона. Образовавшийся зелёный порошок сушили в вакууме до постоянного веса.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-[(метоксиметил)метил]бензилиден]рутений (9a).

Зелёный порошок, 67 мг, 0.11 ммоль, выход 21 %, т.пл. 157.4–154.1 °С (с разл.).

^1H ЯМР (300 МГц, CD_2Cl_2 , 25 °С) δ , м.д.: 18.62 (1H, с, $\text{CH}=\text{Ru}$), 7.50 (1H, т, $J = 7.1$ Гц, H-4- C_6H_4), 7.24 (1H, т, $J = 7.1$ Гц, H-5- C_6H_4), 7.05 (4H, с, H-Mes), 6.96 (1H, д, $J = 7.2$ Гц, H-3- C_6H_4), 6.67 (1H, д, $J = 7.2$ Гц, H-6- C_6H_4), 4.68 (2H, с, OCH_2), 4.10 (4H, с, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.96 (3H, с, OMe), 2.43 (6H, с, Me-Mes), 2.37 (12H, с, Me-Mes).

^{13}C ЯМР (75.5 МГц, CD_2Cl_2 , 25 °С) δ , м.д.: 307.5, 208.5, 146.6, 138.5 (2C), 131.3, 129.2 (2C), 129.1 (2C), 128.9 (2C), 127.7, 125.9, 73.8, 60.6, 51.2 (2C), 20.6, 18.5 (6C).

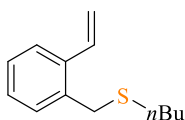
ИК (KBr): 3439, 2967, 2921, 1588, 1478, 1452, 1417, 1261, 1092, 1048, 931, 880, 748, 697, 575 cm^{-1} .

MALDI-ToF MS $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ расч. для $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{ClN}_2\text{ORu}$ 577.1554, найдено 577.1559.

5. Общая методика синтеза серосодержащих стиролов.

Соответствующий тиол (0.011 моль, 1.1 экв.) добавляли к раствору гидроксида натрия (0.62 г, 0.011 моль, 1.1 экв.) в метаноле (40 мл), затем прибавляли 2-винилбензилхлорид **7** (1.52 г, 0.010 моль, 1 экв.) и реакционную смесь кипятили в течение 4–12 ч до окончания реакции (контроль методом ТСХ, элюент гексан). После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь выливали в воду (50 мл), экстрагировали эфиром (2×50 мл), эфирный слой промывали 10% раствором NaOH (100 мл). После выдерживания над безводным сульфатом натрия, фильтрования и удалении растворителей при пониженном давлении, целевые стиролы выделяли флеш-хроматографией на силикагеле (элюент гексан).

2-Винилбензилбутилсульфид (12a).



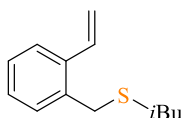
Светло-жёлтое масло, 1.84 г, 0.0089 моль, выход 89%.

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 23 °С) δ , м.д.: 7.51 (1H, д, $J = 7.6$ Гц, H-3), 7.24–7.18 (3H, м, H-4, H-5, H-6), 7.13 (1H, дд, $J = 10.6, 17.2$ Гц, H-1-винил), 5.70 (1H, дд, $J = 1.1, 17.2$ Гц, H-2-винил-*транс*), 5.35 (1H, дд, $J = 1.1, 10.6$ Гц, H-2-винил-*цис*), 3.76 (2H, с, CH_2S), 2.47 (1H, т, $J = 7.3$ Гц, $\text{SCH}_2\text{-CH}_2$), 1.58–1.53 (2H, м, 2-Bu), 1.41–1.35 (2H, м, 3-Bu), 0.89 (3H, т, $J = 7.3$ Гц, Me-Bu).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , 23 °С) δ , м.д.: 137.0, 135.5, 134.3, 130.2, 127.7, 127.5, 126.2, 116.1, 34.1, 31.7, 31.6, 22.1, 13.8.

ИК (KBr): 3177, 3175, 3148, 2970, 2961, 996, 858, 744, 718, 708, 602 cm^{-1} .

HRMS $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{S}$ 207.1202, найдено 207.1195.

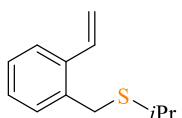
2-Винилбензилизобутилсульфид (12b).

Светло-жёлтое масло, 1.90 г, 0.0092 моль, выход 92%.

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 23 °C) δ , м.д.: 7.52 (1H, д, $J = 7.3$ Гц, H-6), 7.24–7.20 (3H, м, H-3, H-4, H-5), 7.13 (1H, дд, $J = 11.1, 17.2$ Гц, H-1-винил), 5.70 (1H, дд, $J = 1.0, 17.2$ Гц, H-2-винил-*транс*), 5.35 (1H, дд, $J = 1.0, 11.1$ Гц, H-2-винил-*цис*), 3.74 (2H, с, CH_2S), 2.36 (2H, д, $J = 6.8$ Гц, CH_2 -*iPr*), 1.82 (1H, гептет, $J = 6.8$ Гц, CHMe_2), 0.97 (6H, д, $J = 6.8$ Гц, CHMe_2).
 ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , 23 °C) δ , м.д.: 137.1, 135.6, 134.3, 130.2, 127.7, 127.5, 126.2, 116.1, 41.3, 34.6, 28.5, 22.2.

ИК (KBr): 3177, 3172, 3150, 2971, 2970, 996, 718, 707, 601 cm^{-1} .

HRMS $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{S}$ 207.1202, найдено 207.1210.

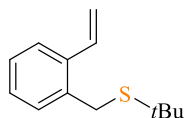
2-Винилбензилизопропилсульфид (12c).

Светло-жёлтое масло, 1.76 г, 0.0090 моль, выход 90%.

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 23 °C) δ , м.д.: 7.51 (1H, д, $J = 7.6$ Гц, H-6), 7.25–7.19 (3H, м, H-3, H-4, H-5), 7.13 (1H, дд, $J = 10.6, 17.7$ Гц, H-1-винил), 5.70 (1H, уш.д, $J = 17.7$ Гц, H-2-винил-*транс*), 5.35 (1H, уш.д, $J = 10.6$ Гц, H-2-винил-*цис*), 3.79 (2H, с, CH_2S), 2.92 (1H, гептет, $J = 6.6$ Гц, CHMe_2), 1.29 (6H, д, $J = 6.6$ Гц, CHMe_2).
 ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , 23 °C) δ , м.д.: 137.0, 135.6, 134.3, 130.1, 127.8, 127.5, 126.2, 116.1, 35.2, 32.9, 23.4.

ИК (KBr): 3180, 3179, 3174, 3148, 2970, 2966, 2961, 1011, 995, 706, 610 cm^{-1} .

HRMS $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{S}$ 193.1045, найдено 193.1051.

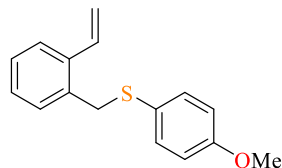
2-Винилбензил-трет-бутилсульфид (12d).

Светло-жёлтое масло, 2.04 г, 0.0099 моль, выход 99%.

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 23 °C) δ , м.д.: 7.50–7.49 (1H, м, H-3), 7.30–7.19 (3H, м, H-4, H-5, H-6), 7.14 (1H, дд, $J = 11.1, 17.2$ Гц, H-1-винил), 5.72 (1H, дд, $J = 1.5, 17.2$ Гц, H-2-винил-*транс*), 5.36 (1H, дд, $J = 1.5, 11.1$ Гц, H-2-винил-*цис*), 3.80 (2H, с, CH_2S), 1.40 (9H, с, *t*Bu).
 ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , 23 °C) δ , м.д.: 137.0, 134.9, 134.2, 130.3, 127.9, 127.4, 125.9, 116.0, 43.0, 30.7.

ИК (KBr): 3180, 3179, 3146, 3033, 2971, 997, 714, 703, 602 cm^{-1} .

HRMS $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{S}$ 207.1202, найдено 207.1212.

2-Винилбензил-4-метоксифенилсульфид (12e).

Светло-жёлтое масло, 2.08 г, 0.0081 моль, выход 81%.

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 23 °C) δ , м.д.: 7.49 (1H, дд, $J = 7.5$ Гц, H-6), 7.27–7.25 (2H, м, H-2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-OMe}$, H-6- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-OMe}$), 7.23–7.20 (1H, м, H-4), 7.13 (1H, тд, $J = 1.5, 7.6$ Гц, H-5), 7.02–7.01 (1H, м, H-6), 6.80–6.78 (2H, м, H-3- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-OMe}$,

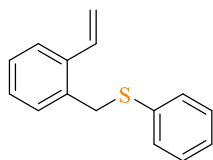
H-5-C₆H₄-OMe), 5.68 (1H, дд, $J = 1.5$, 17.2 Гц, H-2-винил-*транс*), 5.33 (1H, дд, $J = 1.5$, 11.1 Гц, H-2-винил-*цис*), 4.04 (2H, с, CH₂S), 3.78 (3H, с, OMe).

¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃, 23 °C) δ , м.д.: 159.5, 137.1, 134.8, 134.5, 134.2, 130.4, 129.3, 128.3, 127.7, 126.1, 125.9, 116.2, 114.5, 55.4, 39.1.

ИК (KBr): 3152, 2940, 1492, 1277, 967, 760, 757, 749, 707 см⁻¹.

HRMS [M+H]⁺ расч. для C₁₆H₁₇SO 257.0995, найдено 257.0990.

2-Винилбензилфенилсульфид (12f).



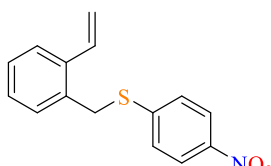
Светло-жёлтое масло, 2.19 г, 0.0097 моль, выход 97%.

¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃, 23 °C) δ , м.д.: 7.51 (1H, уш.д, $J = 7.6$ Гц, H-6), 7.32–7.30 (2H, м, H-2-Ph, H-6-Ph), 7.27–7.15 (6H, м, H-3, H-4, H-5, H-3-Ph, H-4-Ph, H-5-Ph), 7.09 (1H, дд, $J = 11.1$, 17.7 Гц, H-1-винил), 5.70 (1H, дд, $J = 1.5$, 17.7 Гц, H-2-винил-*транс*), 5.34 (1H, дд, $J = 1.5$, 11.1 Гц, H-2-винил-*цис*), 4.15 (2H, с, CH₂S).

¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃, 23 °C) δ , м.д.: 137.2, 136.6, 134.1, 130.3, 130.2, 129.0, 127.9, 126.6, 126.2, 116.5, 37.1.

ИК (KBr): 3176, 3151, 1387, 1163, 998, 971, 711, 700, 601 см⁻¹.

HRMS [M+H]⁺ расч. для C₁₅H₁₅S 227.0889, найдено 227.0874.



2-Винилбензил-4-нитрофенилсульфид (12g).

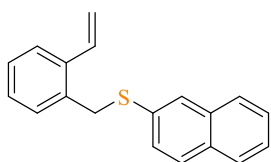
Золотистые кристаллы, 2.52 г, 0.0093 моль, выход 93%, т. пл. 47.8–48.9 °C.

¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃, 23 °C) δ , м.д.: 8.12–8.10 (2H, м, H-3-C₆H₄-NO₂, H-5-C₆H₄-NO₂), 7.53 (1H, уш.д, H-6), 7.35–7.33 (2H, м, H-2-C₆H₄-NO₂, H-6-C₆H₄-NO₂), 7.31–7.22 (2H, м, H-3, H-4, H-5), 7.06 (1H, ддд, $J = 0.9$, 10.6, 17.6 Гц, H-1-винил), 5.73 (1H, уш.д, $J = 17.6$ Гц, H-2-винил-*транс*), 5.40 (1H, уш.д, $J = 10.6$ Гц, H-2-винил-*цис*), 4.28 (2H, с, CH₂S).

¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃, 23 °C) δ , м.д.: 147.4, 145.3, 137.4, 133.6, 131.9, 130.1, 128.4, 128.1, 126.8, 126.5, 124.0, 117.3, 35.1.

ИК (KBr): 3175, 3168, 1385, 1276, 1077, 1048, 755, 720, 691 см⁻¹.

HRMS [M+H]⁺ расч. для C₁₅H₁₄NO₂S 207.1202, найдено 207.1195.



2-Винилбензил-2-нафтилсульфид (12h).

Бежевые кристаллы, 2.73 г, 0.0099 моль, выход 99%, т. пл. 48.9–49.5 °C.

¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃, 23 °C) δ , м.д.: 8.41 (1H, д, $J = 8.1$ Гц, H-8-нафт-2-ил), 7.85 (1H, д, $J = 8.1$ Гц, H-4-нафт-2-ил), 7.76 (1H, д, $J = 8.1$ Гц, H-5-нафт-2-ил), 7.54–7.49 (3H, м, H-2-нафт-2-ил, H-6-нафт-2-ил, H-7-нафт-2-ил), 7.37 (1H, т, $J = 7.6$ Гц, H-3-нафт-2-ил), 7.23 (1H, т, $J = 7.4$ Гц, H-6), 7.12–7.04 (3H, м, H-3, H-4, H-5), 5.69 (1H, д, $J = 17.2$ Гц, H-2-винил-*транс*), 5.32 (1H, д, $J = 11.0$ Гц, H-2-винил-*цис*), 4.19 (2H, с, CH₂S).

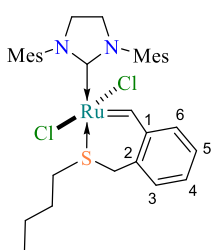
^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , 23 °C) δ , м.д.: 137.1, 134.1, 134.0, 133.9, 133.3, 133.2, 130.3, 129.7, 128.5, 127.8, 127.7, 126.5, 126.2, 126.0, 125.5, 125.2, 116.3, 37.2.

ИК (KBr): 3179, 3150, 1388, 1163, 998, 979, 712, 700, 603 cm^{-1} .

HRMS $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{S}$ 277.1045, найдено 277.1051.

6. Общая методика синтеза серосодержащих *транс*-хелатов.

В колбе Шленка, в атмосфере аргона, при постоянном перемешивании, рутениевый комплекс **Ind II** (500 мг, 0.53 ммоль, 1.0 экв.) растворили в абсолютном гептане (15 мл), затем в токе аргона добавляли стирол **12a–h** (0.58 ммоль, 1.1 экв.). Реакционную смесь перемешивали при 80 °C в течение 1 ч, а затем охлаждали до –20 °C, осадок отфильтровывали и промывали охлаждёнными до –20 °C гексаном (3 × 5 мл) и метанолом (3 × 3 мл), образовавшиеся зелёные порошки продуктов сушили в вакууме.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-((бутилсульфанил)метил)бензилиден]рутений (13a).

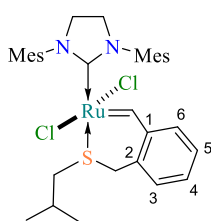
Зелёный порошок, 238 мг, 0.36 ммоль, выход 67%, т. пл. 188.2–189.7 °C (с разл.).

^1H ЯМР (300 МГц, CD_2Cl_2 , 30 °C) δ , м.д.: 18.86 (1H, с, $\text{CH}=\text{Ru}$), 7.50–7.45 (1H, м, H-4- C_6H_4), 7.10–6.88 (6H, м, H-Mes, H-3,5- C_6H_4), 6.48 (1H, д, $J = 7.5$ Гц, H-6- C_6H_4), 4.36 (3H, д, $J = 12.1$ Гц, $\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$, SCH_2PrA), 4.03 (4H, с, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.31 (18H, с, Me-Mes), 1.69 (2H, м, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{-Et}$), 1.12–0.93 (2H, м, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Me}$), 0.90–0.51 (3H, м, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_3$).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CD_2Cl_2 , 30 °C) δ , м.д.: 315.4, 210.5, 148.5, 145.8, 139.8, 138.0, 133.1, 132.3, 132.2, 132.1, 132.0, 131.9, 131.8, 130.2, 129.9, 129.4, 128.8, 128.6, 128.5, 127.7, 51.7, 35.1, 31.4, 30.0, 29.1, 26.9, 26.8, 26.1, 21.8, 21.0, 20.3, 19.8, 13.4.

ИК (KBr): 2953, 1612, 1595, 1489, 1407, 1307, 1261, 1185, 1032, 862, 813, 785, 742, 641, 575 cm^{-1} .

MALDI-ToF MS $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ расч. для $\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{ClN}_2\text{RuS}$ 635.1795, найдено 635.1787.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)(2-((2-метилпропил)сульфанил)метил)бензилиден)рутений (12b).

Зелёный порошок, 249 мг, 0.37 ммоль, выход 70%, т. пл. 192.3–195.0 °C (с разл.).

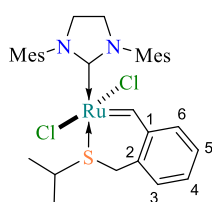
^1H ЯМР (300 МГц, CD_2Cl_2 , 30 °C) δ , м.д.: 18.25 (1H, с, $\text{CH}=\text{Ru}$), 7.53 (1H, т, $J = 7.6$ Гц, H-4- C_6H_4), 7.21 (1H, с, H-Mes), 7.16 (1H, т, $J = 7.6$ Гц, H-5- C_6H_4), 7.12 (1H, с, H-Mes), 7.08 (1H, д, $J = 7.6$ Гц, H-3- C_6H_4), 7.00 (1H, с, H-Mes), 6.42 (1H, д, $J = 7.6$ Гц, H-6- C_6H_4), 6.33 (1H, с, H-Mes), 4.54 (1H, д, $J = 12.1$ Гц, $\text{SCH}_2\text{-A}$), 4.31–4.21 (1H, м, H-4, H-5), 4.12–4.04 (1H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.96–3.76 (2H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.59 (1H, д, $J = 12.1$ Гц, $\text{SCH}_2\text{-B}$), 3.31 (1H, дд, $J = 5.6, 14.0$ Гц, $\text{CH}_2\text{-iPr}$), 2.92 (3H, с, Me-Mes), 2.81 (3H, с, Me-Mes), 2.40 (3H, с, Me-Mes), 2.35

(3H, с, Me-Mes), 2.30 (3H, с, Me-Mes), 1.92–1.79 (1H, м, CHMe₂), 1.53 (3H, с, Me-Mes), 1.02 (3H, д, $J = 6.1$ Гц, CHMe-A), 0.98 (3H, д, $J = 6.1$ Гц, CHMe-B), 0.73 (1H, дд, $J = 9.8, 14.0$ Гц, CH₂B-*i*Pr).

¹³C ЯМР (75 МГц, CD₂Cl₂, 30 °C) δ , м.д.: 313.9, 210.4, 146.3, 139.6, 139.3, 138.1, 138.0, 136.5, 136.2, 135.5, 134.1, 133.1, 130.5, 130.3, 130.0, 129.9, 128.8, 128.2, 54.2, 53.8, 53.4, 53.1, 52.7, 51.4, 42.8, 39.3, 26.3, 20.8, 20.7, 20.0, 19.1, 18.8, 17.8.

ИК (KBr): 2943, 1607, 1595, 1408, 1244, 1172, 1028, 854, 816, 776, 744, 643, 573 см⁻¹.

MALDI-ToF MS [M-Cl]⁺ расч. для C₃₃H₄₂ClN₂RuS 635.1795, найдено 635.1891.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-[(пропан-2-илсульфанил)метил]бензилиден]рутений (13с).

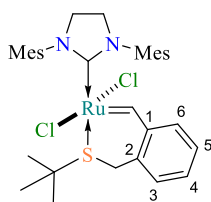
Зелёный порошок, 320 мг, 0.49 ммоль, выход 92%, т. пл. 187.4–189.0 °C (с разл.).

¹H ЯМР (300 МГц, CD₂Cl₂, 30 °C) δ , м.д.: 18.93 (1H, с, CH=Ru), 7.51 (1H, уш.т, $J = 7.6$ Гц, H-4-C₆H₄), 7.18–7.12 (2H, м, H-3,5-C₆H₄), 7.10 (2H, с, H-3,5-Mes), 7.00 (2H, с, H-3,5-Mes), 6.50 (1H, д, $J = 7.6$ Гц, H-6-C₆H₄), 4.88 (1H, д, $J = 11.9$ Гц, SCH₂-A), 4.12 (4H, с, NCH₂CH₂N), 3.61 (1H, д, $J = 11.9$ Гц, SCH₂-B), 3.23 (1H, гептет, SCHMe₂), 2.58 (6H, с, Me-Mes), 2.40 (12H, с, Me-2,6-Mes), 1.23 (3H, д, $J = 6.7$ Гц, SCHMe₂), 0.54 (3H, д, $J = 6.7$ Гц, SCHMe₂).

¹³C ЯМР (75 МГц, CD₂Cl₂, 30 °C) δ , м.д.: 315.4, 211.5, 150.5, 140.0, 139.9, 139.2, 138.7, 137.8, 137.7, 137.0, 134.2, 131.8, 131.5, 129.7, 129.6, 129.4, 129.2, 128.7, 128.6, 127.7, 54.2, 53.8, 53.1, 52.7, 51.7, 38.6, 35.6, 21.5, 20.9, 20.7, 19.2.

ИК (KBr): 2946, 1611, 1595, 1403, 1246, 1184, 1029, 858, 820, 770, 735, 639, 567 см⁻¹.

MALDI-ToF MS [M-Cl]⁺ расч. для C₃₂H₄₀ClN₂RuS 621.1639, найдено 621.1632.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-(*т*рет-бутилсульфанил)метил]бензилиден]рутений (13d).

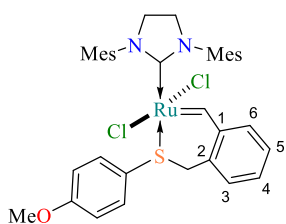
Зелёный порошок, 288 мг, 0.43 ммоль, выход 81%, т. пл. 194.1–195.9 °C (с разл.).

¹H ЯМР (300 МГц, CD₂Cl₂, 30 °C) δ , м.д.: 18.96 (1H, с, CH=Ru), 7.53 (1H, т, $J = 7.7$ Гц, H-4-C₆H₄), 7.17–7.12 (2H, м, H-3,5-C₆H₄), 7.04 (4H, уш. с, H-Mes), 6.53 (1H, д, $J = 7.7$ Гц, H-6-C₆H₄), 4.13 (4H, с, NCH₂CH₂N), 3.42 (2H, уш. с, S-CH₂), 2.58 (12H, уш. с, Me-2,6-Mes), 2.41 (6H, с, Me-Mes), 1.06 (9H, с, *t*Bu-S).

¹³C ЯМР (75 МГц, CD₂Cl₂, 30 °C) δ , м.д.: 315.8, 212.0, 150.5, 138.7, 138.7, 137.8, 132.1, 131.9, 129.4, 129.2, 128.6, 128.1, 51.8, 51.2, 47.1, 32.7, 29.5, 20.7, 20.1, 18.3.

ИК (KBr): 2941, 1612, 1584, 1401, 1253, 1180, 1031, 850, 816, 775, 727, 633, 573 см⁻¹.

MALDI-ToF MS [M-Cl]⁺ расч. для C₃₃H₄₂ClN₂RuS 635.1795, найдено 635.1786.



**[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)(2-
{[(4-метоксифенил)сульфанил]метил}бензилиден)рутений (13e).**

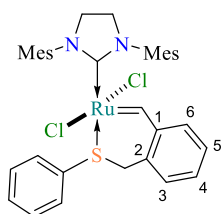
Зелёный порошок, 325 мг, 0.45 ммоль, выход 85%, т. пл. 199.2–201.1 °C (с разл.).

^1H ЯМР (300 МГц, CD_2Cl_2 , -10°C) δ , м.д.: 18.87 (1H, с, $\text{CH}=\text{Ru}$), 7.47 (1H, т, $J = 7.6$ Гц, H-4- C_6H_4), 7.18 (1H, т, $J = 7.1$ Гц, H-5- C_6H_4), 7.02–7.00 (6H, м, H-2,6- C_6H_4 , H-Mes), 6.93 (1H, д, $J = 7.1$ Гц, H-3- C_6H_4), 6.64 (2H, д, $J = 8.1$ Гц, H-3,5- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-OMe}$), 6.51 (1H, д, $J = 8.1$ Гц, H-6), 4.89 (1H, уш.д, $J = 12.1$ Гц, $\text{SCH}_2\text{-A}$), 4.10–4.06 (5H, м, $\text{SCH}_2\text{-B}$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.73 (3H, с, OCH_3), 2.67 (3H, с, Me-Mes), 2.48 (3H, с, Me-Mes), 2.43 (3H, с, Me-Mes), 2.40 (3H, с, Me-Mes), 2.37 (3H, с, Me-Mes), 2.22 (3H, с, Me-Mes).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CD_2Cl_2 , -10°C) δ , м.д.: 315.1, 209.7, 159.9, 149.4, 140.0, 139.3, 138.7, 137.8, 137.7, 136.7, 134.3, 134.1, 132.2, 132.0, 129.7, 129.4, 129.2, 128.9, 120.8, 114.3, 55.6, 51.8, 51.2, 41.7, 23.0, 21.7, 21.4, 20.6, 18.6, 18.4.

ИК (KBr): 2958, 1614, 1604, 1414, 1246, 1185, 1039, 861, 824, 785, 732, 631, 574 cm^{-1} .

MALDI-ToF MS $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ расч. для $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{ClN}_2\text{ORuS}$ 685.1588, найдено 685.1590.



**[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-
[(фенилсульфанил)метил]бензилиден]рутений (13f).**

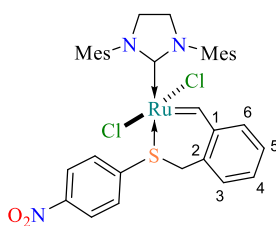
Зелёный порошок, 326 мг, 0.47 ммоль, выход 89%, т. пл. 203.5–204.8 °C (с разл.).

^1H ЯМР (300 МГц, CD_2Cl_2 , 30°C) δ , м.д.: 18.83 (1H, с, $\text{CH}=\text{Ru}$), 7.48 (1H, т, $J = 7.6$ Гц, H-4), 7.28 (1H, т, $J = 7.0$ Гц, H-5), 7.17–7.11 (4H, м, H-Ph), 7.06–7.01 (2H, м, H-3, H-Ph), 7.00 (4H, с, H-Mes), 6.50 (1H, д, $J = 7.6$ Гц, H-6), 5.20 (1H, д, $J = 12.0$ Гц, $\text{SCH}_2\text{-A}$), 4.12–4.03 (5H, м, $\text{SCH}_2\text{-B}$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.70 (3H, с, Me-Mes), 2.50 (3H, с, Me-Mes), 2.41 (6H, с, Me-Mes), 2.37 (3H, с, Me-Mes), 2.14 (3H, с, Me-Mes).

^{13}C ЯМР (176.1 МГц, CD_2Cl_2 , 30°C) δ , м.д.: 314.5, 209.6, 149.6, 145.9, 139.8, 139.4, 138.9, 138.2, 137.8, 136.8, 136.0, 134.2, 133.0, 132.3, 131.5, 131.4, 131.2, 130.7, 129.7, 128.5, 129.2, 128.9, 52.3, 51.2, 40.0, 21.6, 21.4, 20.6, 20.4, 19.4, 18.7, 18.3.

ИК (KBr): 2956, 1606, 1605, 1410, 1256, 1176, 1029, 860, 818, 790, 737, 639, 568 cm^{-1} .

MALDI-ToF MS $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ расч. для $\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{ClN}_2\text{RuS}$ 655.1482, найдено 655.1491.



**[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор) (2-
{[(4-нитрофенил)сульфанил]метил}бензилиден)рутений (13g).**

Зелёный порошок, 281 мг, 0.38 ммоль, выход 72%, т. пл. 201.0–202.8 °C (с разл.).

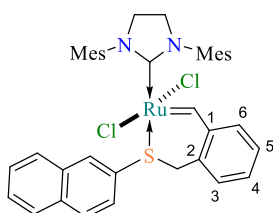
^1H ЯМР (300 МГц, CD_2Cl_2 , -10°C) δ , м.д.: 18.73 (1H, с, $\text{CH}=\text{Ru}$), 7.96 (2H, д, $J = 9.1$ Гц, H-2,5- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$), 7.54 (1H, т, $J = 7.6$ Гц, H-4), 7.21 (1H, т, $J = 7.6$ Гц, H-5),

7.13–7.85 (7H, м, 2,6- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$, H-Mes, H-3), 6.50 (1H, д, $J = 8.1$ Гц, H-5), 5.34 (1H, д, $J = 12.0$ Гц, $\text{SCH}_2\text{-A}$), 4.10–4.01 (5H, м, $\text{SCH}_2\text{-B}$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.70 (3H, с, Me-Mes), 2.52 (3H, с, Me-Mes), 2.40 (3H, с, Me-Mes), 2.37 (3H, с, Me-Mes), 2.28 (3H, с, Me-Mes), 2.09 (3H, с, Me-Mes).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CD_2Cl_2 , 30 °C) δ , м.д.: 313.2, 208.3, 149.7, 146.6, 142.3, 139.8, 139.6, 138.9, 137.7, 136.6, 134.1, 132.5, 129.8, 129.4, 129.0, 123.6, 52.4, 51.1, 37.6, 22.9, 21.4, 20.6, 20.3, 18.7, 18.2.

ИК (KBr): 2947, 1620, 1580, 1406, 1252, 1170, 1032, 855, 824, 782, 725, 638, 570 cm^{-1} .

MALDI-ToF MS $[\text{M-Cl}]^+$ расч. для $\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{ClN}_3\text{O}_2\text{RuS}$ 700.1333, найдено 700.1339.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-((нафталин-2-илсульфанил)метил)бензилиден]рутений (13h).

Зелёный порошок, 283 мг, 0.38 ммоль, выход 72%, т. пл. 206.6–208.5 °C (с разл.).

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , –10 °C) δ , м.д.: 19.02 (1H, с, $\text{CH}=\text{Ru}$), 7.83 (1H, с, H-1-нафт-2-ил), 7.80–7.74 (2H, м, H-6,7-нафт-2-ил), 7.58 (1H, д, $J = 8.5$ Гц, H-3-нафт-2-ил), 7.52–7.45 (3H, м, H-4,5,8-нафт-2-ил), 7.19–7.05 (7H, м, H-3,4,5, H-Mes), 6.59 (1H, д, $J = 7.6$ Гц, H-6), 5.36 (1H, д, $J = 11.6$ Гц, $\text{SCH}_2\text{-A}$), 4.30 (1H, д, $J = 11.6$ Гц, $\text{SCH}_2\text{-B}$), 4.15–4.12 (4H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.79–2.18 (18H, м, Me-Mes).

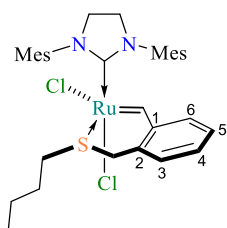
^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , –10 °C) δ , м.д.: 315.4, 210.5, 150.0, 139.4, 138.8, 137.9, 137.0, 134.1, 133.2, 132.8, 132.3, 131.5, 129.7, 129.6, 129.3, 129.2, 128.9, 128.8, 128.3, 128.0, 127.7, 127.2, 126.7, 126.4, 52.3, 51.2, 39.2, 22.9, 21.3, 20.6, 20.3, 18.7, 18.4.

ИК (KBr): 2954, 1612, 1589, 1413, 1245, 1171, 1033, 852, 824, 783, 729, 648, 565 cm^{-1} .

MALDI-ToF MS $[\text{M-Cl}]^+$ расч. для $\text{C}_{39}\text{H}_{40}\text{ClN}_2\text{RuS}$ 705.1639, найдено 705.1647.

7. Общая методика синтеза серосодержащих *цис*-хелатов.

В колбе Шленка, в атмосфере аргона, при постоянном перемешивании, рутениевый комплекс **Ind II** (500 мг, 0.53 ммоль, 1.0 экв.) растворили в абсолютном 1,2-дихлорэтано (6 мл) затем в токе аргона добавляли стирол **12a–h** (0.58 ммоль, 1.1 экв.). Реакционную смесь перемешивали при 110 °C в течение 3–4 ч, затем растворитель удаляли при пониженном давлении. Остаток суспендировали в гексане (5 мл), отфильтровывали и промывали охлаждёнными до –20 °C гексаном (3 × 5 мл) и метанолом (3 × 3 мл), образовавшиеся синезелёные порошки продуктов сушили в вакууме до постоянной массы.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-((бутилсульфанил)метил)бензилиден]рутений (14a).

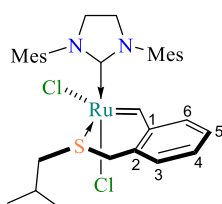
Сине-зелёный порошок, 316 мг, 0.47 ммоль, выход 89%, т. пл. 205.3–207.1 °C (с разл.).

^1H ЯМР (300 МГц, CD_2Cl_2 , 30 °C) δ , м.д.: 18.20 (1H, с, $\text{CH}=\text{Ru}$), 7.54 (1H, т, $J = 7.5$ Гц, H-4- C_6H_4), 7.20 (1H, с, H-Mes), 7.16 (1H, т, $J = 7.9$ Гц, H-5- C_6H_4), 7.12 (1H, с, H-Mes), 7.10 (1H, д, $J = 7.7$ Гц, H-3- C_6H_4), 7.00 (1H, с, H-Mes), 6.41 (1H, д, $J = 7.5$ Гц, H-6- C_6H_4), 6.32 (1H, с, H-Mes), 4.50 (1H, д, $J = 12.1$ Гц, $\text{S}-\text{CH}_2\text{A}-\text{C}_6\text{H}_4$), 4.28–4.15 (1H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N-A}$), 4.11–4.03 (1H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N-A}$), 3.95–3.74 (2H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N-B}$), 3.64 (1H, д, $J = 12.0$ Гц, $\text{S}-\text{CH}_2\text{B}-\text{C}_6\text{H}_4$), 3.15–3.06 (1H, м, $\text{SCH}_2\text{Pr-A}$), 2.90 (3H, с, Me-Mes), 2.79 (3H, с, Me-Mes), 2.39 (3H, с, Me-Mes), 2.31 (3H, с, Me-Mes), 1.71–1.62 (2H, м, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Et}$), 1.48 (3H, с, Me-Mes), 1.41 (2H, секстет, $J = 7.5$, 14.8 Гц, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.00 (3H, т, $J = 7.1$ Гц, Me).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CD_2Cl_2 , 30 °C) δ , м.д.: 293.1, 216.6, 146.3, 140.1, 139.8, 139.3, 138.1, 138.0, 136.6, 136.1, 135.5, 135.2, 133.8, 133.0, 130.9, 130.6, 130.2, 129.9, 129.8, 128.8, 128.2, 52.3, 51.3, 39.6, 35.8, 30.8, 22.6, 20.8, 20.7, 19.8, 19.1, 18.6, 18.2, 17.7, 13.8.

ИК (KBr): 2956, 1605, 1583, 1408, 1263, 1181, 1028, 859, 825, 783, 746, 633 cm^{-1} .

MALDI-ToF MS $[\text{M-Cl}]^+$ расч. для $\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{ClN}_2\text{RuS}$ 635.1795, найдено 635.1801.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)(2-[(2-метилпропил)сульфанил]метил}бензилиден)рутений (14b).

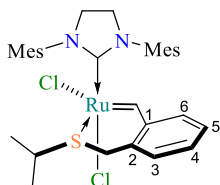
Сине-зелёный порошок, 288 мг, 0.43 ммоль, выход 81%, т. пл. 203.4–206.0 °C (с разл.).

^1H ЯМР (300 МГц, CD_2Cl_2 , 30 °C) δ , м.д.: 18.86 (1H, с, $\text{CH}=\text{Ru}$), 7.45 (1H, уш.т, $J = 7.0$ Гц, H-4- C_6H_4), 7.10 (2H, уш.т, $J = 7.0$ Гц, H-3,5- C_6H_4), 6.99 (4H, с, H-Mes), 6.47 (1H, д, $J = 6.9$ Гц, H-6- C_6H_4), 4.08–4.05 (3H, м, $\text{SCH}_2-i\text{Pr-A}$, SCH_2), 4.03 (4H, с, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.53, 2.36, 2.19 (18H, с, Me-Mes), 0.74 (6H, д, $J = 7.0$ Гц, $\text{SCH}_2\text{CHMe}_2$).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CD_2Cl_2 , 30 °C) δ , м.д.: 293.5, 217.2, 146.3, 139.6, 139.3, 138.6, 138.1, 137.9, 137.7, 137.0, 134.6, 132.0, 130.5, 130.3, 130.0, 129.8, 128.8, 128.2, 52.2, 51.2, 42.5, 39.4, 26.4, 22.1, 20.8, 20.7, 19.9, 18.8, 17.8.

ИК (KBr): 2945, 1607, 1599, 1405, 1256, 1181, 1038, 864, 823, 781, 747, 646, 566 cm^{-1} .

MALDI-ToF MS $[\text{M-Cl}]^+$ расч. для $\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{ClN}_2\text{RuS}$ 635.1795, найдено 635.1798.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-[(пропан-2-илсульфанил)метил}бензилиден]рутений (14c).

Сине-зелёный порошок, 223 мг, 0.34 ммоль, выход 64%, т. пл. 200.7–201.9 °C (с разл.).

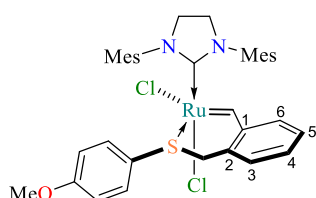
^1H ЯМР (300 МГц, CD_2Cl_2 , 30 °C) δ , м.д.: 18.37 (1H, с, $\text{CH}=\text{Ru}$), 7.49 (1H, т, $J = 7.6$ Гц, H-4- C_6H_4), 7.21 (1H, т, $J = 7.3$ Гц, H-3- C_6H_4), 7.16 (1H, с, H-Mes), 7.11 (1H, т, $J = 7.6$ Гц, H-3- C_6H_4), 7.02 (1H, с, H-Mes), 6.98 (1H, с, H-Mes), 6.72 (1H, д, $J = 7.0$ Гц, H-6- C_6H_4), 6.21 (1H, с, H-Mes), 4.28 (1H, д, $J = 13.7$ Гц, SCH_2A), 3.97–3.85 (4H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.44 (1H, д, $J = 14.6$ Гц, SCH_2B), 2.88 (3H, с, Me-Mes), 2.71 (3H, с, Me-Mes), 2.62–2.52 (1H, м, CHMe_2), 2.39 (3H, с, Me-Mes),

2.38 (3H, с, Me-Mes), 2.19 (3H, с, Me-Mes), 1.71 (3H, с, Me-Mes), 1.16 (3H, д, $J = 6.1$ Гц, CHMeA), 1.07 (3H, д, $J = 6.1$ Гц, CHMeB).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CD_2Cl_2 , 30 °C) δ , м.д.: 293.0, 215.5, 145.3, 140.4, 139.7, 139.2, 138.2, 137.0, 135.8, 134.9, 133.8, 130.5, 130.2, 129.8, 129.5, 129.4, 128.8, 128.2, 39.7, 34.5, 31.6, 29.7, 22.6, 20.8, 20.6, 20.0, 19.3, 18.9, 18.0.

ИК (KBr): 2953, 1613, 1600, 1418, 1240, 1176, 1025, 870, 823, 785, 731, 634, 569 cm^{-1} .

MALDI-ToF MS $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ расч. для $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{ClN}_2\text{RuS}$ 621.1639, найдено 621.1643.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)(2-[[4-метоксифенил]сульфанил]метил}бензилиден)рутений (14e).

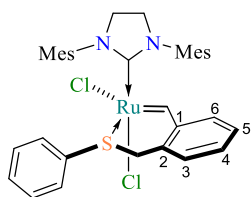
Сине-зелёный порошок, 332 мг, 0.46 ммоль, выход 87%, т. пл. 207.5–209.6 °C (с разл.).

^1H ЯМР (300 МГц, CD_2Cl_2 , 25 °C) δ , м.д.: 18.38 (1H, с, HC=Ru), 7.77–7.73 (2H, м, H-2,6- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-OMe}$), 7.57 (1H, дт, $J = 0.8$, 7.5 Гц, H-4), 7.21 (1H, т, $J = 7.5$ Гц, H-5), 7.14 (1H, с, H-Mes), 7.09 (1H, уш.д, $J = 7.5$ Гц, H-3), 7.05 (1H, с, H-Mes), 6.83–6.78 (2H, м, H-3,5- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-OMe}$), 6.52 (1H, д, $J = 7.5$ Гц, H-6), 6.37 (1H, уш.с, H-Mes), 5.99 (1H, уш.с, H-Mes), 5.49 (1H, д, $J = 12.4$ Гц, $\text{SCH}_2\text{-A}$), 4.29–4.04 (2H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N-A}$), 3.89 (3H, с, OMe), 3.87–3.81 (2H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N-B}$), 2.90 (3H, с, Me-Mes), 2.83 (3H, с, Me-Mes), 2.36 (3H, с, Me-Mes), 2.17 (3H, с, Me-Mes), 1.93 (3H, с, Me-Mes), 1.71 (3H, с, Me-Mes).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , 25 °C) δ , м.д.: 297.0, 215.7, 197.0, 215.7, 160.7, 146.2, 139.2, 138.2, 136.2, 136.0, 135.8, 134.9, 133.7, 133.1, 130.6, 130.2, 130.1, 130.0, 129.8, 129.8, 129.6, 128.1, 122.2, 114.1, 55.3, 54.2, 53.8, 53.4, 53.1, 52.7, 52.3, 51.2, 46.5, 20.8, 20.7, 19.8, 19.1, 18.2, 17.9.

ИК (KBr): 2951, 1617, 1599, 1412, 1241, 1182, 1031, 867, 822, 779, 742, 632, 573 cm^{-1} .

MALDI-ToF MS $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ расч. для $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{ClN}_2\text{ORuS}$ 685.1588, найдено 685.1593.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-[(фенилсульфанил)метил]бензилиден]рутений (14f).

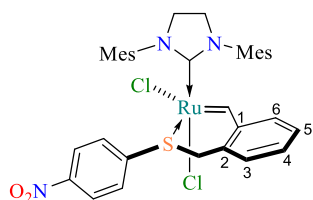
Сине-зелёный порошок, 344 мг, 0.50 ммоль, выход 94%, т. пл. 205.6–208.3 °C (с разл.).

^1H ЯМР (300 МГц, CD_2Cl_2 , 30 °C) δ , м.д.: 18.39 (1H, с, CH=Ru), 7.81 (2H, дд, $J = 1.2$, 7.4 Гц, H-2,6-Ph), 7.58 (1H, дт, $J = 1.2$, 7.6 Гц, H-4), 7.45 (1H, уш.т, $J = 7.4$ Гц, H-4-Ph), 7.30 (2H, уш.т, $J = 7.4$ Гц, H-3,5-Ph), 7.20 (1H, уш.т, $J = 7.5$ Гц, H-5), 7.14 (1H, с, H-Mes), 7.09 (1H, уш.д, $J = 7.6$ Гц, H-3), 7.07 (1H, с, H-Mes), 6.55 (1H, уш.д, $J = 7.6$ Гц, H-6), 6.38 (1H, уш.с, H-Mes), 5.91 (1H, уш.с, H-Mes), 5.53 (1H, д, $J = 12.3$ Гц, $\text{SCH}_2\text{-A}$), 4.29–4.09 (2H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N-A}$), 3.90–3.79 (2H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N-B}$), 3.60 (1H, д, $J = 12.3$ Гц, $\text{SCH}_2\text{-B}$), 2.92 (3H, с, Me-Mes), 2.84 (3H, с, Me-Mes), 2.36 (3H, с, Me-Mes), 2.15 (3H, с, Me-Mes), 1.91 (3H, с, Me-Mes), 1.71 (3H, с, Me-Mes).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CD_2Cl_2 , 30 °C) δ , м.д.: 296.9, 215.5, 146.2, 139.4, 138.2, 136.2, 136.1, 135.9, 135.8, 133.8, 133.5, 133.1, 131.4, 130.6, 130.3, 130.0, 129.9, 129.6, 129.1, 128.7, 128.2, 52.3, 51.2, 46.2, 20.8, 20.7, 19.8, 19.1, 18.2, 17.8.

ИК (KBr): 2957, 1612, 1581, 1405, 1251, 1175, 1035, 860, 816, 785, 722, 637, 565 cm^{-1} .

MALDI-ToF MS $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ расч. для $\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{ClN}_2\text{RuS}$ 655.1482, найдено 655.1487.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор) (2-{{(4-нитрофенил)сульфанил}метил}бензилиден)рутений (14g).

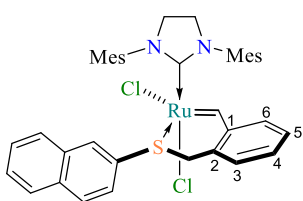
Сине-зелёный порошок, 308 мг, 0.42 ммоль, выход 79%, т. пл. 208.1–210.2 °C (с разл.).

^1H ЯМР (300 МГц, CD_2Cl_2 , 30 °C) δ , м.д.: 18.27 (1H, с, $\text{CH}=\text{Ru}$), 8.08 (2H, д, $J = 8.6$ Гц, 3,5- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$), 7.95 (2H, д, $J = 8.6$ Гц, 2,6- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$), 7.59 (1H, т, $J = 7.4$, 14.5 Гц, H-4), 7.25–7.10 (4H, м, H-3, H-5, H-Mes), 6.51 (1H, д, $J = 7.6$ Гц, H-6), 6.37 (1H, уш.с, H-Mes), 5.94 (1H, уш.с, H-Mes), 5.47 (1H, д, $J = 11.9$ Гц, $\text{SCH}_2\text{-A}$), 5.37 (1H, д, $J = 3.3$ Гц, $\text{SCH}_2\text{-B}$), (2H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N-A}$), 3.84–3.71 (2H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N-B}$), 2.92 (3H, с, Me-Mes), 2.81 (3H, с, Me-Mes), 2.36 (3H, с, Me-Mes), 2.12 (3H, с, Me-Mes), 1.94 (3H, с, Me-Mes), 1.64 (3H, с, Me-Mes).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CD_2Cl_2 , 30 °C) δ , м.д.: 296.7, 214.3, 147.9, 146.0, 139.9, 139.4, 139.0, 138.6, 138.4, 135.9, 135.5, 135.4, 134.5, 133.4, 133.1, 131.0, 130.9, 130.3, 129.9, 129.6, 128.6, 123.4, 52.3, 51.4, 46.0, 20.8, 20.7, 19.8, 19.1, 18.2, 17.8.

ИК (KBr): 2948, 1606, 1585, 1420, 1254, 1173, 1033, 856, 820, 779, 745, 630 cm^{-1} .

MALDI-ToF MS $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ расч. для $\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{ClN}_3\text{O}_2\text{RuS}$ 700.1333, найдено 700.1326.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-((нафт-2-ил)сульфанил)метил]бензилиден]рутений (14h).

Сине-зелёный порошок, 369 мг, 0.50 ммоль, выход 94%, т. пл. 209.7–211.3 °C (с разл.).

^1H ЯМР (300 МГц, CD_2Cl_2 , 30 °C) δ , м.д.: 18.42 (1H, с, $\text{CH}=\text{Ru}$), 8.52 (1H, с, H-1-нафт-2-ил), 7.94–7.91 (1H, м, H-3-нафт-2-ил), 7.81–7.78 (3H, м, H-6,7-нафт-2-ил, H-Mes), 7.63–7.55 (3H, м, H-4,5,8-нафт-2-ил), 7.24 (1H, т, $J = 7.4$ Гц, H-4), 7.16 (1H, с, H-Mes), 7.12 (1H, д, $J = 7.6$ Гц, H-5), 6.98 (1H, уш.с, H-Mes), 6.58 (1H, д, $J = 7.4$ Гц, H-6), 6.40 (1H, уш.с, H-Mes), 5.58 (1H, д, $J = 12.4$ Гц, $\text{SCH}_2\text{-A}$), 4.22–4.09 (2H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N-A}$), 3.90–3.79 (2H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N-B}$), 3.68 (1H, д, $J = 12.4$ Гц, $\text{SCH}_2\text{-B}$), 2.94 (3H, с, Me-Mes), 2.85 (3H, с, Me-Mes), 2.37 (3H, с, Me-Mes), 1.90 (3H, с, Me-Mes), 1.74 (3H, с, Me-Mes), 1.60 (3H, с, Me-Mes).

^{13}C ЯМР (176.1 МГц, CDCl_3 , 25 °C) δ , м.д.: 297.1, 215.5, 146.2, 139.5, 138.2, 136.2, 135.9, 135.8, 134.5, 133.8, 133.3, 133.2, 133.1, 130.7, 130.3, 130.2, 130.0, 129.7, 129.5, 129.2, 128.8, 128.2, 128.1, 127.5, 127.3, 126.6, 54.1, 53.8, 53.4, 53.0, 45.8, 20.8, 20.1, 19.8, 19.1, 18.2, 17.9.

ИК (KBr): 2953, 1620, 1604, 1412, 1253, 1189, 1026, 855, 818, 786, 726, 632, 568 cm^{-1} .

MALDI-ToF MS $[M-Cl]^+$ расч. для $C_{39}H_{40}ClN_2RuS$ 705.1639, найдено 705.1642.

8. Изомеризация серосодержащих катализаторов **13b,c,e,f-h** в **14b,c,e,f-h**.

Изучение изомеризации осуществлялось методом 1H ЯМР в ампуле спектрометра, для этого катализаторы **13b,c,e,f-h** предварительно растворялись в тетрахлорэтилене- d_2 (TCE- d_2) и нагревались до 70 или 80 °C. Результаты динамического ЯМР представлены ниже.

Рисунок 1. Изомеризация комплекса **13b** в **14b** (+70 °C, TCE- d_2). Время от начала нагревания (сверху вниз): 0–5–32–55–120–226 мин.

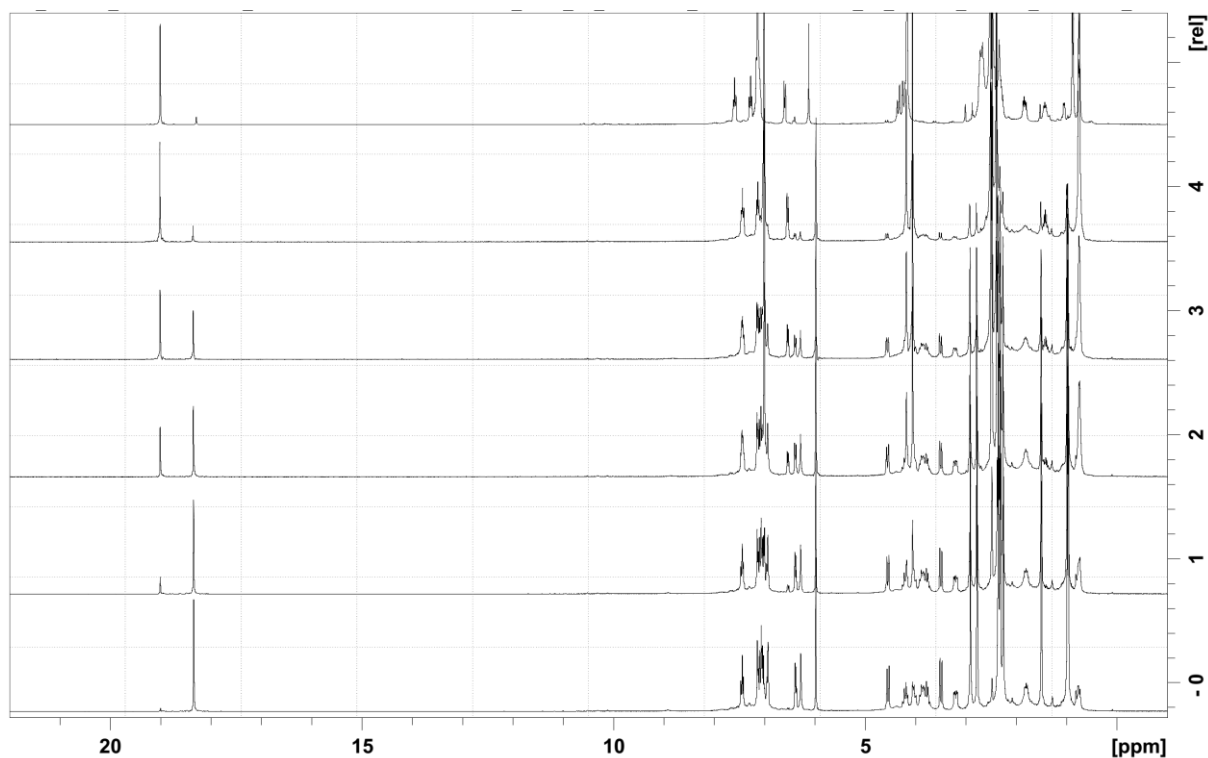


Рисунок 2. Изомеризация комплекса **13c** в **14c** (+70 °C, TCE- d_2). Время от начала нагревания (сверху вниз): 0–8–30–54–101–206–452–2482 мин.

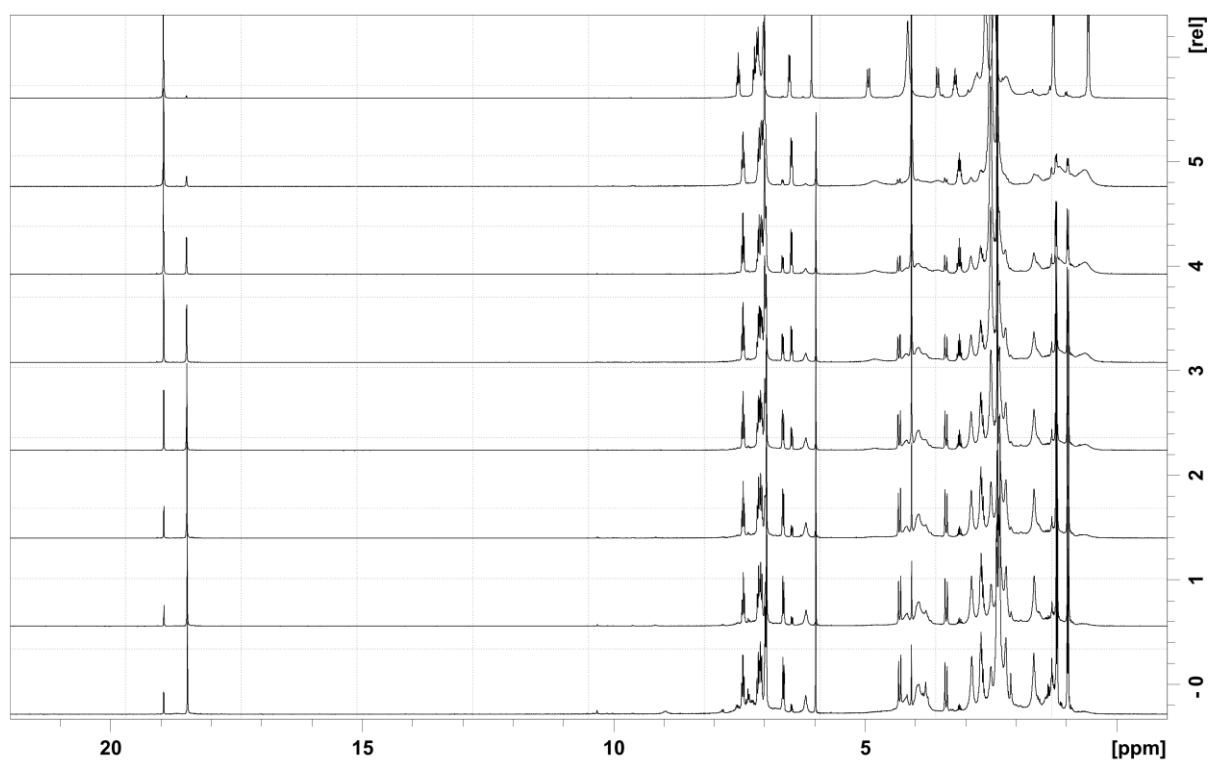


Рисунок 3. Изомеризация комплекса **13e** в **14e** ($+70\text{ }^\circ\text{C}$, TCE-d_2). Время от начала нагревания (сверху вниз): 0 – 10 – 30 – 60 – 110 – 190 мин.

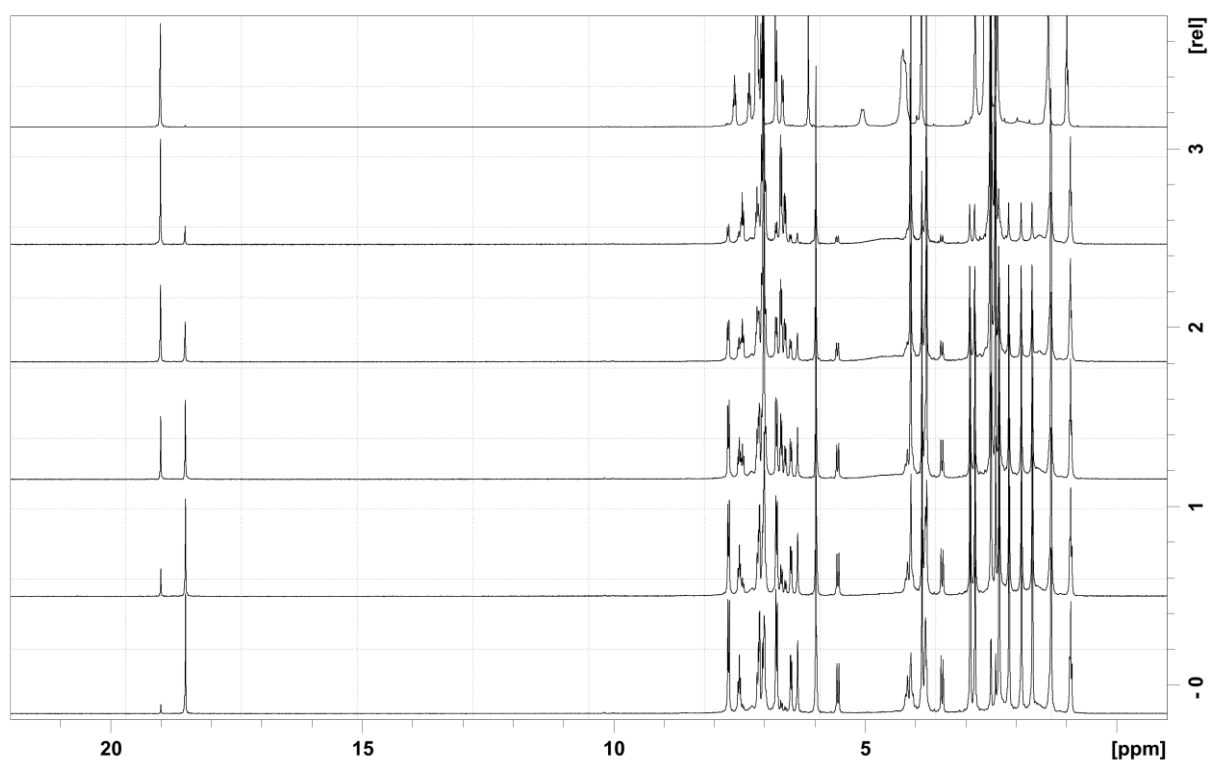


Рисунок 4. Изомеризация комплекса **13f** в **14f** ($+70\text{ }^\circ\text{C}$, TCE-d_2). Время от начала нагревания (сверху вниз): 0 – 12 – 30 – 65 – 108 – 190 мин.

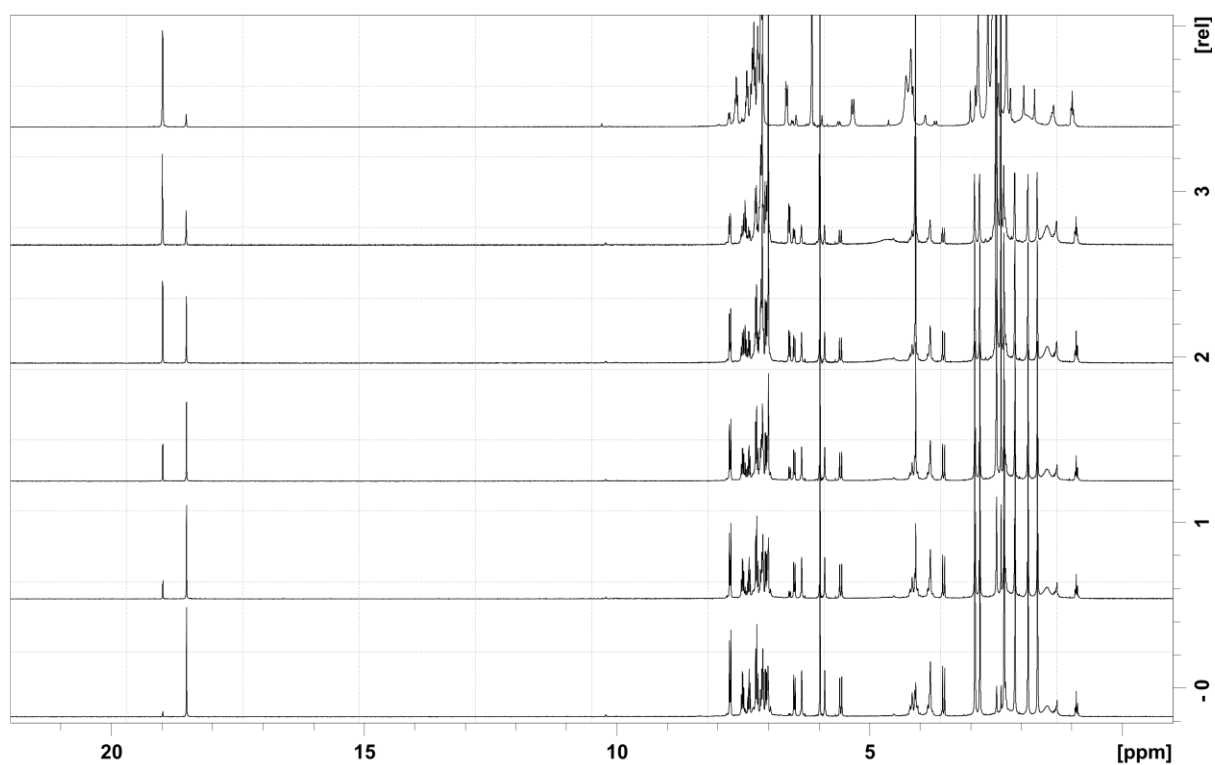


Рисунок 5. Изомеризация комплекса **13g** в **14g** (+70 °C, TCE- d_2). Время от начала нагревания (сверху вниз): 0 – 5 – 15 – 30 – 60 – 120 мин.

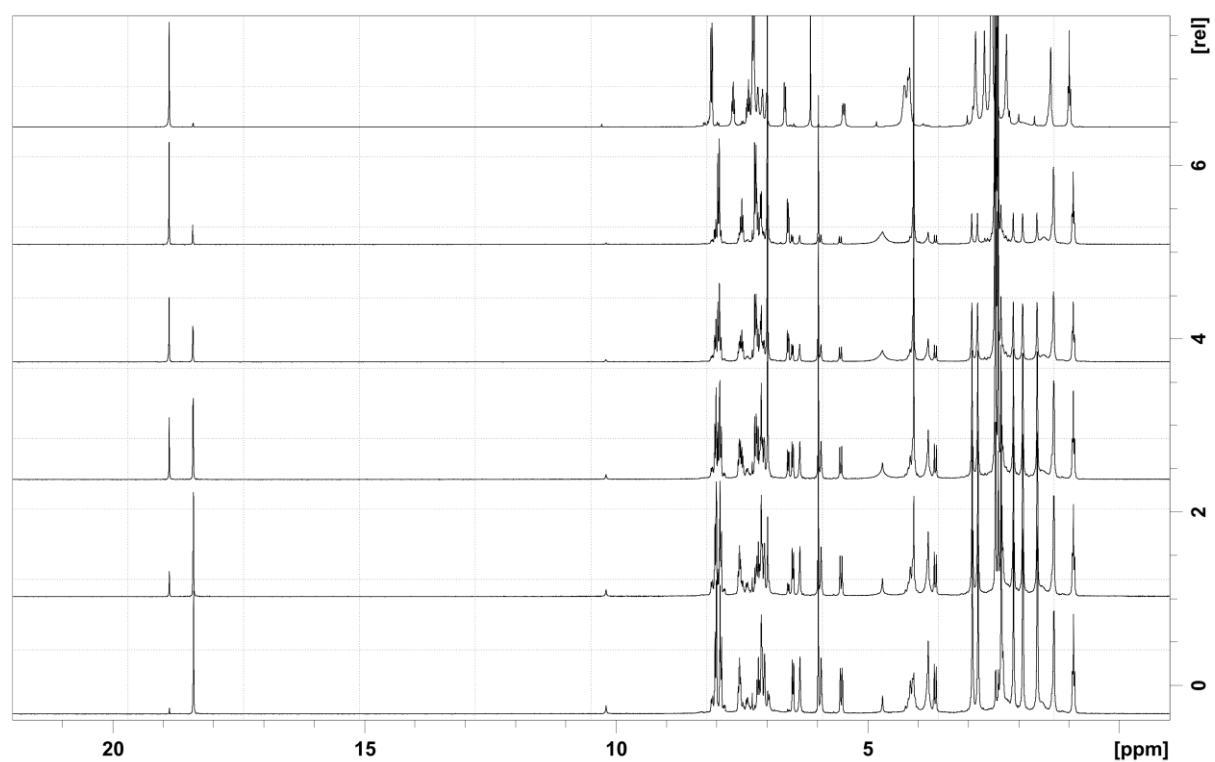


Рисунок 6. Изомеризация комплекса **13h** в **14h** (+60 °C, TCE- d_2). Время от начала нагревания (сверху вниз): 0 – 6 – 12 – 59 – 87 мин.

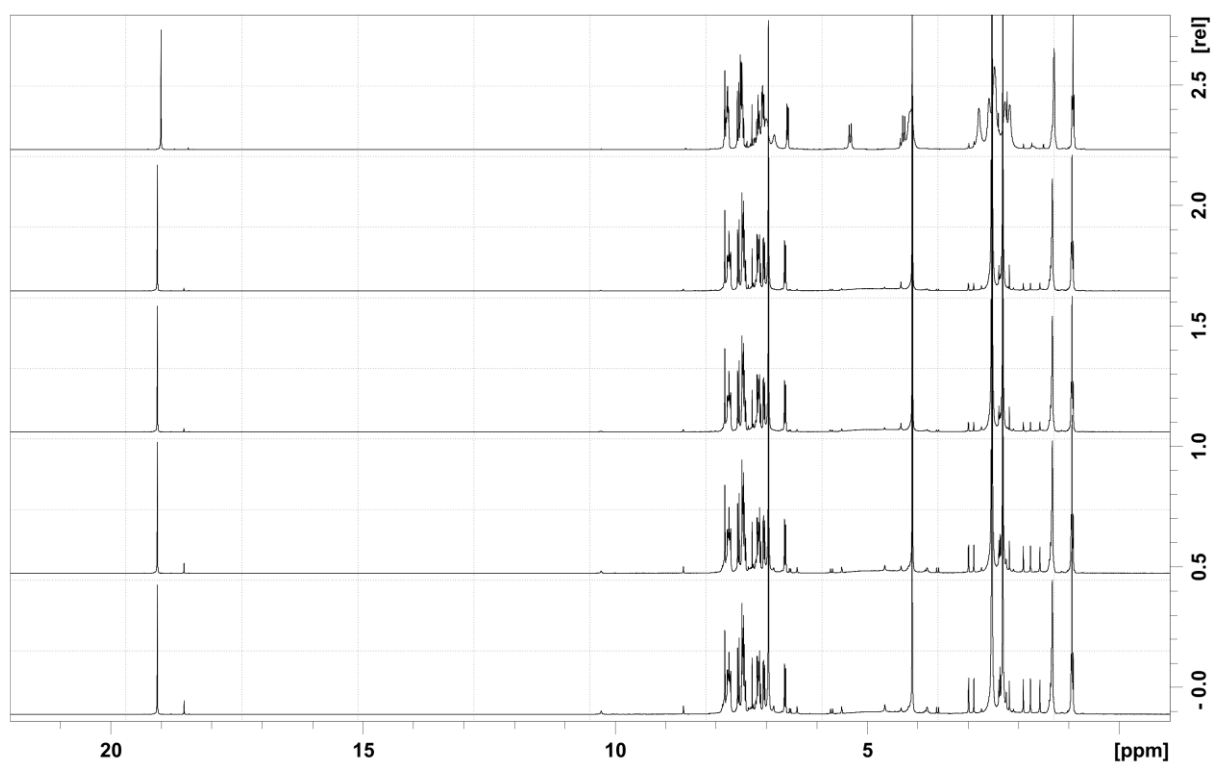


Рисунок 7. Изомеризация комплекса **13h** в **14h** (+70 °C, TCE-d₂). Время от начала нагревания (сверху вниз): 0 – 8.5 – 15 – 30 – 60 – 120 мин.

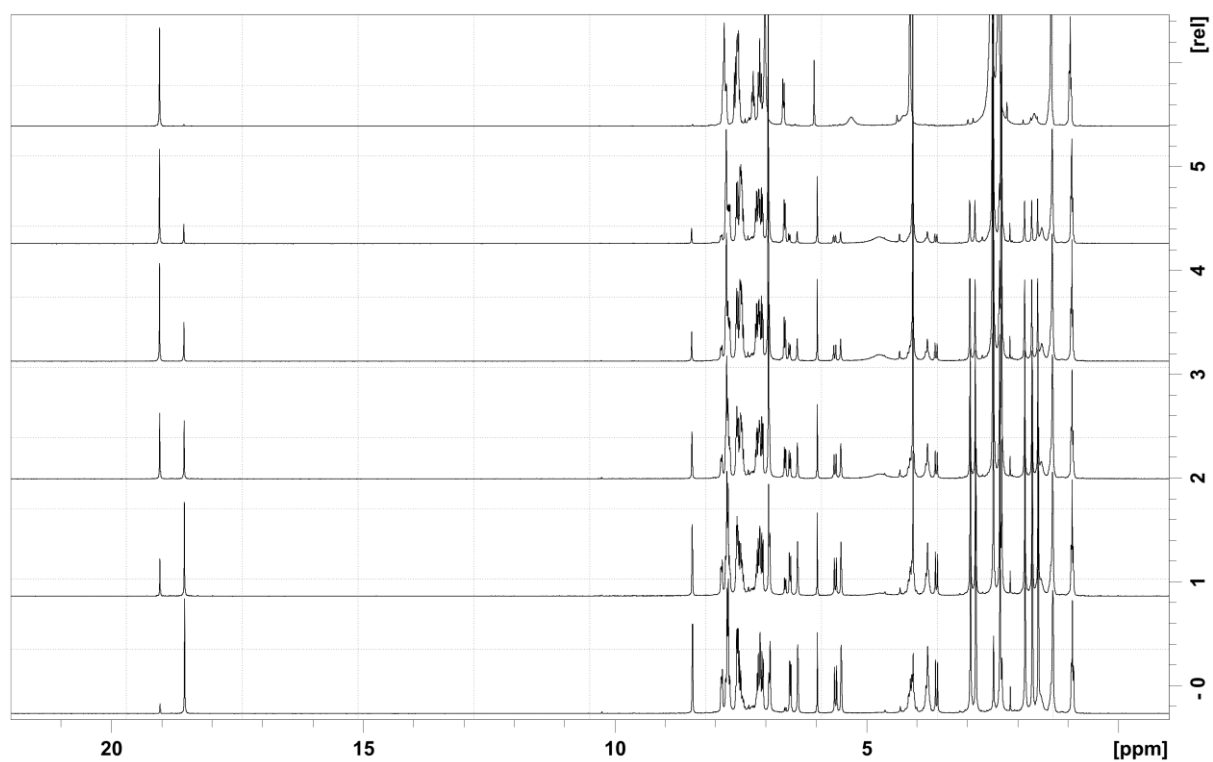
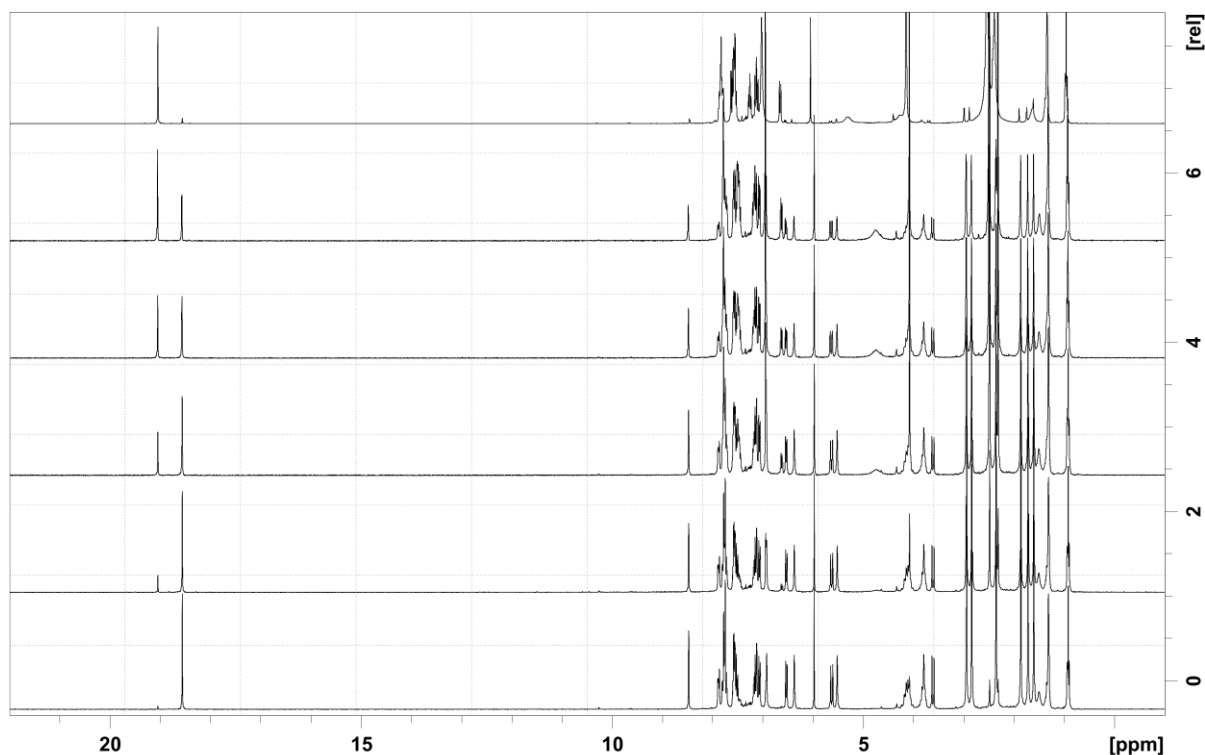


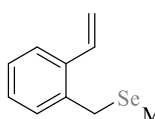
Рисунок 8. Изомеризация комплекса **13h** в **14h** (+80 °C, TCE-d₂). Время от начала нагревания (сверху вниз): 0 – 6 – 10 – 16 – 31 – 60 мин.



9. Общая методика синтеза селеносодержащих стиролов.

Магнєвую стружку (0.29 г, 0.012 моль, 1.2 экв.) и кристалл элементарного йода суспендировали в абсолютном диэтиловом эфире (10 мл) в атмосфере аргона. К полученной суспензии прикапывали раствор алкилгалогенидов (бромидов или иодидов) (0.011 моль, 1.1 экв.) в абсолютном диэтиловом эфире (3 мл). Суспензию перемешивали при комнатной температуре ($R^1 = \text{Me, Bu, } i\text{Pr, } t\text{Bu}$) в течение 1 ч или нагревали до кипения с обратным холодильником ($R^1 = \text{Ph, Naphth-2-yl}$) в течение 30 мин, далее к реакционной смеси добавляли порошок элементарного селена (0.86 г, 0.011 моль, 1.1 экв.). Полученную суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение 12 ч. По истечении этого срока к реакционной смеси прибавляли 2-винилбензилхлорид **7** (1.52 г, 0.010 моль, 1 экв.) и после окончания протекания реакции (контроль методом ТСХ, элюент гексан) реакционную смесь выливали в воду (50 мл), экстрагировали диэтиловым эфиром (2×50 мл), органическую фазу промывали 10%-ным водным раствором гидроксида натрия (100 мл) и рассолом (100 мл). После выдерживания органических слоёв над безводным сульфатом натрия, фильтрования и удаления растворителя при пониженном давлении стиролы **17a–f** выделяли флеш-хроматографией на силикагеле (элюент гексан).

Метил(2-винилбензил)селан (**17a**).



Ярко-жёлтое масло, 1.87 г, 0.0091 моль, 88%.

^1H ЯМР (300 МГц, CD_2Cl_2 , 29 °C) δ , м.д.: 7.58–7.55 (1H, м, H-3), 7.28–7.18 (3H, м, H-4, H-5, H-6), 7.18 (1H, дд, $J = 10.7, 17.2$ Гц, H-1-винил), 5.78 (1H, дд, $J = 1.4, 17.4$ Гц, H-2-

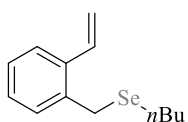
винил-*транс*), 5.42 (1H, дд, $J = 1.4, 11.0$ Гц, H-2-винил-*цис*), 3.88 (2H, с, CH₂Se), 1.99 (3H, с, SeMe).

¹³C ЯМР (75 МГц, CD₂Cl₂, 29 °C) δ, м.д.: 136.5, 136.4, 134.2, 130.0, 127.6, 127.1, 126.0, 115.5, 25.6, 4.2.

⁷⁷Se ЯМР (57.3 МГц, CD₂Cl₂, 29 °C) δ, м.д.: 158.1.

ИК (KBr): 3065, 3014, 2957, 2921, 2864, 1625, 1484, 1417, 1374, 1233, 1194, 1176, 987, 913, 758, 614 см⁻¹.

HRMS [M+H]⁺ расч. для C₁₀H₁₂Se 212.1778, найдено 212.1775.



Бутил(2-винилбензил)селан (17b).

Ярко-жёлтое масло, 2.16 г, 0.0085 моль, 85%.

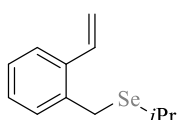
¹H ЯМР (300 МГц, CD₂Cl₂, 29 °C) δ, м.д.: 7.57–7.54 (1H, м, H-3), 7.27–7.24 (3H, м, H-4, H-5, H-6), 7.19 (1H, дд, $J = 11.2, 17.5$ Гц, H-1-винил), 5.78 (1H, дд, $J = 1.4, 17.3$ Гц, H-2-винил-*транс*), 5.41 (1H, дд, $J = 1.4, 10.9$ Гц, H-2-винил-*цис*), 3.89 (2H, с, CH₂Se), 2.62 (2H, т, $J = 7.7$ Гц, CH₂Pr), 1.73–1.63 (2H, м, CH₂CH₂Et), 1.49–1.37 (2H, м, CH₂CH₂CH₂Me), 0.97 (3H, т, $J = 7.2$ Гц, CH₂CH₂CH₂Me).

¹³C ЯМР (75 МГц, CD₂Cl₂, 29 °C) δ, м.д.: 136.8, 136.4, 134.2, 129.9, 127.6, 127.1, 125.9, 115.4, 32.6, 24.4, 24.2, 23.1, 13.6.

⁷⁷Se ЯМР (57.3 МГц, CD₂Cl₂, 29 °C) δ, м.д.: 240.2.

ИК (KBr): 3063, 2957, 2926, 2870, 1625, 1484, 1451, 1377, 1193, 987, 912, 757 см⁻¹.

HRMS [M+H]⁺ расч. для C₁₃H₁₈Se 254.0574, найдено 254.0572.



Изопропил(2-винилбензил)селан (17c).

Оранжевое масло, 2.04 г, 0.0085 моль, 82%.

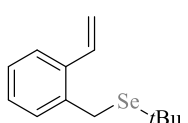
¹H ЯМР (300 МГц, CD₂Cl₂, -10 °C) δ, м.д.: 7.59–7.56 (1H, м, H-3), 7.30–7.25 (3H, м, H-4, H-5, H-6), 7.25 (1H, дд, $J = 11.2, 17.3$ Гц, H-1-винил), 5.81 (1H, дд, $J = 1.6, 17.3$ Гц, H-2-винил-*транс*), 5.44 (1H, дд, $J = 1.4, 11.0$ Гц, H-2-винил-*цис*), 3.95 (2H, с, CH₂Se), 3.22 (1H, септ, $J = 6.5$ Гц, CHMe₂), 1.54 (6H, м, CHMe₂).

¹³C ЯМР (75 МГц, CD₂Cl₂, -10 °C) δ, м.д.: 136.8, 136.58, 134.3, 129.9, 127.8, 127.1, 126.0, 115.5, 30.0, 24.4, 24.0.

⁷⁷Se ЯМР (57.3 МГц, CD₂Cl₂, -10 °C) δ, м.д.: 364.2.

ИК (KBr): 3065, 2951, 2859, 1625, 1484, 1451, 1366, 1220, 1194, 1176, 1154, 1028, 913, 758 см⁻¹.

HRMS [M+H]⁺ расч. для C₁₂H₁₆Se 240.0417, найдено 240.0413.



Трет-бутил(2-винилбензил)селан (17d).

Оранжевое масло, 1.91 г, 0.0075 моль, 75%.

¹H ЯМР (300 МГц, CD₂Cl₂, -10 °C) δ, м.д.: 7.55–7.52 (1H, м, H-3), 7.32–7.31 (1H, м, H-5), 7.25–7.22 (2H, м, H-4, H-6), 7.21 (1H, дд, $J = 11.0, 17.1$ Гц, H-1-винил), 5.78 (1H,

дд, $J = 1.6, 17.4$ Гц, Н-2-винил-*транс*), 5.42 (1Н, дд, $J = 1.5, 11.1$ Гц, Н-2-винил-*цис*), 3.95 (2Н, с, CH_2Se), 1.59 (9Н, с, CMe_3).

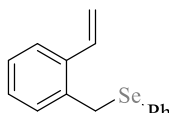
^{13}C ЯМР (75 МГц, CD_2Cl_2 , -10°C) δ , м.д.: 136.6, 136.1, 134.3, 130.1, 127.8, 127.0, 125.8, 115.5, 40.1, 32.0, 23.4.

^{77}Se ЯМР (57.3 МГц, CD_2Cl_2 , -10°C) δ , м.д.: 438.0.

ИК (KBr): 3065, 3013, 2952, 2889, 2857, 1625, 1485, 1453, 1364, 1155, 1020, 987, 912, 758 cm^{-1} .

HRMS $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{Se}$ 254.0574, найдено 254.0570.

Фенил(2-винилбензил)селан (17e).



Ярко-жёлтые кристаллы, 2.44 г, 0.0089 моль, 90%, т. пл. $42.3\text{--}43.5^\circ\text{C}$.

^1H ЯМР (300 МГц, CD_2Cl_2 , -10°C) δ , м.д.: 7.56–7.50 (3Н, м, Н-3, Н-2,6-Ph), 7.34–7.07 (7Н, м, Н-4, Н-5, Н-6, Н-3,4,5-Ph, Н-1-винил), 5.78 (1Н, дд, $J = 1.3, 17.4$ Гц, Н-2-винил-*транс*), 5.41 (1Н, дд, $J = 1.4, 11.0$ Гц, Н-2-винил-*цис*), 4.25 (2Н, с, CH_2Se).

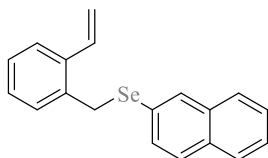
^{13}C ЯМР (75 МГц, CD_2Cl_2 , -10°C) δ , м.д.: 136.7, 135.5, 134.1, 133.5, 130.1, 129.0, 127.7, 127.4, 127.3, 125.9, 115.8, 29.8.

^{77}Se ЯМР (57.3 МГц, CD_2Cl_2 , -10°C) δ , м.д.: 438.0.

ИК (KBr): 3059, 3014, 1625, 1577, 1476, 1451, 1436, 1175, 1071, 1021, 914, 759, 735, 689 cm^{-1} .

HRMS $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Se}$ 254.0574, найдено 254.0573.

2-Нафтил(2-винилбензил)селан (17f).



Ярко-жёлтые кристаллы, 2.81 г, 0.0087 моль, 87%, т.пл. $50.2\text{--}51.3^\circ\text{C}$.

^1H ЯМР (300 МГц, CD_2Cl_2 , -10°C) δ , м.д.: 7.60 (1Н, с, Н-1-нафт-2-ил), 7.91–7.88 (1Н, м, Н-6), 7.82–7.79 (2Н, м, Н-5,6-нафт-2-ил), 7.63–7.54 (4Н, м, Н-4, Н-3,7,8-нафт-2-ил), 7.32 (1Н, тд, $J = 2.1, 7.1$ Гц, Н-5), 7.21–7.14 (3Н, м, Н-3, Н-4-нафт-2-ил, Н-1-винил), 5.83 (1Н, дд, $J = 1.4, 17.3$ Гц, Н-2-винил-*транс*), 5.43 (1Н, дд, $J = 1.2, 10.9$ Гц, Н-2-винил-*цис*), 4.35 (2Н, с, CH_2Se).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CD_2Cl_2 , -10°C) δ , м.д.: 136.5, 135.2, 133.9, 133.8, 132.3, 131.8, 130.5, 130.2, 128.4, 128.3, 127.9, 127.8, 127.7, 127.3, 126.6, 126.2, 125.9, 116.1, 29.75.

^{77}Se ЯМР (57.3 МГц, CD_2Cl_2 , -10°C) δ , м.д.: 354.11.

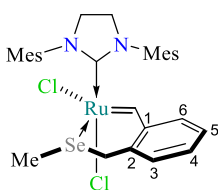
ИК (KBr): 3056, 2926, 1622, 1585, 1498, 1481, 1451, 1420, 1242, 1193, 844, 812, 771, 744, 642 cm^{-1} .

HRMS $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{Se}$ 323.3088, найдено 323.3090.

10. Общая методика получения селеносодержащих хелатов.

В колбе Шленка, в атмосфере аргона, при постоянном перемешивании, рутениевый комплекс **Ind II** (500 мг, 0.53 ммоль, 1.0 экв.) растворили в абсолютном толуоле (12 мл) затем в токе аргона добавляли стирол **17a–h** (0.58 ммоль, 1.1 экв.). Реакционную смесь перемешивали при 110°C в течение 3 ч. После этого растворитель удаляли при пониженном

давлении, а осадок суспендировали в гексане, отфильтровывали и промывали охлаждёнными до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ гексаном ($3 \times 5\text{ мл}$) и толуолом ($3 \times 3\text{ мл}$), образовавшиеся синие-зелёные порошки сушили в вакууме.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-[(метилселанил)метил]бензилиден]рутений (18a).

Синие-зелёный порошок, 291 мг, 0.43 ммоль, выход 81 %, т. пл. $241.3\text{--}242.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (с разл.).

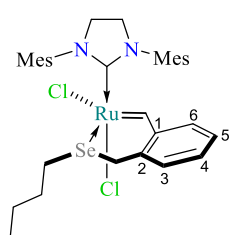
^1H ЯМР (300 МГц, CD_2Cl_2 , $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$) δ , м.д.: 18.24 (1H, с, $\text{CH}=\text{Ru}$), 7.51 (1H, т, $J = 7.5\text{ Гц}$, H-4- C_6H_4), 7.16–7.09 (4H, м, H-5- C_6H_4 , H-3- C_6H_4 , H-Mes), 6.99 (1H, с, H-Mes), 6.36–6.30 (2H, м, H-6- C_6H_4 , H-Mes), 4.67 (1H, д, $J = 10.6\text{ Гц}$, $\text{CH}_2\text{Se-A}$), 4.28–4.05 (2H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.96–3.76 (2H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.55 (1H, д, $J = 10.6\text{ Гц}$, $\text{CH}_2\text{Se-B}$), 2.88 (3H, с, Me-Mes), 2.79 (3H, с, Me-Mes), 2.36 (3H, с, Me-Mes), 2.35 (3H, с, Me-Mes), 2.25 (3H, с, Me-Mes), 1.68 (3H, с, Me-Mes), 1.46 (3H, с, SMe).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CD_2Cl_2 , $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$) δ , м.д.: 292.4, 216.5, 146.9, 140.0, 139.2, 138.1, 138.0, 136.1, 135.9, 135.3, 133.6, 133.2, 130.8, 130.6, 130.2, 130.1, 130.0, 129.9, 129.7, 128.1, 52.5, 51.07, 35.60, 21.0, 20.9, 19.9, 19.1, 18.7, 17.9, 8.6.

^{77}Se ЯМР (57.3 МГц, CD_2Cl_2 , $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$) δ , м.д.: 205.39.

ИК (KBr): 2977, 2914, 2883, 1606, 1480, 1422, 1401, 1399, 1266, 1264, 1179, 1035, 858, 802, 758 см^{-1} .

MALDI-ToF MS $[\text{M-Cl}]^+$ расч. для $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{ClN}_2\text{SeRu}$ 641.0770, найдено 641.0774.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-[(бутилселанил)метил]бензилиден]рутений (18b).

Синие-зелёный порошок, 316 мг, 0.44 ммоль, выход 83 %, т. пл. $236.5\text{--}238.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (с разл.).

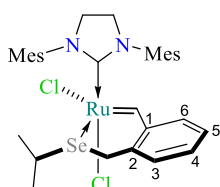
^1H ЯМР (300 МГц, CD_2Cl_2 , $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$) δ , м.д.: 18.28 (1H, с, $\text{CH}=\text{Ru}$), 7.51 (1H, т, $J = 7.5\text{ Гц}$, H-4- C_6H_4), 7.19 (1H, с, H-Mes), 7.15–7.12 (3H, м, H-5- C_6H_4 , H-3- C_6H_4 , H-Mes), 6.99 (1H, с, H-Mes), 6.37 (1H, с, H-Mes), 6.33 (1H, д, $J = 7.4\text{ Гц}$, H-6- C_6H_4), 4.65 (1H, д, $J = 10.1\text{ Гц}$, $\text{CH}_2\text{Se-A}$), 4.24–4.05 (2H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.95–3.74 (2H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.66 (1H, д, $J = 10.1\text{ Гц}$, $\text{CH}_2\text{Se-B}$), 3.20–3.10 (1H, м, $\text{CH}_2\text{-Pr-A}$), 2.91 (3H, с, Me-Mes), 2.80 (3H, с, Me-Mes), 2.37 (3H, с, Me-Mes), 2.36 (3H, с, Me-Mes), 2.26 (3H, с, Me-Mes), 1.66–1.27 (4H, м, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Me}$), 1.42 (3H, с, Me-Mes), 1.00 (3H, т, $J = 6.7\text{ Гц}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Me}$), 0.95–0.90 (1H, м, $\text{CH}_2\text{-Pr-B}$).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CD_2Cl_2 , $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$) δ , м.д.: 292.5, 216.9, 147.1, 139.8, 139.1, 138.0 (2C), 136.1, 136.0, 135.3, 133.7, 133.6, 130.9, 130.7, 130.2 (2C), 130.0, 129.9, 129.8, 128.0, 52.4, 51.2, 33.8, 31.5, 29.3, 23.6, 21.0, 20.9, 19.9, 19.2, 18.8, 17.9, 14.0.

^{77}Se ЯМР (57.3 МГц, CD_2Cl_2 , $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$) δ , м.д.: 270.11.

ИК (KBr): 3493, 2947, 2914, 2887, 1607, 1587, 1477, 1422, 1287, 1262, 850, 752, 576 cm^{-1} .

MALDI-ToF MS $[\text{M-Cl}]^+$ расч. для $\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{ClN}_2\text{SeRu}$ 683.1239, найдено 683.1235.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-[(изопропилселанил)метил]бензилиден]рутений (18с).

Сине-зелёный порошок, 296 мг, 0.42 ммоль, выход 79 %, т. пл. 230.3–232.6 °C (с разл.).

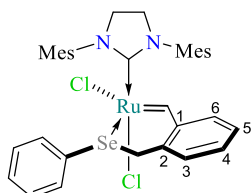
^1H ЯМР (300 МГц, CD_2Cl_2 , -10°C) δ , м.д.: 18.41 (1H, с, $\text{CH}=\text{Ru}$), 7.47 (1H, т, $J = 7.1$ Гц, H-4- C_6H_4), 7.16–7.08 (4H, м, H-3- C_6H_4 , H-5- C_6H_4 , H-Mes), 6.99 (1H, с, H-Mes), 6.34 (1H, д, $J = 7.4$ Гц, H-6- C_6H_4), 6.23 (1H, с, H-Mes), 4.47 (1H, д, $J = 11.2$ Гц, $\text{CH}_2\text{Se-A}$), 4.25–3.75 (5H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$, CH-Me_2), 3.63 (1H, д, $J = 11.2$ Гц, $\text{CH}_2\text{Se-B}$), 2.89 (3H, с, Me-Mes), 2.77 (3H, с, Me-Mes), 2.34 (3H, с, Me-Mes), 2.30 (6H, с, Me-Mes), 1.51 (3H, с, Me-Mes), 1.44 (3H, д, $J = 6.7$ Гц, $\text{CH-Me}_2\text{-A}$), 0.97 (3H, д, 6.7 Гц, $\text{CH-Me}_2\text{-B}$).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CD_2Cl_2 , -10°C) δ , м.д.: 291.8, 216.5, 146.7, 139.6, 139.1, 138.2, 138.1, 136.1, 136.1, 135.4, 134.0, 133.6, 130.6, 130.5, 130.4, 130.2 (2C), 129.9, 129.5, 128.0, 52.6, 51.7, 36.7, 31.6, 23.9, 22.4, 20.9 (2C), 20.0, 19.2, 18.2.

^{77}Se ЯМР (57.3 МГц, CD_2Cl_2 , -10°C) δ , м.д.: 346.84.

ИК (KBr): 3431, 2916, 1936, 1626, 1606, 1587, 1478, 1418, 1262, 1038, 848, 759, 523 cm^{-1} .

MALDI-ToF MS $[\text{M-Cl}]^+$ расч. для $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{ClN}_2\text{SeRu}$ 669.1083, найдено 669.1087.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-[(фенилселанил)метил]бензилиден]рутений (18е).

Сине-зелёный порошок, 346 мг, 0.47 ммоль, выход 89 %, т. пл. 264.5–266.1 °C (с разл.).

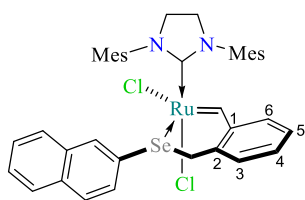
^1H ЯМР (300 МГц, CD_2Cl_2 , -15°C) δ , м.д.: 18.39 (1H, с, $\text{CH}=\text{Ru}$), 7.47 (2H, д, $J = 6.9$ Гц, H-2,6-Ph), 7.57 (1H, т, $J = 7.2$ Гц, H-4- C_6H_4), 7.45 (1H, т, $J = 7.2$ Гц, H-5- C_6H_4), 7.29–7.24 (2H, т, H-3,5-Ph), 7.17–7.08 (4H, м, H-3- C_6H_4 , H-Mes, H-4-Ph), 6.42–6.40 (2H, м, H-6- C_6H_4 , H-Mes), 5.96 (1H, с, H-Mes), 5.53 (1H, д, $J = 10.6$ Гц, $\text{CH}_2\text{Se-A}$), 4.24–4.15 (2H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.90–3.79 (2H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.67 (1H, д, $J = 10.6$ Гц, $\text{CH}_2\text{Se-B}$), 2.91 (3H, с, Me-Mes), 2.82 (3H, с, Me-Mes), 2.36 (3H, с, Me-Mes), 2.11 (3H, с, Me-Mes), 1.95 (3H, с, Me-Mes), 1.62 (3H, с, Me-Mes).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CD_2Cl_2 , -15°C) δ , м.д.: 295.4, 215.3, 146.9, 139.5, 138.3, 138.2 (2C), 135.9, 135.6, 135.5, 134.2 (2C), 133.7, 132.8, 131.0, 130.5, 130.4, 130.4, 130.3, 130.2, 130.0, 129.4, 128.6 (2C), 128.1, 125.4, 52.5, 51.2, 39.5, 21.1, 21.0, 19.9, 19.2, 18.4, 18.2.

^{77}Se ЯМР (57 МГц, CD_2Cl_2 , -15°C) δ , м.д.: 358.74.

ИК (KBr): 3502, 3053, 2922, 2854, 1934, 1626, 1608, 1586, 1456, 1438, 1263, 1020, 908, 849, 702, 688 cm^{-1} .

MALDI-ToF MS $[\text{M-Cl}]^+$ расч. для $\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{ClN}_2\text{SeRu}$ 702.0926, найдено 702.0927.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-[(2-нафтилселанил)метил]бензилиден]рутений (18f).

Сине-зелёный порошок, 386 мг, 0.47 ммоль, выход 92 %, т. пл. 274.2–276.1 °C (с разл.).

^1H ЯМР (300 МГц, CD_2Cl_2 , -15°C) δ , м.д.: 18.44 (1H, с, $\text{CH}=\text{Ru}$), 8.39 (1H, с, H-1-нафт-2-ил), 7.99–7.90 (1H, м, H-3-нафт-2-ил), 7.57–7.76 (3H, м, H-4- C_6H_4 , H-6,7-нафт-2-ил), 7.61–7.54 (3H, м, H-4,5,8-нафт-2-ил), 7.19–7.14 (3H, м, H-5- C_6H_4 , H-3- C_6H_4 , H-Mes), 7.02 (1H, с, H-Mes), 6.48 (1H, д, $J = 7.8$ Гц, H-6- C_6H_4), 6.42 (1H, с, H-Mes), 5.69 (1H, с, H-Mes), 5.62 (1H, д, $J = 10.0$ Гц, $\text{CH}_2\text{Se-A}$), 4.24–4.16 (2H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.90–3.82 (2H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.75 (1H, д, $J = 10.0$ Гц, $\text{CH}_2\text{Se-B}$), 2.95 (3H, с, Me-Mes), 2.84 (3H, с, Me-Mes), 2.37 (3H, с, Me-Mes), 1.96 (3H, с, Me-Mes), 1.66 (3H, с, Me-Mes), 1.61 (3H, с, Me-Mes).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CD_2Cl_2 , -15°C) δ , м.д.: 295.8, 215.5, 147.0, 139.6, 138.3 (2C), 138.2, 135.9, 135.5, 135.5, 134.9, 133.7, 133.4, 132.9, 132.8, 131.0, 130.6, 130.4 (2C), 130.3, 130.2, 130.0, 129.8, 128.6, 128.1, 127.9, 127.7, 127.2, 126.6, 122.8, 52.4, 51.2, 39.4, 20.9, 20.4, 19.9, 19.2, 18.4, 18.2.

^{77}Se ЯМР (57 МГц, CD_2Cl_2 , -15°C) δ , м.д.: 353.87.

ИК (KBr): 3056, 2926, 1952, 1835, 1709, 1622, 1585, 1498, 1481, 1451, 1420, 1242, 1193, 1020, 945, 887, 844, 812, 771, 744, 642, 568 cm^{-1} .

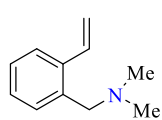
MALDI-ToF MS $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ расч. для $\text{C}_{39}\text{H}_{40}\text{ClN}_2\text{SeRu}$ 753.1083, найдено 753.1086.

11. Синтез азотсодержащих стиролов.

11.1 Общая методика получения стиролов 6 и 25.

Смесь изохинолина (10.0 г, 0.078 моль, 1 экв.) и соответствующего диалкилсульфата или алкилгалогенида ($\text{R}^1\text{X} = \text{Me}_2\text{SO}_4$, Et_2SO_4 , $i\text{PrI}$ 0.078 моль, 2 экв.) нагревали при 110°C при непрерывном перемешивании в течение 1.5 ч. После этого к охлаждённой до комнатной температуры реакционной смеси добавляли муравьиную кислоту (14.8 г, 0.326 моль, 4.2 экв.) и триэтиламин (8.6 г, 0.086 моль, 1.1 экв.). Затем реакционную смесь перемешивали дополнительно при 110°C в течение 4–6 ч до прекращения выделения газа (для контроля использовался счётчик газа). После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры добавляли 20%-ый водный раствор гидроксида натрия (60 мл) и экстрагировали диэтиловым эфиром (2×50 мл). Объединённые органические фазы промывали водой (2×50 мл) и выдерживали над безводным сульфатом натрия. После фильтрования и удаления растворителей при пониженном давлении, *N*-алкил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолины **23a–c** получали в виде вязких масел тёмно-коричневого цвета с выходами, близкими к количественным. Полученные стиролы использовались в дальнейших превращениях без дополнительной очистки.

Смесь *N*-алкил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (**23a–c**, 0.078 моль, 1 экв.) и соответствующего диалкилсульфата ($R^1X = Me_2SO_4, Et_2SO_4, iPrI$ 0.078 моль, 2 экв.) перемешивали при 110 °С в течение 1.5 ч. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры к ней был добавлен изопропанол (40 мл) и гидроксид натрия (6.40 г, 0.16 моль, 2 экв.). Образующийся раствор перемешивали в течение часа при 82 °С. Затем охлаждали до комнатной температуры, добавляли воду (50 мл) и экстрагировали диэтиловым эфиром (2 × 50 мл). Органическую фазу осушали безводным сульфатом натрия и фильтровали. После удаления растворителя при пониженном давлении целевые 2-(*N,N*-диалкил)аминометилстиролы **25a–e** были выделены с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – этилацетат/гексан в соотношениях от 1:10 до 1:1) в виде почти бесцветных масел.



1-(2-Этенилбензил)-*N,N*-диметилэтанамин (6).

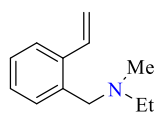
Бесцветное масло, 10.92 г, 0.068 моль, выход 87%.

1H ЯМР (600 МГц, $CDCl_3$, 23 °С) δ , м.д.: 7.55 (1H, уш.д, $J = 7.6$ Гц, H-3-Ph), 7.27–7.21 (3H, м, H-Ar), 7.17 (1H, дд, $J = 7.6, 17.7$ Гц, H-1-винил), 5.68 (1H, дд, $J = 1.5, 17.7$ Гц, H-2-винил-*транс*), 5.30 (1H, дд, $J = 1.5, 11.1$ Гц, H-2-винил-*цис*), 3.43 (2H, с, CH_2N), 2.23 (6H, с, Me_2N).

^{13}C ЯМР (150 МГц, $CDCl_3$, 23 °С) δ , м.д.: 137.7, 136.1, 134.6, 130.6, 127.5, 127.4, 125.6, 115.3, 62.1, 45.6 (2C).

ИК (KBr): 1630 cm^{-1} .

HRMS $[M+H]^+$ расч. для $C_{11}H_{16}N$ 162.1277, найдено 162.1273.



***N*-(2-Этенилбензил)-*N*-метилэтанамин (25a).**

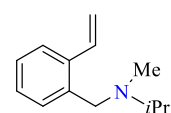
Светло-жёлтое масло, 12.01 г, 0.069 моль, выход 88%.

1H ЯМР (600 МГц, $CDCl_3$, 23 °С) δ , м.д.: 7.28–7.17 (5H, м, H-3,4,5,6-Ph, H-1-винил), 5.65 (1H, дд, $J = 1.5, 17.7$ Гц, H-2-винил-*транс*), 5.28 (1H, дд, $J = 1.5, 11.1$ Гц, H-2-винил-*цис*), 3.48 (2H, с, CH_2N), 2.46 (2H, кв, $J = 7.1$ Гц, CH_2Me), 2.16 (3H, с, MeN), 1.06 (3H, т, $J = 7.1$ Гц, $MeCH_2$).

^{13}C ЯМР (150 МГц, $CDCl_3$, 23 °С) δ , м.д.: 137.7, 136.4, 134.8, 130.5, 127.4, 127.3, 125.6, 115.1, 59.7, 51.7, 41.6, 12.5.

ИК (KBr): 1640 cm^{-1} .

HRMS $[M+H]^+$ расч. для $C_{12}H_{18}N$ 176.1434, найдено 176.1432.



***N*-(2-Этенилбензил)-*N*-метилпропан-2-амин (25b).**

Светло-жёлтое масло, 11.79 г, 0.062 моль, выход 80%.

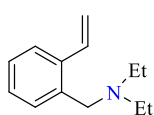
1H ЯМР (600 МГц, $CDCl_3$, 23 °С) δ , м.д.: 7.54 (1H, дд, $J = 1.7, 7.1$ Гц, H-3-Ph), 7.33–7.31 (1H, м, H-6-Ph), 7.28–7.22 (3H, м, H-4,5-Ph, H-1-винил), 5.67 (1H, дд, $J = 1.5, 17.7$

Гц, Н-2-винил-*транс*), 5.30 (дд, $J = 1.5, 10.6$ Гц, 1Н, Н-2-винил-*цис*), 3.57 (2Н, с, CH_2N), 2.93 (1Н, гептет, $J = 6.6$ Гц, CHMe_2), 2.14 (3Н, с, NMe), 1.10 (6Н, т, $J = 6.6$ Гц, Me_2CH).

^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3 , 23 °С) δ , м.д.: 137.7, 137.0, 135.0, 130.2, 127.5, 127.1, 125.7, 115.1, 55.6, 46.8 (2С), 11.7 (2С).

ИК (KBr): 1626 cm^{-1} .

HRMS $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}$ 190.1596, найдено 190.1587.



***N*-(2-Этенилбензил)-*N*-этилэтанамина (25с).**

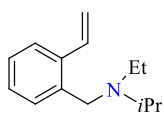
Светло-жёлтое масло, 11.2 г, 0.059 моль, выход 76%.

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 23 °С) δ , м.д.: 7.54–7.52 (1Н, м, Н-3-Ph), 7.38–7.37 (1Н, м, Н-6-Ph), 7.28–7.22 (3Н, м, Н-4,5-Ph, Н-1-винил), 5.65 (1Н, дд, $J = 1.5, 17.7$ Гц, Н-2-винил-*транс*), 5.39 (1Н, дд, $J = 1.5, 11.1$ Гц, Н-2-винил-*цис*), 3.61 (2Н, с, CH_2N), 2.55 (4Н, кв, $J = 7.1$ Гц, CH_2Me), 1.06 (6Н, т, $J = 7.1$ Гц, MeCH_2).

^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3 , 23 °С) δ , м.д.: 137.7, 137.0, 135.0, 130.2, 127.5, 127.1, 125.7, 115.1, 55.6, 46.8 (2С), 11.7 (2С).

ИК (KBr): 1626 cm^{-1} .

HRMS $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}$: 190.1596, найдено 190.1589.



***N*-(2-Этенилбензил)-*N*-этилпропан-2-амин (25d).**

Светло-жёлтое масло, 11.4 г, 0.056 моль, выход 72%.

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 23 °С) δ , м.д.: 7.48–7.47 (1Н, м, Н-3-Ph), 7.43–7.42 (1Н, м, Н-6-Ph), 7.25 (1Н, дд, $J = 11.1, 17.7$ Гц, Н-1-винил), 7.28–7.20 (2Н, м, Н-4,5-Ph), 5.61 (1Н, дд, $J = 1.5, 17.7$ Гц, Н-2-винил-*транс*), 5.25 (1Н, дд, $J = 1.5, 11.1$ Гц, Н-2-винил-*цис*), 3.60 (2Н, с, CH_2N), 2.94 (1Н, гептет, $J = 6.6$ Гц, CHMe_2), 2.46 (2Н, кв, $J = 7.6$ Гц, CH_2CH_3), 1.02 (6Н, д, $J = 6.6$ Гц, CHMe_2), 1.00 (3Н, т, $J = 7.6$ Гц, CH_2Me).

^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3 , 23 °С) δ , м.д.: 138.1, 137.5, 135.1, 129.7, 127.4, 126.7, 125.6, 114.9, 51.5, 49.46, 43.24, 18.0 (2С), 14.0.

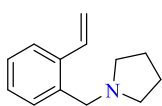
ИК (KBr): 1643 cm^{-1} .

HRMS $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}$ 204.1752, найдено 204.1755.

11.2 Общая методика получения стиролов 27.

При непрерывном перемешивании, смесь 1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (10.0 г, 0.075 моль, 1 экв.), соответствующего дигалогенида (0.078 моль, 1.03 экв.) и гидроксида натрия (6.72 г, 0.168 моль, 2.25 экв.) в изопропанол (100 мл) нагревали при 90 °С в течение 2 ч. После удаления растворителя при пониженном давлении к реакционной смеси добавляли воду (30 мл) и экстрагировали диэтиловым эфиром (2×30 мл), затем выдерживали над безводным сульфатом натрия. После фильтрации и удаления эфира при пониженном давлении, остаток

(коричневое масло) очищали колоночной хроматографией на силикагеле, используя в качестве элюента смесь гексан/этилацетат (10:1).



1-(2-Этенилбензил)пирролидин (27a).

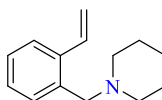
Светло-жёлтое масло, 4.98 г, 0.027 моль, выход 70%.

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 23 °C) δ , м.д.: 7.51 (1H, дд, $J = 2.0$, 7.1 Гц, H-3-Ph), 7.34 (1H, дд, $J = 1.8$, 7.5 Гц, H-6-Ph), 7.26–7.21 (2H, м, H-4,5-Ph), 7.17 (1H, дд, $J = 10.6$, 17.1 Гц, H-1-винил), 5.65 (1H, дд, $J = 1.0$, 17.1 Гц, H-2-винил-*транс*), 5.30 (1H, дд, $J = 1.0$, 10.6 Гц, H-2-винил-*цис*), 3.69 (2H, с, CH_2N), 2.56–2.54 (4H, м, H-2,5-пиррол), 1.79–1.77 (4H, м, H-3,4-пиррол).

^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3 , 23 °C) δ , м.д.: 137.4, 136.5, 134.9, 130.0, 127.6, 127.3, 125.6, 115.4, 58.0, 54.3 (2C), 23.6 (2C).

ИК (KBr): 1626 cm^{-1} .

HRMS $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}$ 188.1434, найдено 188.1428.



1-(2-Этенилбензил)пиперидин (27b).

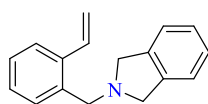
Жёлтое масло, 5.81 г, 0.029 моль, выход 76%.

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 23 °C) δ , м.д.: 7.51 (1H, дд, $J = 1.5$, 7.6 Гц, H-3-Ph), 7.28 (1H, дд, $J = 1.5$, 7.2 Гц, H-6-Ph), 7.24–7.18 (3H, м, H-4,5-Ph, H-1-винил), 5.63 (1H, дд, $J = 1.5$, 17.7 Гц, H-2-винил-*транс*), 5.26 (1H, дд, $J = 1.5$, 11.1 Гц, H-2-винил-*цис*), 3.16 (2H, с, CH_2N), 2.38–2.36 (4H, м, H-2,6-пиперидин), 1.56–1.52 (4H, м, H-3,5-пиперидин), 1.43–1.41 (2H, м, H-4-пиперидин).

^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3 , 23 °C) δ , м.д.: 137.8, 135.9, 135.0, 130.0, 127.2, 127.1, 125.6, 115.0, 61.27, 54.6 (2C), 26.0 (2C), 24.5.

ИК (KBr): 1624 cm^{-1} .

HRMS $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}$ 202.1590, найдено 202.1593.



2-(2-Этенилбензил)-2,3-дигидро-1H-изоиндол (27c).

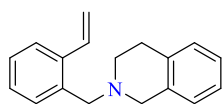
Жёлтое масло, 6.16 г, 0.026 моль, выход 69%.

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 23 °C) δ м.д.: 7.56 (1H, дд, $J = 1.5$, 7.1 Гц, H-Ar), 7.38 (1H, дд, $J = 1.5$, 7.1 Гц, H-Ar), 7.30–7.27 (2H, м, H-Ar), 7.24 (1H, дд, $J = 11.0$, 17.1 Гц, H-1-винил), 7.18 (4H, уш.с, H-Ar-изоиндол), 5.69 (1H, дд, $J = 1.5$, 17.2 Гц, H-2-винил-*транс*), 5.30 (1H, дд, $J = 1.5$, 11.1 Гц, H-2-винил-*цис*), 3.96 (2H, с, CH_2N), 3.94 (4H, с, H-1,3-изоиндол).

^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3 , 23 °C) δ , м.д.: 140.2, 137.5, 136.0, 134.6, 129.9, 127.9, 127.6, 127.5, 126.6, 125.7 (2C), 122.3 (2C), 115.5, 58.9 (2C), 57.8.

ИК (KBr): 1626 cm^{-1} .

MSHR (ESI $^+$) $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}$ 236.1434, найдено 236.1431.


2-(2-Этенилбензил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (27d).

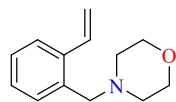
Жёлтое масло, 6.73 г, 28.0 моль, выход 71%.

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 23 °C) δ , м.д.: 7.54 (1H, дд, $J = 1.5$, 7.6 Гц, H-3-Ph), 7.36 (1H, дд, $J = 1.5$, 7.1 Гц, H-8-Ph), 7.28–7.22 (м, 3H, H-Ar), 7.12–7.08 (3H, м, H-Ar, H-1-винил), 6.99–6.97 (1H, м, H-6-Ph), 5.65 (1H, дд, $J = 1.5$, 17.6 Гц, H-2-винил-*транс*), 5.26 (1H, дд, $J = 1.5$, 11.1 Гц, H-2-винил-*цис*), 3.69 (2H, с, CH_2N), 3.64 (2H, с, CH_2N), 2.87 (2H, уш.т, $J = 6.0$ Гц, H-3), 2.73 (2H, т, $J = 6.0$ Гц, H-4).

^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3 , 23 °C) δ , м.д.: 138.0, 135.5, 135.2, 134.9, 134.7, 130.4, 128.8, 127.54, 127.51, 126.7, 126.1, 125.8, 125.6, 115.5, 60.5, 56.3, 50.6, 29.4.

ИК (KBr): 1625 cm^{-1} .

HRMS $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}$ 250.1590, найдено 250.1586.


4-(2-Этенилбензил)морфолин (27e).

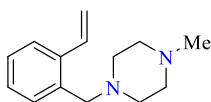
Жёлтое масло, 6.01 г, 29.6 моль, выход 78%.

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 23 °C) δ , м.д.: 7.53 (1H, дд, $J = 1.5$, 7.6 Гц, H-3-Ph), 7.26–7.18 (4H, м, H-4,5,6-Ph, H-1-винил), 5.65 (1H, дд, $J = 1.5$, 17.7 Гц, H-2-винил-*транс*), 5.29 (1H, дд, $J = 1.5$, 11.1 Гц, H-2-винил-*цис*), 3.67 (4H, т, $J = 4.8$ Гц, CH_2OCH_2), 3.50 (2H, с, CH_2N), 2.43 (4H, уш.т, CH_2NCH_2).

^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3 , 23 °C) δ , м.д.: 138.0, 135.0, 134.9, 130.6, 127.7, 127.5, 125.8, 115.4, 67.2 (2C), 61.2, 53.7 (2C).

ИК (KBr): 1626 cm^{-1} .

HR-MS $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NO}$ 204.1383, найдено 204.1387.


1-Метил-4-(2-винилбензил)пиперазин (27f).

Жёлтое масло, 5.09 г, 0.024 моль, выход 62%.

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 23 °C) δ , м.д.: 7.52 (1H, д, $J = 7.3$ Гц, H-3), 7.27–7.18 (4H, м, 4,5,6-Ph, H-1-винил), 5.64 (1H, д, $J = 17.6$ Гц, H-2-винил-*транс*), 5.28 (1H, дд, $J = 1.1$ Гц, H-2-винил-*цис*), 3.51 (2H, с, CH_2N), 2.46 (8H, уш. с, 2,3,4,6-Н-пиперазин), 2.27 (3H, с, NMe).

^{13}C ЯМР (151 МГц, CDCl_3 , 23 °C) δ , м.д.: 137.9, 135.4, 134.9, 130.5, 127.5, 127.4, 125.7, 115.3, 60.7, 55.3 (2C), 53.2 (2C), 46.2.

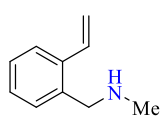
ИК (KBr): 1624 cm^{-1} .

HRMS $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_2$ 217.1705, найдено: 217.1699.

11.3 Методика получения стирола 28.

Нижеследующая пропись представляет собой модификацию опубликованной ранее методики [120].

К раствору 2-винилбензилхлорида **7** (4.65 г, 0.03 моль, 1 экв.) в абсолютном тетрагидрофуране (50 мл) прибавили карбонат натрия (4.15 г, 0.03 моль, 1 экв.). Далее к реакционной массе по каплям добавили 2 М раствор метиламина в абсолютном тетрагидрофуране (0.06 моль, 2 экв.) при 0–5 °С. Реакционную смесь перемешивали в герметично закрытой колбе сначала при комнатной температуре в течение 1 ч, а затем дополнительно 3 ч при 60 °С. Охлаждали содержимое колбы до комнатной температуры, обрабатывали рассолом (100 мл) и экстрагировали дихлорметаном (3 × 50 мл). Объединённые органические вытяжки сушили над безводным сульфатом натрия. После фильтрации растворители удаляли при пониженном давлении. Целевой стирол **28** был выделен после колоночной хроматографии на силикагеле (элюент этилацетат/гексан = 1:2).



2-(*N*-Метиламинометил)стирол (**28**).

Бесцветное масло, 2.82 г, 0.02 моль, выход 64%.

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 23 °С) δ , м.д.: 7.55–7.52 (1H, м, $J = 7.6$ Гц, H-3-Ph), 7.33–7.22 (3H, м, H-3,5,6-Ar), 7.09 (1H, дд, $J = 11.0, 17.4$ Гц, H-1-винил), 5.70 (1H, дд, $J = 1.6, 17.4$ Гц, H-2-винил-*транс*), 5.30 (1H, дд, $J = 1.6, 11.0$ Гц, H-2-винил-*цис*), 3.69 (2H, с, CH_2N), 2.30 (3H, с, MeN).

^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3 , 23 °С) δ , м.д.: 137.6, 136.8, 134.7, 129.7, 128.0, 127.6, 125.7, 116.1, 53.1, 36.3.

ИК (KBr): 3435, 1630 cm^{-1} .

HRMS $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}$ 148.2210, найдено 148.2216.

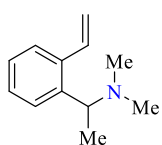
11.4 Общая методика получения стиролов **35** и **36**.

Методика получения 1-алкил-3,4-дигидроизохинолинов **33a,b** была описана ранее [47,165–167].

1-Алкил-3,4-дигидроизохинолины **33a,b** (0.068 моль, 1 экв.) перемешивали с диалкилсульфатом ($\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et}$, 0.068 моль, 1 экв.) при 110 °С в течение 1 ч. После охлаждения в реакционную смесь добавляли метанол (100 мл), затем при интенсивном перемешивании порциями вносили порошок NaBH_4 (84 г, 0.68 моль, 10 экв.) при 0 °С. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 2 ч, выливали в ледяную воду (150 мл) и экстрагировали диэтиловым эфиром (2 × 150 мл). Объединённые органические фазы выдерживали над безводным сульфатом натрия. После фильтрования и удаления растворителя при пониженном давлении полученные почти с количественными выходами вязкие масла 1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов **34a–d** вводили в следующую стадию без дополнительной очистки.

Диалкилсульфат ($\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et}$, 0.067 моль, 1 экв.) и 1,2-диалкил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин **34a–d** (0.067 моль, 1 экв.) перемешивали при 110 °С в течение 1 ч.

После охлаждения до комнатной температуры реакционная масса затвердевала, к ней добавляли изопропанол (50 мл) и нагревали при 90 °С в течение 20 мин. При этой температуре порциями добавляли гидроксид калия (7.28 г, 0.13 моль, 2 экв.) и перемешивали дополнительно 1.5 ч при 90 °С. Затем изопропанол удаляли при пониженном давлении, полученную суспензию разбавляли водой (100 мл) и экстрагировали диэтиловым эфиром (2 × 100 мл). Объединённые органические фазы выдерживали над безводным сульфатом натрия. После фильтрования, удаления растворителя при пониженном давлении и флеш-хроматографии на силикагеле (элюент гексан) получали целевые стиролы **35a–c** и **36a–c** в виде светло-жёлтых масел.



***N,N*-Диметил-1-(2-винилфенил)этан-1-амин (35a).**

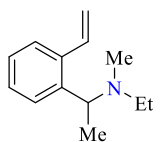
Светло-жёлтое масло, 3.90 г, 0.018 моль, выход 84%.

¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃, 23 °С) δ, м.д.: 7.44–7.43 (2H, м, H-3,6-C₆H₄), 7.25–7.19 (3H, м, H-4,5-C₆H₄, 1-H-винил), 5.56 (1H, дд, *J* = 1.5, 17.2 Гц, H-2-винил-*транс*), 5.27 (1H, дд, *J* = 1.5, 11.1 Гц, H-2-винил-*цис*), 3.51 (1H, кв, *J* = 6.6 Гц, CHMe), 2.20 (6H, с, NMe₂), 1.30 (3H, д, *J* = 6.6 Гц, MeCH).

¹³C ЯМР (150 МГц, CDCl₃, 23 °С) δ, м.д.: 142.5, 136.8, 135.2, 127.9, 127.0, 126.7, 126.3, 115.7, 62.0, 43.8 (2C), 20.00.

ИК (KBr): 1640 см⁻¹.

HRMS MALDI-TOF [M+H]⁺ расч. для C₁₂H₁₇N 176.1395, найдено 176.1437.



***N*-Этил-*N*-метил-1-(2-винилфенил)этан-1-амин (35b).**

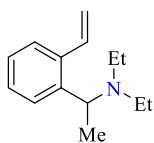
Светло-жёлтое масло, 3.24 г, 0.012 моль, выход 72%.

¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃, 23 °С) δ, м.д.: 7.45–7.43 (2H, м, H-3,6-C₆H₄), 7.27–7.18 (3H, м, H-4,5-C₆H₄, 1-H-винил), 5.56 (1H, дд, *J* = 1.5, 17.7 Гц, H-2-винил-*транс*), 5.26 (1H, дд, *J* = 1.5, 11.1 Гц, H-2-винил-*цис*), 3.76 (1H, кв, *J* = 6.6 Гц, CHMe), 2.54–2.49 (1H, м, CH₂Me), 2.38–2.32 (1H, м, CH₂Me), 2.20 (3H, с, NMe), 1.29 (3H, д, *J* = 6.6 Гц, MeCH), 0.99 (3H, т, *J* = 7.1 Гц, MeCH₂).

¹³C ЯМР (150 МГц, CDCl₃, 23 °С) δ, м.д.: 142.7, 137.0, 135.4, 127.8, 127.0, 126.7, 126.3, 115.6, 59.7, 48.7, 38.2, 18.9, 12.1.

ИК (KBr): 1642 см⁻¹.

HRMS ESI-TOF [M+H]⁺ расч. для C₁₃H₁₉N 190.1551, найдено 190.1579.



***N,N*-Диэтил-1-(2-винилфенил)этан-1-амин (35c).**

Светло-жёлтое масло, 3.55 г, 0.013 моль, выход 78%.

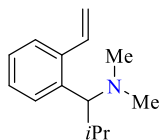
¹H ЯМР (700 МГц, CDCl₃, 23 °С) δ, м.д.: 7.47 (1H, уш.д, *J* = 7.6, H-3-C₆H₄), 7.44 (1H, уш.д, *J* = 7.6 Гц, H-6-C₆H₄), 7.29 (1H, дд, *J* = 11.0, 17.4 Гц, 1-H-винил), 7.24 (1H, уш.т, *J* = 7.6 Гц, H-5-C₆H₄), 7.20 (1H, уш.т, *J* = 7.6 Гц, H-4-C₆H₄), 5.57 (1H, дд, *J* = 1.3, 17.4 Гц, H-2-

винил-*транс*), 5.26 (1H, дд, $J = 1.3, 11.0$ Гц, Н-2-винил-*цис*), 4.03 (1H, кв, $J = 6.7$ Гц, СНМе), 2.64–2.54 (4H, м, СН₂Ме), 1.28 (3H, д, $J = 6.7$ Гц, МеСН), 0.95 (6H, т, $J = 7.2$ Гц, МеСН₂).

¹³С ЯМР (150 МГц, CDCl₃, 23 °С) δ , м.д.: 143.1, 137.0, 135.4, 127.6, 127.1, 126.4, 126.1, 115.2, 56.2, 42.7 (2С), 18.8, 11.5 (2С).

ИК (KBr): 1638 см⁻¹.

HRMS ESI-TOF [M+H]⁺ расч. для C₁₄H₂₁N 204.1708, найдено 204.1751.



N,N,2-Триметил-1-(2-винилфенил)пропан-1-амин (36a).

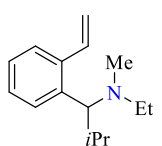
Светло-жёлтое масло, 2.12 г, 0.0055 моль, выход 53%.

¹Н ЯМР (600 МГц, CDCl₃, 23 °С) δ , м.д.: 7.45 (1H, дд, $J = 1.2, 7.4$ Гц, Н-3-С₆Н₄), 7.28–7.20 (3H, м, Н-4,5,6-С₆Н₄), 7.16 (1H, дд, $J = 11.1, 17.1$ Гц, 1-Н-винил), 5.52 (1H, дд, $J = 1.5, 17.1$ Гц, Н-2-винил-*транс*), 5.27 (1H, дд, $J = 1.5, 11.1$ Гц, Н-2-винил-*цис*), 3.48 (1H, д, $J = 8.1$ Гц, СН*i*Pr), 2.26–2.20 (1H, м, СНМе₂), 2.13 (6H, с, NMe₂), 0.93 (3H, д, $J = 6.9$ Гц, СНМе₂), 0.75 (3H, д, $J = 6.9$ Гц, СНМе₂).

¹³С ЯМР (150 МГц, CDCl₃, 23 °С) δ , м.д.: 139.1, 136.2, 136.0, 128.1, 126.8, 126.5, 126.4, 115.9, 69.4, 42.4 (2С), 29.9, 20.6, 18.6.

ИК (KBr): 1643 см⁻¹.

HRMS MALDI-TOF [M+H]⁺ расч. для C₁₄H₂₁N 204.1708, найдено 204.1738.



N-Этил-N,2-диметил-1-(2-винилфенил)пропан-1-амин (36b).

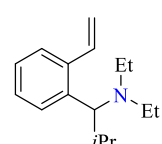
Светло-жёлтое масло, 2.31 г, 0.0045 моль, выход 42%.

¹Н ЯМР (600 МГц, CDCl₃, 23 °С) δ , м.д.: 7.45 (1H, уш. д, $J = 7.6$ Гц, Н-3-С₆Н₄), 7.27 (1H, м, Н-6-С₆Н₄), 7.24–7.14 (3H, м, Н-4,5-С₆Н₄, 1-Н-винил), 5.52 (1H, дд, $J = 17.2, 1.5$ Гц, Н-2-винил-*транс*), 5.26 (1H, дд, $J = 10.6, 1.5$ Гц, Н-2-винил-*цис*), 3.62 (1H, д, $J = 8.6$ Гц, СН*i*Pr), 2.48–2.43 (1H, м, СНМе₂), 2.26–2.20 (2H, м, СН₂Ме), 2.12 (3H, с, NMe), 0.98 (3H, т, $J = 7.2$ Гц, СН₂Ме), 0.96 (3H, д, $J = 6.6$ Гц, МеСН), 0.71 (3H, д, $J = 7.1$ Гц, МеСН).

¹³С ЯМР (176 МГц, CDCl₃, 23 °С) δ , м.д.: 139.0, 136.8, 136.3, 128.0, 126.8, 126.40, 126.38, 115.9, 68.1, 47.2, 37.8, 29.8, 20.7, 19.0, 12.7.

ИК (KBr): 1645 см⁻¹.

HRMS MALDI-TOF [M+H]⁺ расч. для C₁₆H₂₅N 218.1864, найдено 218.1914.



N,N-Диэтил-2-метил-1-(2-винилфенил)пропан-1-амин (36c).

Светло-жёлтое масло, 2.27 г, 0.0049 моль, выход 50%.

¹Н ЯМР (600 МГц, CDCl₃, 23 °С) δ , м.д.: 7.43 (1H, уш.д, $J = 7.6$ Гц, Н-3-С₆Н₄), 7.30 (1H, уш.д, $J = 7.6$ Гц, Н-6-С₆Н₄), 7.24–7.18 (2H, м, Н-4,5-С₆Н₄), 7.14 (1H, дд, $J = 10.8, 17.1$ Гц, 1-Н-винил), 5.52 (1H, дд, $J = 17.4, 1.4$ Гц, Н-2-винил-*транс*), 5.26 (1H, дд, $J = 10.8, 1.4$ Гц, Н-2-винил-*цис*), 3.72 (1H, д, $J = 8.8$ Гц, СН*i*Pr), 2.58 (2H, дкв, $J = 7.2, 13.4$ Гц, СН₂Ме), 2.26

(2H, дкв, $J = 7.2, 13.4$ Гц, CH_2Me), 2.23–2.19 (1H, м, CHMe_2), 0.96 (9H, м, MeCH_2N , MeCH), 0.70 (3H, д, $J = 6.7$ Гц, MeCH).

^{13}C ЯМР (176 МГц, CDCl_3 , 23 °С) δ , м.д.: 139.0, 138.2, 136.4, 128.0, 126.8, 126.30, 126.28, 115.9, 64.5, 42.6 (2C), 29.9, 20.9, 19.4, 13.3 (2C).

ИК (KBr): 1646 cm^{-1} .

HRMS MALDI-TOF $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}$ 232.2021, найдено 232.2045.

11.5 Общая методика получения стиролов 45.

Раствор 1,2,3,4-тетрагидроизохинолина **26** (13.32 г, 0.1 моль, 1 экв.) в дихлорметане (40 мл) добавляли по каплям в течение 5 мин к раствору Vos_2O (24 г, 0.11 моль, 1.1 экв.) в дихлорметане (80 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч, затем к ней прибавляли трифторуксусную кислоту (2 мл) и колбу помещали в ультразвуковую баню на 10 мин для более быстрого разложения избытка Vos_2O . Растворитель удаляли при пониженном давлении.

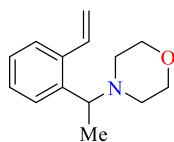
N- Vos -1,2,3,4-тетрагидроизохинолины **42a,b** (10 г, 0.043 моль, 1 экв.) растворяли в абсолютном тетрагидрофуране (100 мл) в атмосфере аргона. Реакционную смесь охлаждали до –60 °С и по каплям при интенсивном перемешивании добавляли раствор *n*-бутиллития в гексане (26 мл, 2.5 М), после чего перемешивали при –60 °С в течение 1 ч. К образующему литийорганическому соединению прибавляли по каплям алкилйодид (0.13 моль, 3 экв.) при –60 °С и перемешивали при этой температуре ещё 30 мин. Затем реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 12 ч. Далее к ней добавляли воду (200 мл) и экстрагировали диэтиловым эфиром (2 × 200 мл). Объединённые органические фазы выдерживали над безводным сульфатом натрия, фильтровали и растворитель удаляли при пониженном давлении. Получали *N*- Vos -1-алкил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолины **43a,b** в виде коричневых масел.

Полученные на предыдущей стадии *N*- Vos -1-алкил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолины **43a,b** (0.017 моль, 1 экв.) без дополнительной очистки растворяли в диоксане (100 мл), затем добавляли 20%-ый раствор HCl в диоксане (31 мл, 0.17 моль, 10 экв.). Реакционную смесь оставляли перемешиваться на ночь при комнатной температуре. Полученный раствор подщелачивали водным раствором гидроксида натрия до $\text{pH} \sim 12$ и экстрагировали диэтиловым эфиром (2 × 100 мл). Органическую фазу выдерживали над безводным сульфатом натрия, фильтровали и растворитель удаляли при пониженном давлении. Получали 1-алкил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина **44a** и **44b** в виде коричневых масел.

Без дополнительной очистки смесь полученного выше 1-алкил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина **44a** или **44b** (0.02 моль, 1 экв.), бис(хлорэтилового) эфира (3.29 г, 0.023 моль, 1.1 экв.) и гидроксида калия (2.55 г, 0.045 моль, 2.3 экв.) перемешивали при 110 °С

в герметично закрытой колбе Шленка без растворителя в атмосфере аргона в течение 7 ч. Затем к реакционной смеси добавляли воду (200 мл) и экстрагировали этилацетатом (2 × 200 мл). Объединённые органические слои выдерживали над безводным сульфатом натрия, фильтровали, растворитель удаляли при пониженном давлении. Целевые стиролы **45a,b** выделяли с помощью флеш-хроматографии на силикагеле (элюент этилацетат/гексан, 1:10).

4-(1-(2-Винилфенил)этил)морфолин (**45a**).



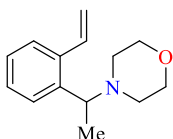
Светло-жёлтое масло, 1.72 г, 0.0067 моль, выход 85%.

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 23 °C) δ , м.д.: 7.45 (2H, м, H-3,6- C_6H_4), 7.27 (1H, дд, $J = 11.1$, 17.2 Гц, H-1-винил), 7.25 (1H, дт, $J = 1.5$, 7.6 Гц, H-5- C_6H_4), 7.21 (1H, дт, $J = 1.5$, 7.6 Гц, H-4- C_6H_4), 5.56 (1H, дд, $J = 1.5$, $J = 17.2$ Гц, H-2-винил-*транс*), 5.27 (1H, дд, $J = 1.5$, $J = 11.1$ Гц, H-2-винил-*цис*), 3.70–3.63 (4H, м, CH_2OCH_2), 3.61 (1H, кв, $J = 6.6$ Гц, CHMe), 2.50 (2H, м, NCH_2), 2.37–2.34 (2H, м, NCH_2), 1.29 (3H, д, $J = 6.6$ Гц, CHMe).

^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 141.6, 137.0, 135.1, 127.8, 127.2, 126.8, 126.3, 115.6, 67.2 (2C), 61.4, 51.4 (2C), 19.1.

ИК (KBr): 1630 cm^{-1} .

HRMS MALDI-TOF $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}$ 218.1500, найдено 218.1553.



4-(1-(2-Винилфенил)пропил)морфолин (**45b**).

Светло-жёлтое масло, 1.59 г, 0.0056 моль, выход 81%.

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 23 °C) δ , м.д.: 7.45 (1H, дд, $J = 1.5$, 7.6 Гц, H-3- C_6H_4), 7.36 (1H, уш.д, $J = 7.6$ Гц, H-6- C_6H_4), 7.28–7.19 (3H, м, H-4,5- C_6H_4 , 1-H-винил), 5.55 (1H, дд, $J = 1.5$, 17.7 Гц, H-2-винил-*транс*), 5.26 (1H, дд, $J = 1.5$, 11.1 Гц, H-2-винил-*цис*), 3.69–3.63 (4H, м, CH_2OCH_2), 3.46 (1H, дд, $J = 4.0$, 9.1 Гц, CHEt), 2.51 (2H, м, NCH_2), 2.37–2.32 (2H, м, NCH_2), 1.93–1.89 (1H, м, CHCH_2Me), 1.71–1.67 (1H, м, CHCH_2Me), 0.64 (3H, т, $J = 7.6$ Гц, CH_2Me).

^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 138.8, 138.1, 135.5, 128.3, 127.5, 126.8, 126.3, 115.6, 67.3 (2C), 51.7 (2C), 51.6, 24.8, 10.1.

ИК (KBr): 1628 cm^{-1} .

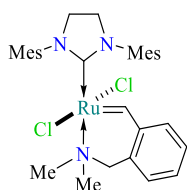
HRMS MALDI-TOF $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}$ 232.1657, найдено 232.1703.

12. Синтез азотсодержащих хелатов рутения.

12.1 Общая методика синтеза азотсодержащих хелатов **29** и **30**.

В колбе Шленка, в атмосфере аргона, при постоянном перемешивании, рутениевый комплекс **Ind II** (500 мг, 0.53 ммоль, 1.0 экв.) растворяли в абсолютном толуоле (10 мл) затем в токе аргона добавляли стирол **25a–e**, **27a–f**, **28** (0.58 ммоль, 1.1 экв.). Реакционную смесь перемешивали при 110 °C в течение 5 ч, затем растворитель удаляли при пониженном давлении, а осадок суспендировали в гексане (5 мл), отфильтровывали и промывали

охлаждёнными до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ гексаном (3×5 мл) и толуолом (3×3 мл), образовавшиеся светло-зелёные порошки сушили в вакууме до постоянной массы.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-((диметиламино)метил)бензилиден]рутений (29a).

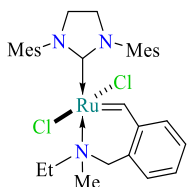
Светло-зелёный порошок, 249 мг, 0.40 ммоль, выход 75%, т. пл. 202.4–206.0 $^{\circ}\text{C}$ (с разл.).

^1H ЯМР (300 МГц, CD_2Cl_2 , 30 $^{\circ}\text{C}$) δ , м.д.: 18.71 (1H, с, $\text{CH}=\text{Ru}$), 7.54 (1H, дт, $J = 1.1$, 7.5 Гц, H-4- C_6H_4), 7.22 (1H, уш. т, $J = 7.5$ Гц, H-5- C_6H_4), 7.08 (4H, с, H-3,5-Mes), 7.03 (1H, уш. д, $J = 7.5$ Гц, H-3- C_6H_4), 6.76 (1H, уш. д, $J = 7.5$ Гц, H-6- C_6H_4), 4.20 (2H, уш. с, N- CH_2 - C_6H_4), 4.11 (4H, с, NCH₂CH₂N), 2.50 (12H, уш. с, Me-Mes), 2.44 (6H, с, Me-Mes), 1.87 (6H, с, NMe₂).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CD_2Cl_2 , 30 $^{\circ}\text{C}$) δ , м.д.: 311.6, 213.2, 148.3, 138.8, 138.4, 136.2, 133.4, 130.7, 129.2, 128.6, 128.3, 126.7, 65.5, 51.5, 47.5, 20.8, 19.2.

ИК (KBr): 2907, 1605, 1472, 1261, 1004, 857, 745 cm^{-1} .

HR-MALDI-ToF MS $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ расч. $\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{ClN}_3\text{Ru}$ 590.1850, найдено 590.1833.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-((метилэтиламино)метил)бензилиден]рутений (29b).

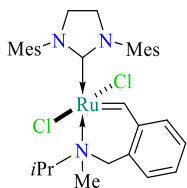
Светло-зелёный порошок, 249 мг, 0.39 ммоль, выход 73%, т. пл. 202.6–204.3 $^{\circ}\text{C}$ (с разл.).

^1H ЯМР (300 МГц, CD_2Cl_2 , 30 $^{\circ}\text{C}$) δ , м.д.: 18.76 (1H, с, $\text{CH}=\text{Ru}$), 7.54 (1H, дт, $J = 1.1$, 7.5 Гц, H-4- C_6H_4), 7.21 (1H, уш. т, $J = 7.5$ Гц, H-5- C_6H_4), 7.12 (4H, с, H-3,5-Mes), 7.04 (1H, уш. д, $J = 7.5$ Гц, H-3- C_6H_4), 6.68 (1H, уш. д, $J = 7.5$ Гц, H-6- C_6H_4), 5.31 (1H, д, $J = 13.7$ Гц, NCH₂ C_6H_4 -A), 4.08 (4H, с, NCH₂CH₂N), 3.31–3.20 (1H, м, CH_2CH_3 -A), 3.00 (1H, д, $J = 13.7$ Гц, NCH₂ C_6H_4 -B), 2.59 (6H, уш. с, Me-Mes), 2.44 (6H, с, Me-Mes), 2.06 (6H, уш. с, Me-Mes), 2.06–1.95 (1H, м, CH_2CH_3 -B), 1.67 (6H, с, NMe), 0.55 (3H, т, $J = 7.4$ Гц, CH_2CH_3).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CD_2Cl_2 , 30 $^{\circ}\text{C}$) δ , м.д.: 312.3, 212.3, 148.1, 139.9 (2C), 139.4 (2C), 138.5 (2C), 137.7 (2C), 133.2, 130.7, 129.4, 129.3, 128.6, 128.3, 126.5, 65.3, 56.0, 51.8, 51.2, 44.1, 20.8 (2C), 20.1 (2C), 18.2 (2C), 10.9.

ИК (KBr): 2910, 1608, 1470, 1262, 1000, 855, 740 cm^{-1} .

HR-MALDI-ToF MS $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ расч. $\text{C}_{32}\text{H}_{41}\text{ClN}_3\text{Ru}$ 604.2028, найдено 604.2030.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-((метил-2-пропиламино)метил)бензилиден]рутений (29c).

Светло-зелёный порошок, 225 мг, 0.39 ммоль, выход 65%, т. пл. 200.1–202.6 $^{\circ}\text{C}$ (с разл.).

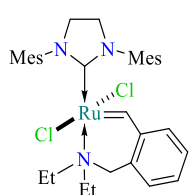
^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 25 $^{\circ}\text{C}$) δ , м.д.: 18.66 (1H, с, $\text{CH}=\text{Ru}$), 7.14 (1H, с, H-Mes), 7.10 (1H, т, $J = 7.0$ Гц, H-5- C_6H_4), 7.04 (1H, с, H-Mes), 7.02 (1H, с, H-Mes), 6.96 (1H, д, $J = 7.0$ Гц, H-3-

C_6H_4), 6.52 (1H, д, $J = 8.4$ Гц, H-6- C_6H_4), 5.28 (1H, д, $J = 13.7$ Гц, CH_2N-A), 4.16–3.89 (4H, м, NCH_2CH_2N), 3.80 (1H, септ, $J = 6.0$ Гц, $CHMe_2$), 3.22 (1H, д, $J = 13.2$ Гц, CH_2N-B), 2.86 (3H, с, Me-Mes), 2.72 (3H, с, Me-Mes), 2.45 (3H, с, Me-Mes), 2.43 (3H, с, Me-Mes), 2.33 (3H, с, Me-Mes), 1.95 (3H, с, Me-Mes), 1.51 (3H, с, NMe), 0.82 (3H, д, $J = 6.5$ Гц, $CHMe_2$), 0.54 (3H, д, $J = 6.5$ Гц, $CHMe_2$).

^{13}C ЯМР (126 МГц, $CDCl_3$, 30 °C) δ , м.д.: 315.6, 212.8, 148.1, 140.3, 139.9, 138.9, 137.9 (2C), 137.8, 135.4, 133.4, 130.9, 129.9, 129.6, 129.5, 129.4, 128.8, 128.6, 128.6, 128.3, 126.9, 63.0, 57.7, 52.2, 50.8, 37.9, 21.2, 21.1, 20.8, 20.7, 20.4, 18.9, 18.0, 13.9.

ИК (KBr): 2935, 1614, 1474, 1265, 1053, 857, 754 cm^{-1} .

HR-MALDI-ToF MS $[M-Cl]^+$ расч. $C_{33}H_{43}ClN_3Ru$ 618.2382, найдено: 618.2378.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-((диэтиламино)метил)бензилиден]рутений (29d).

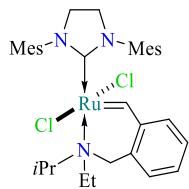
Светло-зелёный порошок, 249 мг, 0.38 ммоль, выход 72%, т. пл. 203.1–203.5 °C (с разл.).

1H ЯМР (600 МГц, $CDCl_3$, 26 °C) δ , м.д.: 18.72 (1H, с, $CH= Ru$), 7.45 (1H, дт, $J = 1.2, 7.3$ Гц, H-4- C_6H_4), 7.10 (1H, дт, $J = 1.2, 7.3$ Гц, H-5- C_6H_4), 7.02 (4H, уш. с, H-3,5-Mes), 6.95 (1H, уш. д, $J = 7.3$ Гц, H-3- C_6H_4), 6.57 (1H, уш. д, $J = 7.3$ Гц, H-6- C_6H_4), 4.23 (2H, уш. с, $N-CH_2-C_6H_4$), 4.07–4.03 (4H, м, $N-CH_2-CH_2-N$), 2.94–2.91 (2H, м, CH_2Me), 2.65 (6H, уш. с, Me-Mes), 2.43 (3H, уш.с, Me-Mes), 2.34 (3H, уш.с, Me-Mes), 2.32 (3H, уш.с, Me-Mes), 2.02–1.98 (2H, м, CH_2Me), 0.46 (6H, т, $J = 7.3$ Гц, CH_2Me).

^{13}C ЯМР (126 МГц, CD_2Cl_2 , 25 °C) δ , м.д.: 312.7, 212.0, 148.5, 139.9, 138.8, 138.3, 137.7 (2C), 135.1, 133.1, 130.6, 129.7 (2C), 129.2 (2C), 128.6, 128.4, 126.5, 58.5, 52.1, 50.9, 46.3, 20.8, 20.4 (2C), 18.0 (2C), 8.1.

ИК (KBr): 2933, 1932, 1606, 1483, 1262, 754, 598, 580 cm^{-1} .

HR-MALDI-ToF MS $[M-Cl]^+$ расч. $C_{33}H_{43}ClN_3Ru$: 618.2382; найдено: 618.2376.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-((метил-2-пропиламино)метил)бензилиден]рутений (29e).

Светло-зелёный порошок, 220 мг, 0.33 ммоль, выход 62%, т. пл. 203.2–204.5 °C (с разл.).

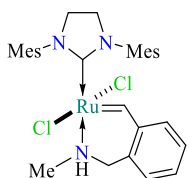
1H ЯМР (600 МГц, $CDCl_3$, 25 °C) δ , м.д.: 18.67 (1H, с, $CH= Ru$), 7.15 (1H, с, H-Mes), 7.09 (1H, т, $J = 7.0$ Гц, H-5- C_6H_4), 7.05 (1H, с, H-Mes), 7.02 (1H, с, H-Mes), 6.96 (1H, д, $J = 7.0$ Гц, H-3- C_6H_4), 6.52 (1H, д, $J = 8.4$ Гц, H-6- C_6H_4), 5.29 (1H, д, $J = 13.7$ Гц, CH_2N-A), 4.16–3.89 (4H, м, NCH_2CH_2N), 3.82 (1H, септ, $J = 6.0$ Гц, $CHMe_2$), 3.31–3.20 (1H, м, CH_2CH_3-A), 3.22 (1H, д, $J = 13.2$ Гц, CH_2N-B), 2.86 (3H, с, Me-Mes), 2.72 (3H, с, Me-Mes), 2.45 (3H, с, Me-Mes), 2.45 (3H, с, Me-Mes), 2.35 (3H, с, Me-Mes), 1.95 (3H, с, Me-Mes), 2.08–1.97 (1H, м, CH_2CH_3-B), 0.56 (3H, т,

$J = 7.4$ Гц, CH_2CH_3).

^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3 , 30 °C) δ , м.д.: 314.6, 211.8, 148.3, 140.5, 140.0, 138.7, 137.8 (2C), 137.8, 135.4, 133.4, 130.9, 129.9, 129.6, 129.5, 129.4, 128.8, 128.6, 128.6, 128.3, 126.9, 63.0, 57.7, 52.2, 50.8, 37.9, 35.3, 22.2, 21.8, 21.5, 20.8, 20.5, 18.8, 18.3, 13.9.

ИК (KBr): 2952, 1620, 1471, 1272, 1054, 856, 750 cm^{-1} .

HR-MALDI-ToF MS $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ расч. $\text{C}_{34}\text{H}_{45}\text{ClN}_3\text{Ru}$ 632.2745, найдено: 632.2752.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-[(метиламино)метил]бензилиден]рутений (29f).

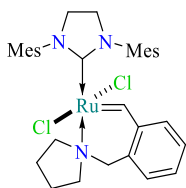
Светло-зелёный порошок, 223 мг, 0.37 ммоль, выход 70%, 196–203 °C (с разл.).

^1H ЯМР (300 МГц, CD_2Cl_2 , 25 °C) δ , м.д.: 18.93 (1H, с, $\text{CH}=\text{Ru}$), 7.50 (1H, уш. т, $J = 7.5$ Гц, H-4- C_6H_4), 7.21 (1H, уш. т, $J = 7.5$ Гц, H-5- C_6H_4), 7.12 (2H, уш. с, H-Mes), 7.06 (2H, уш. с, H-Mes), 7.03 (1H, уш. д, $J = 7.5$ Гц, H-3- C_6H_4), 6.71 (1H, уш. д, $J = 7.5$ Гц, H-6- C_6H_4), 4.48 (1H, т, $J = 13.4$ Гц, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$), 4.14 (4H, с, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.26 (1H, дд, $J = 2.3, 13.4$ Гц, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 2.56 (6H, с, Me-Mes), 2.46 (6H, уш. с, Me-Mes), 2.44 (6H, с, Me-Mes), 2.33 (1H, м, NH), 1.93 (3H, д, $J = 6.0$ Гц, NMe).

^{13}C ЯМР (75.5 МГц, CD_2Cl_2 , 30 °C) δ , м.д.: 310.8, 214.3, 148.9, 138.9 (2C), 138.7 (2C), 138.5 (2C), 136.2 (2C), 132.6, 130.3, 129.2 (2C), 129.2 (2C), 129.0, 127.7, 126.0, 54.3, 51.5 (2C), 36.4, 20.8 (2C), 19.1 (4C).

ИК (KBr): 2930, 1936, 1601, 1473, 1320, 761 cm^{-1} .

HR-MALDI-ToF MS $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ расч. $\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{ClN}_3\text{Ru}$ 576.1584, найдено 576.1563.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-(пирролидин-1-илметил)бензилиден]рутений (30a).

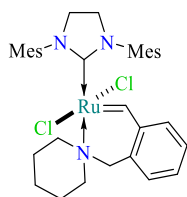
Светло-зелёный порошок, 273 мг, 0.42 ммоль, выход 79%, т. пл. 183.2–187.5 °C (с разл.).

^1H ЯМР (300 МГц, CD_2Cl_2) δ , м.д.: 18.84 (1H, с, $\text{CH}=\text{Ru}$), 7.52 (1H, дт, $J = 1.0, 7.6$ Гц, H-4- C_6H_4), 7.22 (1H, уш. т, $J = 7.6$ Гц, H-5- C_6H_4), 7.08 (4H, уш. с, H-Mes), 6.92 (1H, уш. д, $J = 7.6$ Гц, H-3- C_6H_4), 6.74 (1H, уш. д, $J = 7.6$ Гц, H-6- C_6H_4), 4.26 (2H, с, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 4.11 (4H, с, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.80–2.73 (2H, м, H-2*A*,5*A*-пирролидин), 2.53 (12H, с, Me-Mes), 2.46 (6H, с, Me-Mes), 2.17–2.10 (2H, м, H-2*B*,5*B*-пирролидин), 1.52–1.43 (2H, м, H-3*A*,4*A*-пирролидин), 1.39–1.26 (2H, м, H-3*B*,4*B*-пирролидин).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CD_2Cl_2) δ , м.д.: 312.6, 212.8, 149.2, 138.9 (2C), 138.4 (2C), 136.3 (4C), 133.9, 130.7, 129.2 (4C), 128.8, 128.1, 126.1, 63.2, 56.4 (2C), 51.5 (2C), 23.1 (2C), 20.8 (2C), 19.3 (4C).

ИК (KBr): 2948, 2912, 2846, 1604, 1479, 1444, 1415, 1288, 1257, 1182, 1093, 1031, 846, 809, 742, 653, 578 cm^{-1} .

HR-MALDI-ToF MS $[M-Cl]^+$ расч. $C_{33}H_{41}ClN_3Ru$ 616.2022, найдено 616.2025.



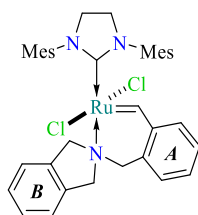
[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-(пиперидин-1-илметил)бензилиден]рутений (30b).

Светло-зелёный порошок, 261 мг, 0.39 ммоль, выход 74%, т. пл. 197.3–200.1 °C (с разл.).

1H ЯМР (300 МГц, CD_2Cl_2) δ , м.д.: 18.75 (1H, с, $CH=Ru$), 7.52 (1H, уш. т, $J = 7.5$ Гц, H-4- C_6H_4), 7.22 (1H, уш. т, $J = 7.5$ Гц, H-5- C_6H_4), 7.10 (1H, уш. д, $J = 7.5$ Гц, H-3- C_6H_4), 7.08 (4H, уш. с, H-Mes), 6.73 (1H, уш. д, $J = 7.5$ Гц, H-6- C_6H_4), 4.47 (2H, с, $NCH_2-C_6H_4$), 4.11 (4H, с, NCH_2CH_2N), 2.52–2.46 (2H, м, H-2*A*,6*A*-пиперидин), 2.52 (6H, уш. с, Me-Mes), 2.49 (6H, уш. с, Me-Mes), 2.44 (6H, с, Me-Mes), 2.32–2.24 (2H, м, H-2*B*,6*B*-пиперидин), 1.70–1.40 (3H, м, H-3*A*,4*A*,5*A*-пиперидин), 1.17–0.94 (3H, м, H-3*B*,4*B*,5*B*-пиперидин).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CD_2Cl_2) δ , м.д.: 313.9, 213.0, 149.3, 138.9 (2C), 138.4 (2C), 136.6 (4C), 133.1, 131.1, 129.2, 128.5, 128.3, 125.2, 55.3, 51.5 (2C), 51.1 (2C), 23.4 (2C), 20.8 (2C), 19.7, 19.1 (4C). ИК (KBr): 2921, 2854, 1606, 1587, 1481, 1409, 1307, 1253, 1180, 1033, 858, 806, 783, 744, 638, 580 cm^{-1} .

HR-MALDI-ToF MS $[M-Cl]^+$ расч. $C_{34}H_{43}ClN_3Ru$ 630.2184, найдено 630.2181.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-(1,3-дигидро-2*H*-изоиндол-2-илметил)бензилиден]рутений (30c).

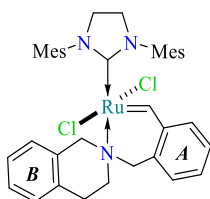
Светло-зелёный порошок, 225 мг, 0.41 ммоль, выход 78%, т. пл. 183.2–187.5 °C (с разл.).

1H ЯМР (300 МГц, CD_2Cl_2 , 30 °C) δ , м.д.: 18.77 (1H, с, $CH=Ru$), 7.52 (1H, дт, $J = 1.1, 7.6$ Гц, H-4- C_6H_4 -*A*), 7.25 (1H, уш. т, $J = 7.6$ Гц, H-5- C_6H_4 -*A*), 7.20–7.16 (2H, м, H-5,6-*B*), 7.09 (4H, уш. с, H-Mes), 7.06–7.03 (2H, м, H-4,7-*B*), 6.92 (1H, уш. д, $J = 7.6$ Гц, H-3- C_6H_4 -*A*), 6.82 (1H, уш. д, $J = 7.6$ Гц, H-6- C_6H_4 -*A*), 4.42 (2H, с, $NCH_2-C_6H_4$), 4.13 (4H, с, NCH_2CH_2N), 3.95 (2H, д, H-1*A*,3*A*), 3.54 (2H, д, H-1*B*,3*B*), 2.51 (12H, уш. с, Me-Mes), 2.46 (6H, с, Me-Mes).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CD_2Cl_2 , 30 °C) δ , м.д.: 311.2, 212.9, 148.9, 138.8 (2C), 138.4 (2C), 137.8 (2C), 136.2 (4C), 133.5, 131.2, 129.2 (4C), 128.8, 128.3, 127.0 (2C), 126.6, 122.8 (2C), 61.4, 59.9 (2C), 51.6 (2C), 20.8 (2C), 19.2 (4C).

ИК (KBr): 2950, 2894, 2852, 1627, 1604, 1481, 1415, 1398, 1255, 1182, 944, 852, 843, 802, 744, 727, 702, 640, 579 cm^{-1} .

HR-MALDI-ToF MS $[M-Cl]^+$ расч. $C_{37}H_{41}ClN_3Ru$ 664.2027, найдено 664.2023.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-(3,4-дигидроизохинолин-2(1*H*)-илметил)бензилиден]рутений (30d).

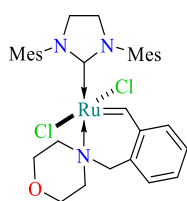
Светло-зелёный порошок, 0.260 мг, 0.36 ммоль, выход 69%, т. пл. 198.8–201.0 °C (с разл.).

^1H ЯМР (300 МГц, CD_2Cl_2 , 30 °C) δ , м.д.: 18.80 (1H, с, $\text{CH}=\text{Ru}$), 7.53 (1H, дт, $J = 1.0$, 7.5 Гц, H-4- C_6H_4 -A), 7.26 (1H, уш. д, $J = 7.5$ Гц, H-5- C_6H_4 -A), 7.14–6.96 (4H, м, H-Ar, H-5,6,7-B, H-3-A), 7.10 (4H, уш. с, H-Mes), 6.78 (1H, уш. д, $J = 7.5$ Гц, H-6-A), 6.70 (1H, уш. д, $J = 7.5$ Гц, H-8-B), 4.52 (1H, уш. д, $J = 14.1$ Гц, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 4.20 (1H, уш. д, $J = 14.1$ Гц, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 4.13 (4H, с, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.62 (1H, д, $J = 16.2$ Гц, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 3.22 (1H, д, $J = 16.2$ Гц, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 3.02 (1H, ддд, $J = 5.2$, 10.1, 12.9 Гц, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 2.68 (3H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 2.47 (12H, уш. с, Me-Mes), 2.46 (6H, с, Me-Mes).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CD_2Cl_2 , 30 °C) δ , м.д.: 312.3, 212.2, 148.8, 139.0 (4C), 138.5 (2C), 136.3 (2C), 132.8 (2C), 132.6, 131.2, 129.3 (4C), 129.0, 128.3, 128.2, 126.5 (2C), 126.0, 123.1 (2C), 57.7, 54.9, 51.5 (2C), 49.5, 24.0, 20.8 (2C), 19.2 (4C).

ИК (KBr): 2942, 2898, 2856, 1481, 1409, 1263, 1255, 1234, 1182, 1024, 987, 852, 804, 746, 640, 578 cm^{-1} .

HR-MALDI-ToF MS $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ расч. $\text{C}_{38}\text{H}_{43}\text{ClN}_3\text{Ru}$ 678.2184, найдено 678.2180.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-(морфолин-4-илметил)бензилиден]рутений (30e).

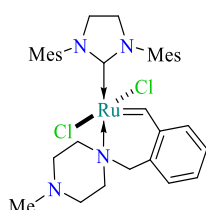
Светло-зелёный порошок, 235 мг, 0.38 ммоль, выход 72%, т. пл. 191.8–193 °C (с разл.).

^1H ЯМР (300 МГц, CD_2Cl_2 , 30 °C) δ , м.д.: 18.95 (1H, с, $\text{CH}=\text{Ru}$), 7.49 (1H, уш. т, $J = 7.4$ Гц, H-4- C_6H_4), 7.25 (1H, уш. т, $J = 7.4$ Гц, H-5- C_6H_4), 7.10 (4H, с, H-Mes), 7.07 (1H, уш. д, $J = 7.4$ Гц, H-3- C_6H_4), 6.66 (1H, уш. д, $J = 7.4$ Гц, H-6- C_6H_4), 4.12 (6H, уш. с, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 3.56 (2H, ддд, $J = 2.2$, 7.0, 12.3 Гц, H-2,6-морфолин), 3.24–3.18 (2H, м, H-2,6-морфолин), 3.10–3.03 (2H, м, H-3,5-морфолин), 2.53 (12H, уш. с, Me-Mes), 2.44 (6H, с, Me-Mes), 2.04 (2H, ддд, $J = 2.0$, 5.9, 12.3 Гц, H-3,5-морфолин).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CD_2Cl_2 , 30 °C) δ , м.д.: 316.2, 210.7, 151.3, 139.2 (4C), 138.7 (2C), 136.2 (2C), 131.5, 130.8, 129.3 (4C), 129.1, 128.1, 122.2, 62.7 (2C), 60.6, 53.1 (2C), 51.6 (2C), 20.8 (2C), 19.4 (4C).

ИК (KBr): 2953, 2914, 1934, 1607, 1483, 1449, 1397, 1258, 1112, 996, 871, 852, 785, 749, 731, 580 cm^{-1} .

HR-MALDI-ToF MS $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ расч. $\text{C}_{33}\text{H}_{41}\text{ClN}_3\text{ORu}$ 632.1976, найдено: 632.1973.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-[(4-метилпиперазин-1-ил)метил]бензилиден]рутений (30f).

Светло-зелёный порошок, 251 мг, 0.38 ммоль, выход 71%, т. пл. 206.3–209.0 °C (с разл.).

^1H ЯМР (300 МГц, CD_2Cl_2) δ , м.д.: 18.79 (1H, с, $\text{CH}=\text{Ru}$), 7.52 (1H, уш. т, $J = 7.6$ Гц, H-4- C_6H_4), 7.23 (1H, уш. т, $J = 7.6$ Гц, H-5- C_6H_4), 7.08 (4H, с, H-Mes) 7.06 (1H, уш. д, $J = 7.6$ Гц, H-3-

C₆H₄), 6.72 (1H, уш. д, $J = 7.6$ Гц, H-6-C₆H₄), 4.35 (2H, уш. с, NCH₂C₆H₄), 4.11 (4H, с, NCH₂CH₂N), 2.86–2.79 (2H, м, H-2,6-пиперазин-**A**), 2.51 (12H, уш. с, Me-Mes), 2.46–2.20 (6H, м, H-2,6-пиперазин-**B**, H-3,5-пиперазин), 2.43 (6H, с, Me-Mes), 2.14 (3H, с, NMe).

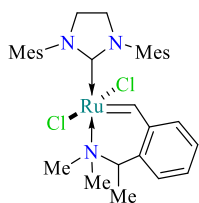
¹³C ЯМР (75 МГц, CD₂Cl₂) δ , м.д.: 313.8, 211.8, 149.5, 138.9 (2C), 138.5 (4C), 132.2, 131.3, 129.3 (4C), 128.8, 128.2, 124.8, 56.8, 51.4 (2C), 51.0 (2C), 49.4 (2C), 45.6, 20.8 (2C), 19.25 (4C).

ИК (KBr): 3010, 2954, 2917, 2838, 2782, 1606, 1479, 1440, 1413, 1286, 1257, 1147, 1043, 1007, 964, 852, 802, 777, 740, 638, 579 см⁻¹.

HR-MALDI-ToF MS [M-Cl]⁺ расч. C₃₄H₄₄ClN₄Ru 645.2293, найдено 645.2283.

12.2 Общая методика получения азотсодержащих катализаторов 46 и 47.

В колбе Шленка, в атмосфере аргона, при постоянном перемешивании, рутениевый комплекс **Ind II** (500 мг, 0.53 ммоль, 1.0 экв.) растворяли в абсолютном толуоле (10 мл) в случае со стиrolами **35a–c** или в смеси абсолютного гептана и толуола (5:1 по объему) в случае со стиrolами **36a–c** и **45a,b**. Затем в токе аргона добавляли указанные стиrolы (0.58 ммоль, 1.1 экв.) в толуоле (1 мл). Реакционную смесь перемешивали при 110 °C в течение 1 ч, затем растворитель удаляли при пониженном давлении, а осадок суспендировали в гексане (5 мл), отфильтровывали и промывали охлаждёнными до –20 °C гексаном (3 × 5 мл) и толуолом (3 × 3 мл). Образовавшиеся ярко-зелёные порошки продуктов сушили в вакууме до постоянной массы.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-[(диметиламино)-1-этил]бензилиден]рутений (46a).

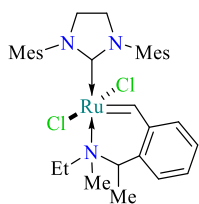
Ярко-зелёный порошок, 264 мг, 0.41 ммоль, выход 78%, т. пл. 203.1–203.5 °C.

¹H ЯМР (300 МГц, CD₂Cl₂, 30 °C) δ , м.д.: 18.76 (1H, с, CH=Ru), 7.59 (1H, уш.т, $J = 7.4$ Гц, H-4-C₆H₄), 7.25–7.20 (2H, м, H-3-C₆H₄, H-5-C₆H₄), 7.11 (2H, уш.с, H-Mes), 7.05 (2H, уш.с, H-Mes), 6.77 (1H, д, $J = 7.4$ Гц, H-6-C₆H₄), 5.74 (1H, кв, $J = 7.1$ Гц, NCHMe), 4.12 (4H, с, NCH₂CH₂N), 2.58 (9H, уш.с, Me-Mes), 2.44 (9H, уш.с, Me-Mes), 2.07 (3H, с, NMe), 1.54 (3H, с, NMe), 1.40 (3H, д, $J = 7.1$ Гц, MeCH).

¹³C ЯМР (151 МГц, CDCl₃, 25 °C) δ , м.д.: 312.2, 213.1, 148.8, 138.8, 138.4, 137.2, 136.3, 129.2, 129.0, 128.4, 128.3, 127.0, 59.0, 51.5, 43.2, 38.5, 20.8, 19.4, 9.6.

ИК (KBr): 2953, 1620, 1593, 1417, 1310, 1264, 1190, 1031, 874, 815, 788 см⁻¹.

HRMS ESI-TOF [M]⁺ расч. для C₃₂H₄₁Cl₂N₃Ru 639.1716, найдено 639.1727.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-(метилэтиламино)-1-этил]бензилиден]рутений (46b).

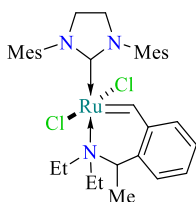
Ярко-зелёный порошок, 274 мг, 0.42 ммоль, выход 79%, т. пл. 202.8–203.2 °C.

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 23 °C) δ , м.д.: 18.83 (1H, с, $\text{CH}=\text{Ru}$), 7.48 (1H, т, $J = 7.6$ Гц, H-4- C_6H_4), 7.15 (1H, д, $J = 7.6$ Гц, H-5- C_6H_4), 7.11 (1H, уш.с, H-Mes), 7.10 (1H, т, $J = 7.6$ Гц, H-3- C_6H_4), 7.02 (2H, уш.с, H-Mes), 6.91 (1H, уш.с, $\text{CH}=\text{Mes}$), 6.54 (1H, д, $J = 7.6$ Гц, H-6- C_6H_4), 5.51 (1H, кв, $J = 6.9$ Гц, NCH_2Me), 4.12–3.94 (4H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.33–3.30 (1H, м, $\text{CH}_2\text{Me-A}$), 2.77 (3H, уш.с, Me-Mes), 2.63 (3H, уш.с, Me-Mes), 2.53 (3H, уш.с, Me-Mes), 2.42 (3H, уш.с, Me-Mes), 2.33 (3H, уш.с, Me-Mes), 2.24–2.18 (1H, м, $\text{CH}_2\text{Me-B}$), 2.10 (3H, уш.с, Me-Mes), 1.57 (3H, с, MeN), 1.34 (3H, д, $J = 6.9$ Гц, MeCH), 0.60 (3H, т, $J = 7.1$ Гц, MeCH_2N).

^{13}C ЯМР (151 МГц, CDCl_3 , 23 °C) δ , м.д.: 315.1, 211.8, 149.1, 139.9, 138.7, 138.1, 137.9, 137.7, 136.2, 135.3, 129.7, 129.4, 129.3, 129.2, 128.5, 128.3, 128.0, 126.2, 60.6, 54.3, 52.2, 50.8, 36.4, 21.1, 20.5, 20.5, 18.5, 18.0, 11.7, 9.7.

ИК (KBr): 2945, 1610, 1598, 1444, 1306, 1257, 1181, 1026, 872, 816 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[\text{M}]^+$ расч. для $\text{C}_{33}\text{H}_{43}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Ru}$ 667.2029, найдено 667.2042.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-((диэтиламино)-1-этил)бензилиден]рутений (46с).

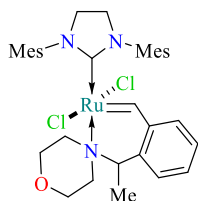
Ярко-зелёный порошок, 251 мг, 0.38 ммоль, выход 71%, т. пл. 203.7–204.1 °C.

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 22 °C) δ , м.д.: 18.74 (1H, с, $\text{CH}=\text{Ru}$), 7.46 (1H, т, $J = 7.8$ Гц, H-4- C_6H_4), 7.19 (1H, д, $J = 7.8$ Гц, H-3- C_6H_4), 7.15 (1H, уш.с, $\text{CH}=\text{Mes}$), 7.09 (1H, т, $J = 7.8$ Гц, H-5- C_6H_4), 7.04 (1H, уш.с, H-Mes), 7.02 (1H, уш.с, $\text{CH}=\text{Mes}$), 6.93 (1H, уш.с, H-Mes), 6.46 (1H, д, $J = 7.8$ Гц, H-6- C_6H_4), 5.36 (1H, уш.с, NCHMe), 4.15–3.93 (4H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.46–3.43 (1H, м, $\text{CH}_2\text{Me-A}$), 2.83 (3H, уш.с, Me-Mes), 2.71 (3H, уш.с, Me-Mes), 2.70–2.65 (1H, м, $\text{CH}_2\text{Me-B}$), 2.49 (3H, уш.с, Me-Mes), 2.43 (3H, уш.с, Me-Mes), 2.33 (3H, уш.с, Me-Mes), 2.22–2.12 (2H, м, CH_2Me), 2.05 (3H, уш.с, Me-Mes), 1.40 (3H, д, $J = 6.8$ Гц, MeCH), 0.63 (3H, т, $J = 7.6$ Гц, MeCH_2N), 0.32 (3H, т, $J = 7.6$ Гц, MeCH_2N).

^{13}C ЯМР (151 МГц, CDCl_3 , 22 °C) δ , м.д.: 316.2, 211.9, 149.7, 140.0, 139.7, 138.7, 138.1 (2C), 137.8, 137.73, 137.68, 135.3, 129.7, 129.4, 129.3, 129.2, 128.5, 127.6, 127.3, 124.9, 60.9, 52.1, 51.1, 50.8, 44.6, 21.0, 20.9, 20.6, 20.3, 18.7, 18.0, 13.6, 12.5, 10.6.

ИК (KBr): 2957, 1610, 1595, 1436, 1306, 1258, 1186, 1027, 862, 810 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[\text{M-Cl}]^+$ расч. для $\text{C}_{34}\text{H}_{45}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Ru}$ 631.7569, найдено 631.7566.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-(морфолин-4-илэтил)бензилиден]рутений (46d).

Ярко-зелёный порошок, 289 мг, 0.42 ммоль, выход 80%, т. пл. 204.6–204.9 °C.

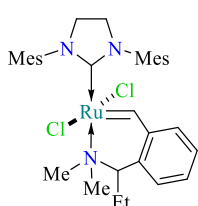
^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 25 °C) δ , м.д.: 18.98 (1H, с, $\text{CH}=\text{Ru}$), 7.20 (1H, т, $J = 7.6$ Гц, H-4- C_6H_4), 7.14 (1H, т, $J = 7.6$ Гц, H-5- C_6H_4), 7.12–7.11 (4H, м, H-Mes, H-3- C_6H_4), 7.03 (1H, уш.с, H-

Mes), 6.98 (1H, д, $J = 7.6$ Гц, H-6-C₆H₄), 6.30 (1H, д, $J = 7.1$ Гц, NCHMe), 4.24–3.94 (4H, м, NCH₂CH₂N), 3.52 (2H, м, H-морфолин), 3.34 (1H, уш.д, $J = 12.6$ Гц, H-морфолин), 3.13 (1H, уш.д, $J = 10.1$ Гц, H-морфолин), 2.68 (3H, уш.с, Me-Mes), 2.77 (3H, уш.с, Me-Mes), 2.55 (1H, м, H-морфолин), 2.41 (3H, с, Me-Mes), 2.36 (6H, уш.с, Me-Mes), 2.18 (3H, уш.с, Me-Mes), 2.03–1.97 (1H, м, H-морфолин), 1.60 (3H, м, H-морфолин), 0.72 (3H, д, $J = 7.1$ Гц, NCHMe).

¹³C ЯМР (151 МГц, CDCl₃, 25 °C) δ, м.д.: 324.4, 211.0, 156.7, 140.4, 139.8, 139.6, 138.5, 138.0, 137.7, 137.0, 134.6, 133.8, 129.8, 129.52, 129.49, 129.3, 127.9, 127.7, 127.3, 111.0, 71.8 (уш.с), 67.3, 65.5, 58.6, 53.1, 52.2, 50.5, 31.7, 21.3, 21.1, 20.9, 21.8, 20.3, 18.8, 18.2.

ИК (KBr): 2947, 1615, 1590, 1420, 1305, 1257, 1187, 1033, 869, 817 см⁻¹.

HRMS ESI-TOF [M]⁺ расч. для C₃₄H₄₃Cl₂N₃ORu 645.7361, найдено 645.7358.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-[(диметиламино)-1-пропил]бензилиден]рутений (47a).

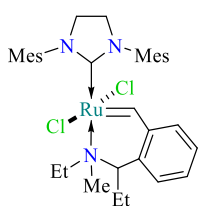
Ярко-зелёный порошок, 256 мг, 0.39 ммоль, выход 74%, т. пл. 202.3–202.7 °C.

¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃, 25 °C) δ, м.д.: 18.91 (1H, с, CH=Ru), 7.50 (1H, т, $J = 7.6$ Гц, H-4-C₆H₄), 7.16–7.03 (6H, м, H-3-C₆H₄, H-5-C₆H₄, H-Mes), 6.70 (1H, д, $J = 7.1$ Гц, H-6-C₆H₄), 5.15–5.10 (1H, уш.с, NCH₂Et), 4.10 (4H, уш.с, NCH₂CH₂N), 2.80–2.30 (15H, м, Me-Mes), 2.01 (3H, с, Me-Mes), 1.91–1.87 (2H, м, CH₂Me), 1.59–1.54 (6H, м, NMe₂), 1.05 (3H, м, MeCH₂CH).

¹³C ЯМР (151 МГц, CD₂Cl₂, 25 °C) δ, м.д.: 314.2, 213.3, 149.5, 139.7, 138.5, 135.6, 129.4, 129.4, 129.3, 129.3, 129.3, 129.2, 128.6, 128.6, 128.3, 128.2, 128.2, 127.7, 126.9, 66.8, 52.2, 51.2, 43.7, 40.5, 21.2, 21.0, 20.9, 18.9, 18.9, 17.2, 17.2, 13.2.

ИК (KBr): 2924, 1929, 1606, 1478, 1261, 748, 591, 582 см⁻¹.

HRMS ESI-TOF [M]⁺ расч. для C₃₃H₄₃Cl₂N₃Ru 667.2029, найдено 667.2035.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-[(метилэтиламино)-1-пропил]бензилиден]рутений (47b).

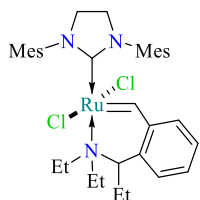
Ярко-зелёный порошок, 205 мг, 0.31 ммоль, выход 58%, т. пл. 202.1–204.5 °C.

¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃, 25 °C) δ, м.д.: 18.91 (1H, с, CH=Ru), 7.49 (1H, т, $J = 7.6$ Гц, H-4-C₆H₄), 7.15–7.12 (3H, м, H-3-C₆H₄, H-5-C₆H₄, H-Mes), 7.05 (1H, уш.с, H-Mes), 7.01 (1H, уш.с, H-Mes), 6.97 (1H, уш.с, H-Mes), 6.52 (1H, д, $J = 7.1$ Гц, H-6-C₆H₄), 4.99 (1H, д, $J = 10.1$ Гц, NCH₂Et), 4.10–3.97 (4H, м, NCH₂CH₂N), 3.25–3.22 (1H, м, NCH₂Me-A), 2.73 (3H, уш. с, Me-Mes), 2.58 (6H, уш. с, Me-Mes), 2.44 (3H, уш. с, Me-Mes), 2.34 (3H, уш. с, Me-Mes), 2.23 (3H, уш.с, Me-Mes), 2.30–2.26 (1H, м, NCH₂Me-B), 2.00–1.97 (1H, м, CH-CH₂Me-A), 1.83–1.80 (1H, м, CH-CH₂Me-B), 1.64 (3H, м, MeN), 0.97 (3H, м, MeCH₂N), 0.67 (3H, м, MeCH₂CH).

^{13}C ЯМР (150.9 МГц, CD_2Cl_2 , 25 °C) δ , м.д.: 315.8, 211.3, 151.0, 140.0, 139.6, 138.6, 138.1, 137.7, 135.4, 133.7, 129.6, 129.7, 129.4, 129.2, 129.2, 128.8, 128.1, 128.0, 127.8, 126.4, 124.5, 67.6, 54.0, 52.2, 50.8, 38.0, 21.0, 20.3, 18.5, 18.1, 15.7, 12.7, 10.9.

ИК (KBr): 2952, 1600, 1590, 1428, 1305, 1255, 1183, 1028, 871, 812 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[\text{M}]^+$ расч. для $\text{C}_{34}\text{H}_{45}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Ru}$ 631.7569, найдено 631.7565.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-(диэтиламино)-1-пропил]бензилиден]рутений (47с).

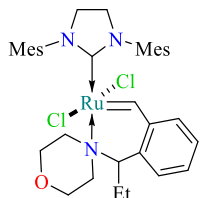
Ярко-зелёный порошок, 18 мг, 0.03 ммоль, выход 5%, т. пл. 203.0–204.1 °C

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 25 °C) δ , м.д.: 18.82 (1H, с, $\text{CH}=\text{Ru}$), 7.40 (1H, т, $J = 7.6$ Гц, H-4- C_6H_4), 7.06 (1H, м, H-3- C_6H_4), 7.04 (1H, м, H-5- C_6H_4), 7.02–6.82 (4H, м, H-Mes), 6.44 (1H, д, $J = 7.1$ Гц, H-6- C_6H_4), 4.91 (1H, д, $J = 10.1$ Гц, CHN), 4.05–3.70 (4H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.17–3.13 (1H, м, $\text{NCH}_2\text{Me-A}$), 2.65 (3H, уш. с, Me-Mes), 2.51 (1H, м, $\text{NCH}_2\text{Me-B}$), 2.49 (6H, уш. с, Me-Mes), 2.35 (3H, уш. с, Me-Mes), 2.25 (3H, уш. с, Me-Mes), 2.19 (2H, м, NCH_2Me), 2.15 (3H, уш. с, Me-Mes), 1.90 (1H, м, $\text{CH-CH}_2\text{Me-A}$), 1.73 (1H, м, $\text{CH-CH}_2\text{Me-B}$), 1.55 (3H, с, MeCH_2N), 0.89 (3H, т, $J = 7.6$ Гц, MeCH_2N), 0.58 (3H, т, $J = 7.6$ Гц, MeCH_2CH).

^{13}C ЯМР (151 МГц, CD_2Cl_2 , 25 °C) δ , м.д.: 314.4, 211.5, 151.2, 133.9, 129.8, 129.7, 129.6, 129.6, 129.4, 129.4, 129.4, 129.0, 128.2, 128.2, 128.1, 128.1, 128.0, 127.0, 124.7, 67.8, 67.8, 56.2, 54.1, 52.4, 44.5, 38.2, 21.1, 20.5, 18.7, 18.5, 15.9, 14.2, 12.9, 11.1.

ИК (KBr): 2959, 1606, 1586, 1408, 1314, 1259, 1190, 1028, 872, 813 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[\text{M}]^+$ расч. для $\text{C}_{35}\text{H}_{47}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Ru}$ 681.2185, найдено 681.2193.



[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидин-2-илиден](дихлор)[2-(морфолин-4-илпропил)бензилиден]рутений (47d).

Ярко-зелёный порошок, 284 мг, 0.41 ммоль, выход 77%, т. пл. 204.2–204.6 °C.

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 25 °C) δ , м.д.: 19.10 (1H, с, $\text{CH}=\text{Ru}$), 7.41 (1H, м, H-4- C_6H_4), 7.27–7.08 (6H, м, H- C_6H_4 , H-Mes), 6.44 (1H, д, $J = 7.1$ Гц, H- C_6H_4), 4.36–4.09 (5H, м, NCH_2Et , $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.80–3.66 (2H, м, H-морфолин), 3.46 (1H, д, $J = 12.6$ Гц, H-морфолин), 3.40 (1H, д, $J = 10.6$ Гц, H-морфолин), 3.05 (3H, уш.с, Me-Mes), 2.94 (3H, уш.с, Me-Mes), 2.66–2.55 (1H, м, H-морфолин), 2.56 (3H, с, Me-Mes), 2.51 (3H, с, Me-Mes), 2.49 (3H, с, Me-Mes), 2.32 (3H, с, Me-Mes), 2.16–2.13 (1H, м, CH_2Me), 1.79–1.72 (1H, м, H-морфолин), 1.64–1.61 (1H, м, H-морфолин), 1.47–1.44 (1H, м, CH_2Me), 0.77–0.74 (1H, м, H-морфолин), 0.34 (3H, т, $J = 7.3$ Гц, MeCH_2).

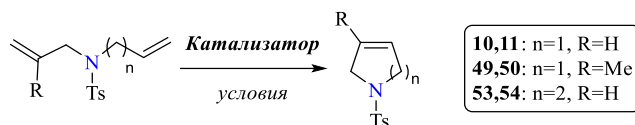
^{13}C ЯМР (151 МГц, CDCl_3 , 25 °C) δ , м.д.: 324.2, 211.0, 156.7, 140.5, 139.7, 139.6, 138.5, 137.9, 137.7, 137.0, 132.1, 131.7, 130.0, 129.5, 129.3, 128.9, 128.1, 127.9, 126.5, 111.5, 79.2, 67.5, 65.4, 59.1, 53.5, 52.1, 50.5, 25.8, 21.1, 20.9, 20.8, 20.2, 18.8, 18.2, 10.8.

ИК (KBr): 2951, 1601, 1586, 1423, 1304, 1262, 1183, 1025, 871, 820 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[M]^+$ расч. для $C_{35}H_{45}Cl_2N_3ORu$: 660.2289, найдено: 620.2297.

13. Каталитические эксперименты.

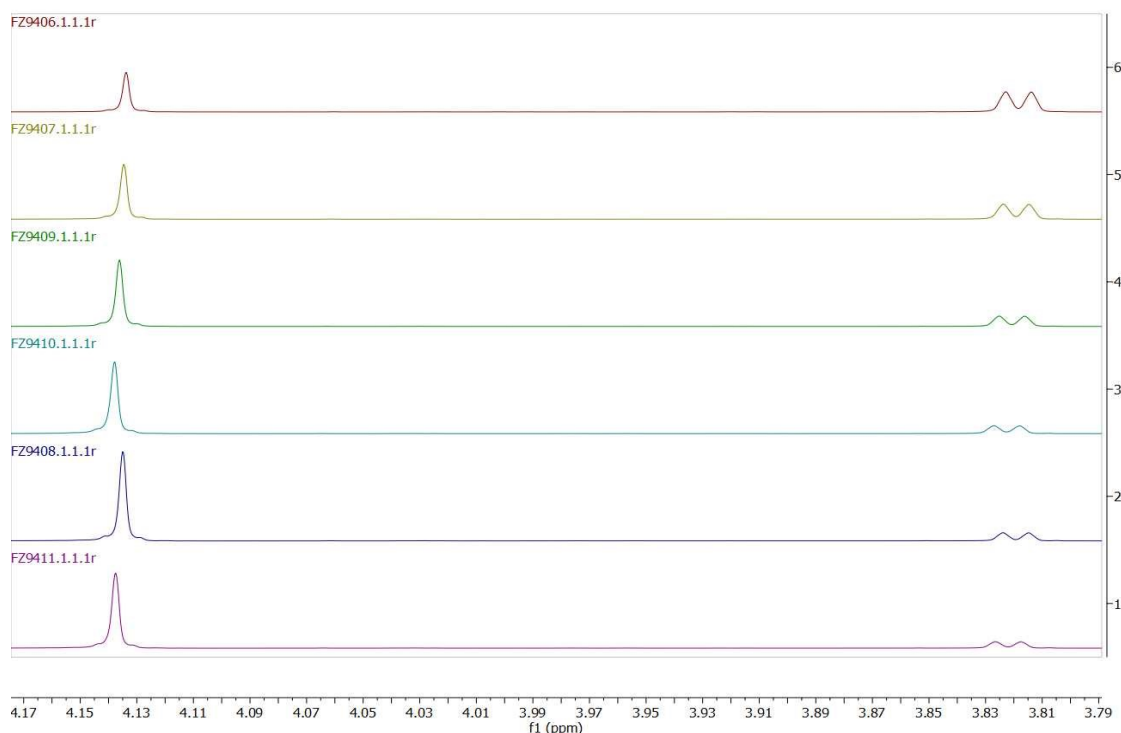
13.1 Методика проведения модельной реакции метатезиса с образованием цикла.



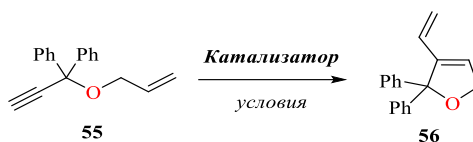
Комплексы рутения **9**, **13**, **14**, **18**, **29**, **30**, **47** и **HG-II** (растворы с требуемой концентрацией в сухих хлороформе или толуоле, 5 мл) прибавлялись к растворам диенов **10**, **49** и **53** (0.10 г, 0.8 ммоль, 1 экв.) в указанных сухих растворителях (15 мл) и атмосфере аргона. Реакция проводилась при 25 °С, 61 °С, 110 °С или в ультрафиолетовом реакторе (365 нм) в течение 15–180 мин. Аликвоты (1 мл) отбирались в определённые промежутки времени, к каждой аликвоте добавлялся 10%-ый раствор этилвинилового эфира в тетрагидрофуране (0.1 мл, 0.14 ммоль) для остановки реакции метатезиса. Растворители и летучие вещества удаляли при пониженном давлении, конверсия **10**, **49** и **53** определялась методом ЯМР на ядрах 1H .

Физико-химические свойства исходных веществ и продуктов **10**, **11**, **49**, **50**, **53** и **54** описаны в литературе [168].

Рисунок 9. Изменение концентрации исходного *N,N*-диаллилтозиламида **10** и продукта 1-тозил-2,5-дигидро-1H-пиррола **11** во времени для катализатора **13e** при комнатной температуре в хлороформе.



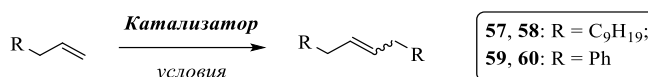
13.2 Методика проведения модельной реакции енинового метатезиса.



Комплексы **9a**, **13h**, **14h**, **18f**, **29e**, **30e**, **47d** и **HG-II** (0.5 мол.%, 0.004 ммоль, растворы в сухих хлороформе или толуоле, 5 мл) прибавлялись к раствору дигидрофурана **55** (0.10 г, 0.8 ммоль, 1 экв.) в указанных сухих растворителях (15 мл) и атмосфере аргона. Реакция проводилась при 25 °С, 61 °С или 110 °С в течение 2 ч. Для остановки реакции метатезиса, в реакционную смесь добавлялся 10%-ый раствор этилвинилового эфира в тетрагидрофуране (1 мл, 0.14 ммоль), затем растворители и летучие компоненты удаляли при пониженном давлении. Конверсия **55** определялась методом ЯМР на ядрах ^1H .

Физико-химические характеристики соединения **55** и продукта **56** описаны в литературе [168].

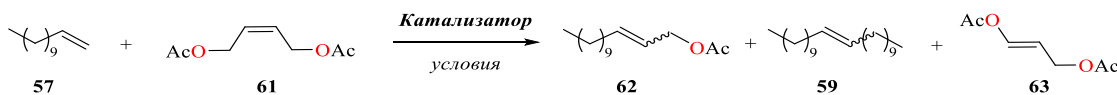
13.3 Методика проведения модельной реакции селф-метатезиса.



Комплексы **9a**, **13h**, **14h**, **18f**, **29e**, **30e**, **47d** и **HG-II** (2 мол.%, 0.016 ммоль, растворы в сухих хлороформе или толуоле, 5 мл) прибавлялись к растворам 1-додецена **57** и аллилбензола **58** (0.10 г, 0.8 ммоль, 1 экв.) в указанных сухих растворителях (15 мл) и атмосфере аргона. Реакция проводилась при 61 °С или 110 °С в течение 2 ч. Для остановки реакции метатезиса, в реакционную смесь добавлялся 10%-ый раствор этилвинилового эфира в тетрагидрофуране (1 мл, 0.14 ммоль), затем растворители и летучие компоненты удаляли при пониженном давлении. Конверсия **57** и **58** определялась методом ЯМР на ядрах ^1H .

Физико-химические характеристики соединений **57–60** описаны в литературе [145,169].

13.4 Методика проведения модельной реакции кросс-метатезиса.



Комплексы **9a**, **13h**, **14h**, **18f**, **29e**, **30e**, **47d** и **HG-II** (2 мол.%, 0.016 ммоль, растворы в сухих хлороформе или толуоле, 5 мл) прибавлялись к растворам 1-додецена **57** (134 мг, 0.8 ммоль, 2 экв.) и (Z)-бут-2-ен-1,4-диилдиацетат **61** (69 мг, 0.4 ммоль, 1 экв.) в указанных сухих растворителях (15 мл) и атмосфере аргона. Реакция проводилась при 25 °С в течение 24 ч. Для дезактивации катализатора в реакционную смесь добавлялся 10%-ый раствор этилвинилового эфира в тетрагидрофуране (1 мл, 0.14 ммоль). После этого растворители и летучие компоненты

удаляли при пониженном давлении. Конверсия **57** и **61**, а также соотношение продуктов **62/59/63** определялись методом газовой хроматографии.

Рисунок 10. Результаты газовой хроматографии для превращения **57** и **61** в **59**, **62** и **63** в присутствии катализатора **30e**.

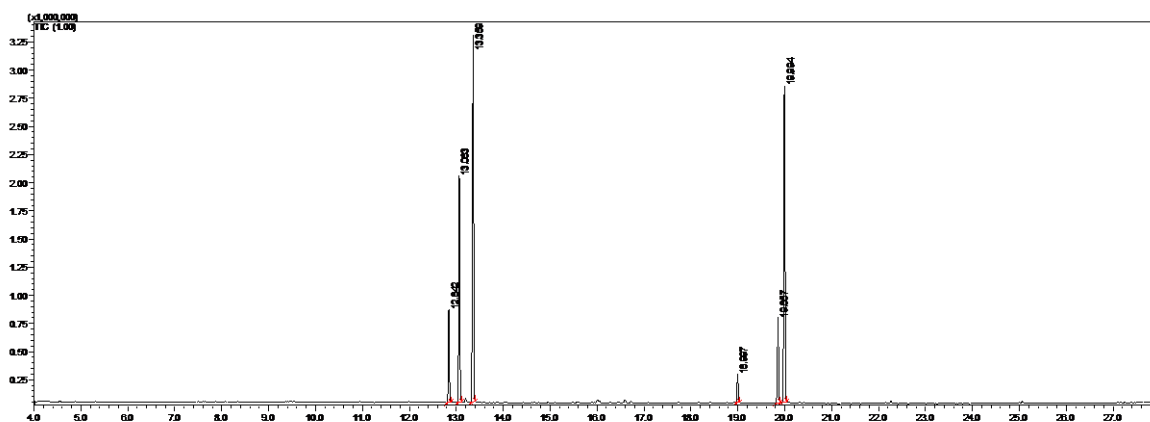


Таблица 1. Времена удерживания алкенов **57**, **59**, **61**, **63**, *цис*-**62**, *транс*-**62**.

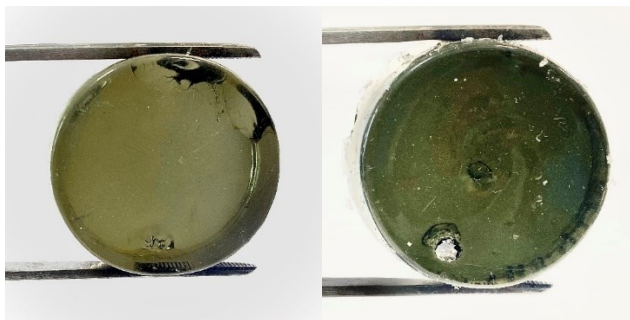
Алкен	Время удерживания, мин
57	12.84
<i>цис</i> - 59	18.01
<i>транс</i> - 59	18.08
61	13.06
<i>цис</i> - 62	19.86
<i>транс</i> - 62	19.99
63	13.36

13.5 Методика проведения метатезисной полимеризации с раскрытием цикла.



Комплексы **9a**, **13h**, **14h**, **18f**, **29e**, **30e**, **47d** и **HG-II** (0.04 ммоль, 0.001 мол.%, растворы в сухом хлороформе, 2 мл) прибавляли к мономеру **64** (10 г, 0.05 моль, 1 экв.) при термостатировании (25 °C) и перемешивании (600–1000 об/мин). Изменения температуры измерялись каждые 5 секунд с помощью погружной термопары до достижения плато. В результате полимеризации образовывался упругий полимер **поли-64**.

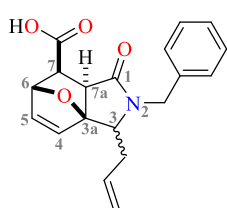
Рисунок 11. Фотографии **поли-64**, полученных с помощью катализаторов **13h** (слева) и **29e** (справа).



14. Общая методика получения 3а,6-эпоксизоиндол-7-карбоновых кислот.

Исходные амины **68** были синтезированы в соответствии с ранее описанными методиками [170,171]. Карбоновые кислоты **69** также были получены по известным методикам и описаны ранее [71,149,150]. Два соединения **69с** и **69h** не были охарактеризованы ранее, ниже приводится общая методика получения, а также их физико-химические свойства.

Смесь малеинового ангидрида (5.28 г, 0.1 моль, 1 экв.) и амина (0.1 моль, 1 экв.) а) **68с** перемешивалась в дихлорметане (100 мл) в течение трех дней при $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$, б) амина **68h** кипятилась в толуоле (100 мл) в течение 3 ч. Осадок отфильтровывался, промывался толуолом (2×50 мл) и высушивался в вакуумном эксикаторе до постоянной массы.



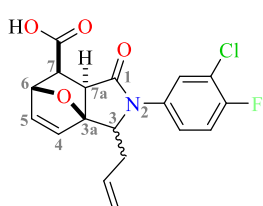
(3aRS,6RS,7RS)-3-Аллил-2-бензил-1-оксо-1,2,3,6,7,7а-гексагидро-3а,6-эпоксизоиндол-7-карбоновая кислота (69с). Смесь диастереомеров **69сА/69сВ** = 90/10.

Белый порошок, 18.6 г, 0.06 моль, выход 57% (*транс*-**69сА**), т. пл. $143.7\text{--}145.8\text{ }^{\circ}\text{C}$. ^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.32 (2H, уш.т, $J = 7.5$ Гц, H-3,5-Ph), 7.26–7.24 (3H, м, H-2,6-Ph, H-4-Ph), 6.52 (1H, д, $J = 6.1$ Гц, H-4), 6.39 (1H, дд, $J = 1.5, 6.1$ Гц, H-5), 5.76–5.29 (1H, м, H-3-аллил), 5.23 (1H, д, $J = 1.5$ Гц, H-6), 5.21–5.17 (2H, м, H-3-аллил), 5.06 (1H, д, $J = 15.6$ Гц, NCH_2APh), 4.13 (1H, д, $J = 15.6$ Гц, NCH_2BPh), 3.88 (1H, дд, $J = 4.0, 6.1$ Гц, H-3), 2.98 (1H, уш.д, $J = 9.1$ Гц, H-7), 2.83 (1H, уш.д, $J = 9.1$ Гц, H-7а), 2.61–2.51 (2H, м, H-1-аллил).

^{13}C ЯМР (151 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 174.4, 172.2, 171.8, 171.2, 137.5, 136.0, 135.8, 135.6, 134.7, 133.6, 132.6, 132.2, 131.7, 131.3, 129.4, 129.1, 127.1, 125.3, 120.5, 119.3, 91.2, 90.4, 81.7, 81.5, 77.3, 77.1, 76.9, 60.9, 59.7, 51.2, 51.1, 46.1, 33.8, 32.6.

ИК (KBr): 3670, 1748, 1687 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{NO}_4$ 326.31314, найдено 326.1325.



(3aRS,6RS,7RS)-3-Аллил-2-(3-хлоро-4-фторфенил)-1-оксо-1,2,3,6,7,7а-гексагидро-3а,6-эпоксизоиндол-7-карбоновая кислота (69h).

Белый порошок, 32.7 г, 0.09 моль, 90% (*транс*-**69hА**:*цис*-**69hВ** = 57:43), т. пл. $148.5\text{--}150.3\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Транс-69hA: ^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.60 (1H, дд, $J = 2.5, 6.1$ Гц, H-2), 7.30 (1H, ддд, $J = 2.5, 4.0, 8.6$ Гц, H-6), 7.18–7.14 (1H, м, H-5), 6.65 (1H, д, $J = 5.6$ Гц, H-4), 6.53 (1H, дд, $J = 2.0, 5.6$ Гц, H-5), 5.79–5.68 (2H, м, H-2-аллил), 5.26 (1H, д, $J = 2.0$ Гц, H-6), 5.23–5.17 (2H, м, H-3-аллил), 4.59 (1H, дд, $J = 4.0, 5.6$ Гц, H-3), 3.08 (1H, д, $J = 9.1$ Гц, H-7), 2.83 (1H, д, $J = 9.1$ Гц, H-7a), 2.65–2.62 (2H, м, H-1-аллил).

^{19}F ЯМР (565 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: –117.2.

Цис-69hB: ^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.37 (1H, дд, $J = 1.5, 7.1$ Гц, H-2), 7.18–7.14 (2H, м, H-5, H-6), 6.49 (1H, д, $J = 5.8$ Гц, H-5), 6.44 (1H, дд, $J = 1.8, 5.8$ Гц, H-5), 5.79–5.68 (2H, м, H-2-аллил), 5.32 (1H, д, $J = 1.8$ Гц, H-6), 5.12–5.07 (2H, м, H-3-аллил), 4.56 (1H, дд, $J = 4.5, 11.1$ Гц, H-3), 3.00 (1H, д, $J = 9.1$ Гц, H-7a), 2.87 (1H, д, $J = 9.1$ Гц, H-7a), 2.48–2.44 (1H, м, H-1-аллил), 2.38–2.35 (1H, м, H-1-аллил).

^{19}F ЯМР (565 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: –116.4.

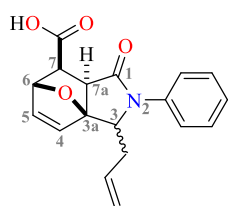
^{13}C ЯМР (151 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 174.3, 174.1, 171.8, 171.2, 157.7, 155.4, 137.6, 136.0, 135.9, 133.7, 133.6, 132.8, 132.0, 131.1, 128.2, 126.5, 125.9, 125.8, 123.9, 123.8, 121.7, 121.6, 121.5, 120.6, 119.5, 117.1, 117.0, 116.9, 91.2, 90.4, 81.7, 81.6, 61.1, 59.9, 51.1, 51.0, 46.1, 46.0, 33.9, 32.7.

ИК (KBr): 3457, 1763, 1692 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{FCINO}_4$ 364.0674, найдено 364.0662.

15. Изучение влияния условий осуществления реакции на соотношение диастереоизомеров 3a,6-эпоксизоиндол-7-карбоновых кислот (69a, 69b, 69g, 70a и 70e).

Смесь малеинового ангидрида (0.1 моль) и амина **68** (0.1 моль) а) перемешивали в дихлорметане (100 мл) в течение 72 ч при –16 °С; б) перемешивали в дихлорметане (100 мл) в течение 72 ч при 25 °С; в) перемешивали в толуоле (100 мл) в течение 72 ч при 25 °С; г) кипятили в толуоле (100 мл) в течение 1 ч; д) перемешивают в ацетонитриле (100 мл) в течение 72 ч при 25 °С; е) кипятили в ацетонитриле (100 мл) в течение 1 ч; г) кипятили в бензоле (100 мл) в течение 1 ч. Во всех случаях образовавшиеся кристаллические осадки отфильтровывали, промывали толуолом (2 × 50 мл) и сушили при 80 °С до постоянной массы. Соотношение изомеров определяли с помощью ^1H ЯМР спектроскопии. Все полученные кислоты **69a**, **69b**, **69g**, **70a** и **70e** были описаны ранее во второй главе (см. раздел 7, таблица 33) [71,149,150].



(3aRS,6SR,7RS)-3-Аллил-1-оксо-2-фенил-1,2,3,6,7,7a-гексагидро-3a,6-эпоксизоиндол-7-карбоновая кислота (69a).

Белый порошок, т. пл. 184.5–185.3 °С. Смесь диастереомеров **69aA/69aB** = 76/24, выход 43% (CH_2Cl_2 , –16 °С, 72 ч); 7/93, выход 58% (CH_2Cl_2 , r.t, 72 ч); 47/53, выход 45% (MeCN, r.t, 72 ч); 44/56, выход 15% (MeCN, Δ , 3 ч); 59/41, выход 82% (PhH, r.t, 3 ч); 48/52, выход 85% (PhMe, r.t, 72 ч); 59/41, выход 90% (PhMe, Δ , 3 ч).

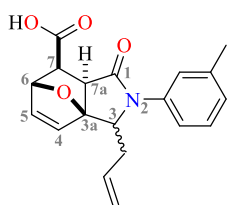
Транс-69aA: ^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.44–7.37 (3H, м, H-Ar), 7.29–7.22 (2H, м, H-Ar), 6.62 (1H, д, $J = 6.1$ Гц, H-4), 6.49 (1H, дд, $J = 1.5, 6.1$ Гц, H-5), 5.81–5.68 (1H, м, H-2-аллил), 5.25 (1H, д, $J = 1.5$ Гц, H-6), 5.20–5.04 (2H, м, H-3-аллил), 4.64 (1H, $J = 4.0, 6.1$ Гц, H-3), 3.11 (1H, д, $J = 9.1$ Гц, H-7), 2.84 (1H, д, $J = 9.1$ Гц, H-7a), 2.63–2.61 (2H, м, H-1-аллил).

Цис-69aB: ^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.44–7.37 (3H, м, H-Ar), 7.29–7.22 (2H, м, H-Ar), 6.46 (1H, д, $J = 6.1$ Гц, H-4), 6.38 (1H, дд, $J = 1.5, 6.1$ Гц, H-5), 5.81–5.68 (1H, м, H-2-аллил), 5.31 (1H, д, $J = 1.5$ Гц, H-6), 5.20–5.04 (2H, м, H-3-аллил), 4.61 (1H, дд, $J = 4.0, 10.6$ Гц, H-3), 3.04 (1H, д, $J = 9.1$ Гц, H-7), 2.86 (1H, д, $J = 9.1$ Гц, H-7a), 2.47–2.35 (2H, м, H-1-аллил).

^{13}C ЯМР (151 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 174.1, 173.9, 172.1, 171.4, 137.4, 136.8, 136.0, 135.7, 133.6, 132.3, 131.4, 129.2, 129.1, 127.1, 126.5, 125.8, 124.3, 120.2, 119.0, 91.3, 90.5, 81.7, 81.6, 61.1, 59.9, 51.0, 50.9, 46.2, 33.7, 32.6.

ИК (KBr): 3552, 1753, 1676 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{NO}_4$: 312.3370, найдено: 312.3359.



(3aRS,6SR,7RS)-3-Аллил-1-оксо-2-(3-толил)-1,2,3,6,7,7а-гексагидро-3а,6-эпоксизиндол-7-карбоновая кислота (69b).

Белый порошок, т. пл. 140.5–141.5 °С. Смесь диастереомеров **69bA/69bB** = 63/37, выход 49% (CH_2Cl_2 , -16 °С, 72 ч); 6/94, выход 65% (CH_2Cl_2 , r.t., 72 ч);

59/41, выход 41% (MeCN, r.t., 72 ч); 52/48, выход 25% (MeCN, Δ , 3 ч); 58/42, выход 85% (PhH, Δ , 3 ч); 55/45, выход 90% (PhMe, r.t., 72 ч); 57/43, выход 92% (PhMe, Δ , 3 ч).

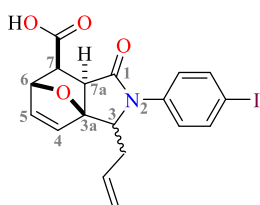
Транс-69bA: ^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.30–7.18 (3H, м, H-Ar), 7.11–7.03 (2H, м, H-Ar), 6.64 (1H, $J = 5.6$ Гц, H-4), 6.51 (1H, дд, $J = 1.6, 5.6$ Гц, H-5), 5.83–5.77 (1H, м, H-2-аллил), 5.28 (1H, д, $J = 1.6$ Гц, H-6), 5.22–5.18 (2H, м, H-3-аллил), 4.61 (1H, дд, $J = 4.0, 6.1$ Гц, H-3), 3.09 (1H, д, $J = 9.1$ Гц, H-7), 2.86 (1H, д, $J = 9.1$ Гц, H-7a), 2.66–2.59 (2H, м, H-1-аллил), 2.35 (3H, с, Me-Ar).

Цис-69bB: ^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.30–7.18 (3H, м, H-Ar), 7.11–7.03 (2H, м, H-Ar), 6.47 (1H, д, $J = 5.6$ Гц, H-4), 6.41 (1H, дд, $J = 1.6, 5.6$ Гц, H-5), 5.83–5.77 (1H, м, H-2-аллил), 5.35 (1H, д, $J = 1.6$ Гц, H-6), 5.10–5.04 (2H, м, H-3-аллил), 4.58 (1H, дд, $J = 4.5, 11.0$ Гц, H-3), 3.03 (1H, д, $J = 9.1$ Гц, H-7), 2.89 (1H, д, $J = 9.1$ Гц, H-7a), 2.47–2.38 (2H, м, H-1-аллил), 2.37 (3H, с, Me-Ar).

^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 174.0, 173.2, 172.7, 137.0, 136.0, 135.5, 135.3, 133.7, 132.5, 131.8, 128.8, 127.7, 127.5, 119.8, 118.9, 91.8, 90.5, 81.4, 58.1, 57.7, 50.9, 50.3, 45.7, 45.5, 44.8, 44.4, 33.6, 32.3.

ИК (KBr): 3547, 1764, 1682 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{NO}_4$: 326.3640, найдено: 326.3648.



(3aRS,6SR,7RS)-3-Аллил-1-оксо-2-(4-йодфенил)-1,2,3,6,7,7а-гексагидро-3а,6-эпоксизоиндол-7-карбоновая кислота (69g).

Белый порошок, т. пл. 146.6–148.3 °С. Смесь диастереомеров **69gA/69gB** = 75/25, выход 52% (CH₂Cl₂, –16 °С, 72 ч); 0/100, выход 67% (CH₂Cl₂, r.t.,

72 ч); 25/75, выход 38% (MeCN, r.t., 72 ч); 28/72, выход 23% (MeCN, Δ, 3 ч); 52/48, выход 86% (PhH, Δ, 3 ч); 78/22, выход 90% (PhMe, r.t., 72 ч); 71/29, выход 91% (PhMe, Δ, 3 ч).

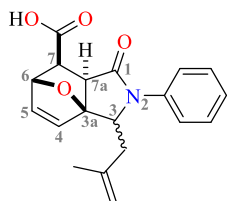
Транс-69gA: ¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 7.72–7.68 (2H, м, H-Ar), 7.24–7.22 (2H, м, H-Ar), 6.63 (1H, д, *J* = 5.6 Гц, H-4), 6.51 (1H, дд, *J* = 1.4, 5.6 Гц, H-5), 5.78–5.68 (1H, м, H-2-аллил), 5.25 (1H, д, *J* = 1.4 Гц, H-6), 5.21–5.15 (2H, м, H-3-аллил), 4.63 (1H, дд, *J* = 4.0, 6.1 Гц, H-3), 3.07 (1H, д, *J* = 9.1 Гц, H-7), 2.83 (1H, д, *J* = 9.1 Гц, H-7a), 2.65–2.58 (2H, м, H-1-аллил).

Цис-69gB: ¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 7.72–7.68 (2H, м, H-Ar), 7.05–7.03 (2H, м, H-Ar), 6.47 (1H, д, *J* = 5.6 Гц, H-4), 6.41 (1H, дд, *J* = 1.4, 5.6 Гц, H-5), 5.78–5.68 (1H, м, H-2-аллил), 5.31 (1H, д, *J* = 1.4 Гц, H-6), 5.11–5.06 (2H, м, H-3-аллил), 4.58 (1H, дд, *J* = 4.5, 10.1 Гц, H-3), 2.98 (1H, д, *J* = 9.1 Гц, H-7), 2.85 (1H, д, *J* = 9.1 Гц, H-7a), 2.46–2.37 (2H, м, H-1-аллил).

¹³C ЯМР (151 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 174.1, 173.9, 171.6, 171.1, 138.3, 138.2, 137.5, 136.7, 136.0, 135.8, 133.5, 132.1, 131.1, 127.4, 125.6, 120.4, 119.3, 91.7, 91.1, 90.7, 90.3, 81.7, 81.5, 60.6, 59.5, 51.1, 51.0, 46.1, 33.7, 32.5.

ИК (KBr): 3555, 1752, 1676 см^{–1}.

HRMS ESI-TOF [M+H]⁺ расч. для C₁₈H₁₇NO₄I: 438.2335, найдено: 438.2342.



(3aRS,6SR,7RS)-3-(2-Металлил)-1-оксо-2-фенил-1,2,3,6,7,7а-гексагидро-3а,6-эпоксизоиндол-7-карбоновая кислота (70a).

Белый порошок, т. пл. 184.5–185.3 °С. Смесь диастереомеров **70aA/70aB** = 68/32, выход 63% (CH₂Cl₂, –16 °С, 72 ч); 23/77, выход 75% (CH₂Cl₂, r.t., 72

ч); 53/47, выход 62% (MeCN, r.t., 72 ч); 50/50, выход 47% (MeCN, Δ, 3 ч); 59/41, выход 95% (PhH, Δ, 3 ч); 67/33, выход 97% (PhMe, r.t., 72 ч); 67/33, выход 98% (PhMe, Δ, 3 ч).

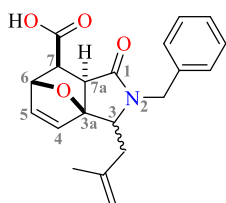
Транс-70aA: ¹H ЯМР (600.2 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 7.45–7.36 (3H, м, H-Ar), 7.31–7.23 (2H, м, H-Ar), 6.59 (1H, д, *J* = 5.6 Гц, H-4), 6.47 (1H, дд, *J* = 1.5, 5.6 Гц, H-5), 5.30 (1H, д, *J* = 1.5 Гц, H-6), 4.92 (2H, уш.с, H-3-аллил), 4.75 (1H, дд, *J* = 3.5, 10.6 Гц, H-3), 3.16 (1H, д, *J* = 9.1 Гц, H-7), 2.89 (1H, д, *J* = 9.1 Гц, H-7a), 2.60 (1H, дд, *J* = 2.5, 15.6 Гц, H-1-аллил-А), 2.45–2.39 (1H, м, H-1-аллил-В), 1.73 (3H, с, Me-2).

Цис-70aB: ¹H ЯМР (600.2 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 7.45–7.36 (3H, м, H-Ar), 7.31–7.23 (2H, м, H-Ar), 6.47 (1H, д, *J* = 5.6 Гц, H-4), 6.40 (1H, дд, *J* = 1.5, 5.6 Гц, H-5), 5.38 (1H, д, *J* = 1.5 Гц, H-6), 4.84 (2H, уш.с, H-3-аллил), 4.79 (1H, дд, *J* = 4.0, 11.1 Гц, H-3), 3.02 (1H, д, *J* = 9.1 Гц, H-7), 2.90 (1H, д, *J* = 9.1 Гц, H-7a), 2.45–2.39 (1H, м, H-1-аллил-А), 2.32 (1H, дд, *J* = 3.5, 13.5 Гц, H-1-аллил-В), 1.73 (3H, с, Me-2).

^{13}C ЯМР (150.9 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 173.4, 172.3, 171.5, 140.4, 136.9, 136.7, 135.9, 135.5, 134.1, 129.3, 129.2, 127.4, 126.8, 125.8, 124.2, 114.5, 113.9, 91.7, 90.8, 82.0, 81.8, 59.8, 59.1, 50.8, 50.2, 46.8, 46.6, 37.8, 34.9, 23.2, 23.0.

ИК (KBr): 3497, 1765, 1677 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{NO}_4$: 326.3640, найдено: 326.3652.



(3aRS,6SR,7RS)-2-Бензил-3-(2-металлил)-1-оксо-1,2,3,6,7,7а-гексагидро-3а,6-эпоксизоиндол-7-карбоновая кислота (70е).

Белый порошок, т. пл. 194.4–196.0 °С. Смесь диастереомеров **70eA**/**70eB** = 60/40, выход 64% (CH_2Cl_2 , -16°C , 72 ч); 4/96, выход 77% (CH_2Cl_2 , r.t, 72 ч); 55/45, выход 65% (MeCN, r.t, 72 ч); 58/42, выход 54% (MeCN, Δ , 3 ч); 59/41,

выход 96% (PhH, Δ , 3 ч); 59/41, выход 98% (PhMe, r.t, 72 ч); 56/44, выход 99% (PhMe, Δ , 3 ч).

Транс-70е: ^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.35–7.22 (4H, м, H-Ar), 6.48 (1H, д, $J = 5.6$ Гц, H-4), 6.35 (1H, дд, $J = 1.5, 5.6$ Гц, H-5), 5.22 (1H, д, $J = 1.5$ Гц, H-6), 5.10 (1H, д, $J = 15.6$ Гц, $\text{CH}_2\text{A-Ph}$), 4.92 (1H, уш.с, H-3-аллил), 4.82 (1H, уш.с, H-3-аллил), 4.09 (1H, д, $J = 15.6$ Гц, $\text{CH}_2\text{B-Ph}$), 3.97 (1H, дд, $J = 5.6, 8.1$ Гц, H-3), 3.07 (1H, д, $J = 9.1$ Гц, H-7), 2.84 (1H, д, $J = 9.1$ Гц, H-7a), 2.54–2.36 (2H, м, H-1-аллил), 1.71 (3H, с, Me-2).

Цис-70еB: ^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.35–7.22 (4H, м, H-Ar), 6.30 (1H, д, $J = 5.6$ Гц, H-4), 6.27 (1H, дд, $J = 1.5, 5.6$ Гц, H-5), 5.27 (1H, д, $J = 1.5$ Гц, H-6), 4.96 (1H, д, $J = 15.6$ Гц, $\text{CH}_2\text{A-Ph}$), 4.80 (2H, уш.с, H-3-аллил), 4.21 (1H, д, $J = 15.6$ Гц, $\text{CH}_2\text{B-Ph}$), 4.11 (1H, дд, $J = 5.6, 9.1$ Гц), 2.94 (1H, д, $J = 9.1$ Гц, H-7), 2.82 (1H, д, $J = 9.1$ Гц, H-7a), 2.54–2.36 (2H, м, H-1-аллил), 1.58 (3H, с, Me-2).

^{13}C ЯМР (150.9 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 173.7, 173.5, 172.9, 140.7, 140.0, 136.7, 136.0, 135.8, 135.5, 135.3, 133.9, 128.9, 128.9, 128.9, 127.7, 127.7, 114.8, 114.3, 92.4, 90.9, 81.9, 81.7, 55.7, 56.5, 50.9, 49.5, 46.1, 45.2, 44.6, 38.4, 34.8, 22.9, 22.7.

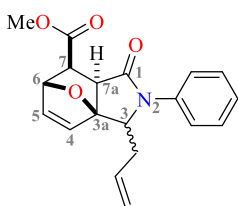
ИК (KBr): 3563, 1759, 1680 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{NO}_4$: 340.3910, найдено: 340.3927.

16. Общая методика синтеза метиловых эфиров 3а,6-эпоксизоиндол-7-карбоновых кислот (71 и 72).

Кристаллические вещества **69a–h** и **70a–h** (10.0 ммоль), растворенные в метаноле (100 мл), кипятили с каталитическим количеством концентрированной серной кислоты (~ 0.1 мл) в течение 3 ч. После охлаждения, реакционные смеси вливали в воду (150 мл). Полученные осадки отфильтровывали, промывали водой (3×100 мл) и сушили на воздухе до постоянной массы. В двух случаях **72a** и **72d** осадок не образовывался после добавления воды к метанольному раствору, поэтому реакционные смеси экстрагировали дихлорметаном (2×150 мл). Объединённые органические слои выдерживали над безводным сульфатом натрия, а

растворитель удаляли при пониженном давлении. Соотношение *цис*-/*транс*-изомеров представлено в таблице 34 главы 2.



Метилловый эфир (3aRS,6SR,7RS)-3-аллил-1-оксо-2-фенил-1,2,3,6,7,7а-гексагидро-3а,6-эпоксизоиндол-7-карбоновой кислоты (71а).

Белый порошок, 2.76 г, 0.085 моль, выход 85%, соотношение *транс*-**71aA**:*цис*-**71aB** = 79:21, т. пл. 128.5–129.8 °С.

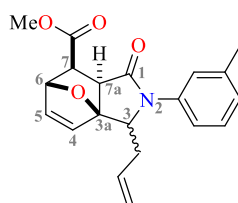
Транс-71aA: ^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.44–7.37 (4H, м, H-2,6,3,5-Ph), 7.27 (1H, уш.т., $J = 7.3$ Гц, H-4-Ph), 6.67 (1H, д, $J = 5.6$ Гц, H-4), 6.52 (1H, дд, $J = 1.5, 5.6$ Гц, H-5), 5.83–5.71 (1H, м, H-2-аллил), 5.20 (1H, д, $J = 1.5$ Гц, H-6), 5.12–5.05 (2H, м, H-3-аллил), 4.66 (1H, дд, $J = 3.5, 6.1$ Гц, H-3), 3.74 (3H, с, OMe), 3.05 и 2.80 (1H и 1H, д и д, $J = 9.1$ Гц, H-7 и H-7a), 2.67–2.58 (2H, м, H-1-аллил).

Цис-71aB: ^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.44–7.37 (4H, м, H-2,6,3,5-Ph), 7.22 (1H, уш.т., $J = 7.3$ Гц, H-4-Ph), 6.53 (1H, д, H-4), 6.42 (1H, дд, H-5), 5.83–5.71 (1H, м, H-2-аллил), 5.24 (1H, д, $J = 1.5$ Гц, H-6), 5.12–5.05 (2H, м, H-3-аллил), 4.59 (1H, дд, $J = 4.5, 11.1$ Гц, H-3), 3.81 (3H, с, OMe), 2.94 и 2.82 (1H и 1H, д и д, $J = 9.1$ Гц, H-7 и H-7a), 2.50–2.39 (2H, м, H-1-аллил).

^{13}C ЯМР (150.9 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 172.3, 172.1, 170.3, 170.1, 137.3, 137.2, 136.6, 136.4, 135.5, 133.8, 132.8, 132.6, 131.6, 129.2, 129.0, 126.6, 125.7, 123.9, 120.0, 118.9, 91.0, 90.2, 81.0, 80.9, 60.5, 59.4, 52.2, 51.2, 45.6, 45.5, 33.8, 32.8.

ИК (KBr): 1768, 1687 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{NO}_4$: 326.1314, найдено: 326.1327.



Метилловый эфир (3aRS,6SR,7RS)-3-аллил-1-оксо-2-(3-толил)-1,2,3,6,7,7а-гексагидро-3а,6-эпоксизоиндол-7-карбоновой кислоты (71b).

Белый порошок, 2.14 г, 0.0063 моль, выход 63%, соотношение *транс*-**71bA**:*цис*-**71bB** = 69:31, т. пл. 128.5–129.8 °С.

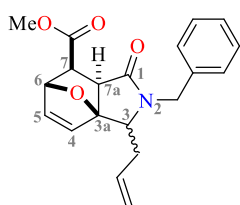
Транс-71bA: ^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.09–7.03 (3H, м, H-2,4,6-Ph), 6.67 (1H, д, $J = 6.1$ Гц, H-4), 6.51 (1H, дд, $J = 1.5, 6.1$ Гц, H-5), 5.84–5.80 (1H, м, H-2-аллил), 5.20 (1H, д, $J = 1.5$ Гц, H-6), 5.20–5.19 (2H, м, H-3-аллил), 4.61 (1H, дд, $J = 3.5, 6.6$ Гц, H-3), 3.74 (3H, с, OMe), 3.03 и 2.78 (1H и 1H, д и д, $J = 9.1$ Гц, H-7 и H-7a), 2.63–2.60 (1H, м, H-1-аллил), 2.39–2.38 (1H, м, H-1-аллил), 2.34 (3H, с, Me).

Цис-71bB: ^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.28 (1H, т, $J = 7.6$ Гц, H-5-Ph), 7.09–7.03 (3H, м, H-2,4,6-Ph), 6.51 (1H, д, $J = 5.6$ Гц, H-4), 6.42 (1H, дд, $J = 1.5, 5.6$ Гц, H-5), 5.78–5.71 (1H, м, H-2-аллил), 5.24 (1H, д, $J = 1.5$ Гц, H-6), 5.11–5.06 (2H, м, H-3-аллил), 4.55 (1H, дд, $J = 4.0, 10.6$ Гц, H-3), 3.81 (3H, с, OMe), 2.92 и 2.81 (1H и 1H, д и д, $J = 9.1$ Гц, H-7 и H-7a), 2.49–2.41 (1H, м, H-1-аллил), 2.41–2.39 (1H, м, H-1-аллил), 2.36 (3H, с, Me).

^{13}C ЯМР (150.9 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 172.3, 172.1, 170.3, 170.2, 139.2, 139.0, 137.1, 136.5, 135.5, 133.9, 132.7, 131.7, 129.0, 128.8, 127.6, 127.1, 126.8, 125.0, 122.7, 121.3, 119.9, 188.8, 91.1, 60.2, 81.0, 80.1, 60.7, 59.5, 52.2, 51.2, 51.1, 45.6, 45.4, 33.8, 32.8, 21.5, 21.4.

ИК (KBr): 1767, 1679 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{NO}_4$: 340.1471, найдено: 340.1483.



Метилловый эфир (3a*RS*,6*SR*,7*RS*)-3-аллил-1-оксо-2-бензил-1,2,3,6,7,7а-гексагидро-3а,6-эпоксизоиндол-7-карбоновой кислоты (71с).

Белый порошок, 2.88 г, 0.0085 моль, выход 85%, соотношение *транс*-**71сА**:*цис*-**71сВ** = 85:15, т. пл. 127.3–128.9 °С.

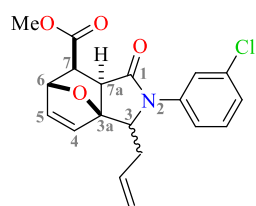
Транс-**71сА**: ^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.35–7.32 (2H, м, H-3,5-Ph), 7.28–7.24 (3H, м, H-2,4,6-Ph), 6.59 (1H, д, $J = 6.1$ Гц, H-4), 6.44 (1H, дд, $J = 1.8, 6.1$ Гц, H-5), 5.76–5.67 (1H, м, H-2-аллил), 5.19–5.16 (2H, м, H-3-аллил), 5.14 (1H, д, $J = 1.8$ Гц, H-6), 5.02 (1H, д, $J = 15.6$ Гц, N- CH_2APh), 4.14 (1H, д, $J = 15.6$ Гц, N- CH_2BPh), 3.87 (1H, дд, $J = 3.8, 6.2$ Гц, H-3), 3.78 (3H, с, OMe), 2.87 и 2.76 (1H и 1H, уш.д и д, $J = 9.1$ Гц, H-7 и H-7а), 2.60–2.52 (2H, м, H-1-аллил).

Цис-**71сВ**: ^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.35–7.32 (2H, м, H-3,5-Ph), 7.28–7.24 (3H, м, H-2,6-Ph, H-4-Ph), 6.39 (1H, д, $J = 5.8$ Гц, H-4), 6.36 (1H, дд, $J = 1.8, 5.8$ Гц, H-5), 5.76–5.67 (1H, м, H-2-аллил), 5.21 (1H, д, $J = 1.8$ Гц, H-6), 5.10–5.03 (2H, м, H-3-аллил), 4.96 (1H, д, $J = 15.6$ Гц, N- CH_2APh), 4.14 (1H, д, $J = 15.6$ Гц, N- CH_2BPh), 3.92 (1H, дд, $J = 5.1, 10.1$ Гц, H-3), 3.81 (3H, с, OMe), 2.80 и 2.77 (1H и 1H, уш.д и д, $J = 9.1$ Гц, H-7 и H-7а), 2.60–2.52 (2H, м, H-1-аллил).

^{13}C ЯМР (150.9 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 172.4, 171.3, 137.0, 135.9, 134.4, 132.1, 128.8, 127.8, 127.6, 119.8, 91.9, 80.9, 57.84, 52.2, 50.4, 45.5, 44.7, 33.9.

ИК (KBr): 1770, 1668 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{NO}_4$: 340.1471, найдено: 340.1485.



Метилловый эфир (3a*RS*,6*SR*,7*RS*)-3-аллил-1-оксо-2-(3-хлорфенил)-1,2,3,6,7,7а-гексагидро-3а,6-эпоксизоиндол-7-карбоновой кислоты (71d).

Белый порошок, 2.87 г, 0.0080 моль, выход 80%, соотношение *транс*-**71dА**:*цис*-**71dВ** = 70:30, т. пл. 128.5–130.7 °С.

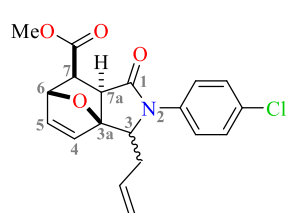
Транс-**71dА**: ^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.54 (1H, т, $J = 2.0$ Гц, H-2-Ph), 7.35–7.30 (2H, м, H-5,6-Ph), 7.20–7.17 (1H, м, H-4-Ph), 6.67 (1H, д, $J = 6.1$ Гц, H-4), 6.53 (1H, дд, $J = 1.5, 6.1$ Гц, H-5), 5.81–5.72 (1H, м, H-2-аллил), 5.24–5.07 (3H, м, H-3-аллил и H-6), 4.65 (1H, дд, $J = 3.5, 6.6$ Гц, H-3), 3.75 (3H, с, OMe), 3.04 и 2.81 (1H и 1H, д и д, $J = 9.1$ Гц, H-7 и H-7а), 2.69–2.60 (2H, м, H-1-аллил).

Цис-71dВ: ^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.35–7.30 (1H, м, H-5-Ph), 7.24 (1H, ддд, $J = 1.0$, 2.0, 8.1 Гц, H-6-Ph), 7.20–7.17 (1H, м, H-4-Ph), 6.53–6.52 (1H, м, H-4), 6.43 (1H, дд, $J = 2.0$, 6.1 Гц, H-5), 5.81–5.72 (1H, м, H-2-аллил), 5.24–5.07 (3H, м, H-3-аллил и H-6), 4.58 (1H, дд, $J = 4.5$, 10.1 Гц, H-3), 3.81 (3H, с, OMe), 2.92 и 2.83 (1H и 1H, д и д, $J = 9.1$ Гц, H-7 и H-7a), 2.50–2.42 (2H, м, H-1-аллил).

^{13}C ЯМР (150.9 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 172.2, 172.0, 170.3, 138.5, 137.8, 136.3, 135.6, 134.9, 134.6, 133.6, 132.3, 131.3, 131.3, 130.2, 130.0, 126.8, 126.1, 125.7, 123.8, 121.5, 120.5, 120.3, 119.2, 90.9, 90.1, 81.1, 80.9, 60.3, 59.3, 52.3, 51.2, 51.1, 45.7, 45.5, 33.7, 32.6.

ИК (KBr): 1765, 1666 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{ClNO}_4$: 360.0924, найдено: 360.0938.



Метилловый эфир (3a*RS*,6*SR*,7*RS*)-3-аллил-1-оксо-2-(4-хлорфенил)-1,2,3,6,7,7a-гексагидро-3a,6-эпоксизоиндол-7-карбоновой кислоты (71e).

Белый порошок, 2.59 г, 0.0072 моль, выход 72%, соотношение *транс-71eA*:*цис-71eB* = 70:30, т. пл. 130.3–132.7 °С.

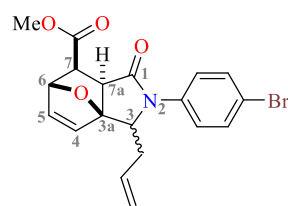
Транс-71eA: ^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.41–7.34 (2H, м, H-3,5-Ph), 7.23–7.21 (2H, м, H-2,6-Ph), 6.66 (1H, д, $J = 6.1$ Гц, H-4), 6.52 (1H, д, $J = 6.1$ Гц, H-5), 5.78–5.71 (1H, м, H-2-аллил), 5.21–5.19 (2H, м, H-3-аллил), 4.63 (1H, дд, $J = 4.5$, 10.6 Гц, H-3), 3.74 (3H, с, OMe), 3.03 и 2.82 (1H и 1H, д и д, $J = 9.1$ Гц, H-7 и H-7a), 2.47–2.41 (2H, м, H-1-аллил).

Цис-71eB: ^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.41–7.34 (2H, м, H-3,5-Ph), 7.23–7.21 (2H, м, H-2,6-Ph), 6.52 (1H, д, $J = 6.1$ Гц, H-4), 6.43 (1H, дд, $J = 1.5$, 6.1 Гц, H-5), 5.78–5.71 (1H, м, H-2-аллил), 5.24 (1H, д, $J = 1.5$ Гц, H-6), 5.12–5.06 (2H, м, H-3-аллил), 4.57 (1H, дд, $J = 4.5$, 10.6 Гц, H-3), 3.80 (3H, с, OMe), 2.92 и 2.79 (1H и 1H, д и д, $J = 9.1$ Гц, H-7 и H-7a), 2.64–2.61 (2H, м, H-1-аллил).

^{13}C ЯМР (150.9 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 136.3, 135.6, 135.1, 132.4, 132.1, 129.2, 126.8, 119.1, 90.1, 81.1, 59.3, 52.3, 51.1, 45.5, 32.7.

ИК (KBr): 1769, 1670 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{ClNO}_4$: 360.0924, найдено: 360.0938.



Метилловый эфир (3a*RS*,6*SR*,7*RS*)-3-аллил-1-оксо-2-(4-бромфенил)-1,2,3,6,7,7a-гексагидро-3a,6-эпоксизоиндол-7-карбоновой кислоты (71f).

Белый порошок, 2.82 г, 0.0070 моль, выход 70%, соотношение *транс-71fA*:*цис-71fB* = 72/28, т. пл. 132.4–134.3 °С.

Транс-71fA: ^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.51 (2H, д, $J = 8.6$ Гц, H-3,5-Ph), 7.36 (2H, д, $J = 8.6$ Гц, H-2,6-Ph), 6.66 (1H, д, $J = 6.1$ Гц, H-4), 6.52–6.51 (1H, м, H-5), 5.79–5.71 (1H, м, H-

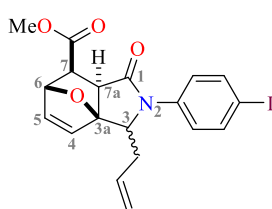
2-аллил), 5.19 (1H, д, $J = 1.5$ Гц, H-6), 5.15–5.06 (2H, м, H-2-аллил), 4.63 (1H, дд, $J = 3.5, 6.1$ Гц, H-3), 3.74 (3H, с, OMe), 3.02 и 2.79 (1H и 1H, д и д, $J = 9.1$ Гц, H-7 и H-7a), 2.66–2.58 (2H, м, H-1-аллил).

Цис-71fB: ^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.53 (2H, д, $J = 8.6$ Гц, H-3,5-Ph), 7.17 (2H, д, $J = 8.6$ Гц, H-2,6-Ph), 6.52–6.51 (1H, м, H-4), 6.43 (1H, дд, $J = 1.5, 6.1$ Гц, H-5), 5.79–5.71 (1H, м, H-2-аллил), 5.23 (1H, д, $J = 1.5$ Гц, H-6), 5.15–5.06 (2H, м, H-2-аллил), 4.57 (1H, дд, $J = 4.5, 10.6$ Гц, H-3), 3.80 (3H, с, OMe), 2.91 и 2.82 (1H и 1H, д и д, $J = 9.1$ Гц, H-7 и H-7a), 2.49–2.39 (2H, м, H-1-аллил).

^{13}C ЯМР (150.9 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 137.5, 136.4, 133.7, 132.3, 131.3, 125.2, 120.3, 119.1, 90.9, 80.9, 60.2, 52.3, 51.2, 45.7, 33.7.

ИК (KBr): 1771, 1674 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{BrNO}_4$: 404.0419, найдено: 404.0427.



Метилловый эфир (3aRS,6SR,7RS)-3-аллил-1-оксо-2-(4-йодфенил)-1,2,3,6,7,7a-гексагидро-3a,6-эпоксизоиндол-7-карбоновой кислоты (71g).

Белый порошок, 2.84 г, 0.0063 моль, выход 63%, соотношение *транс*-

71gA:цис-71gB = 59:41, т. пл. 133.5–135.0 $^{\circ}\text{C}$.

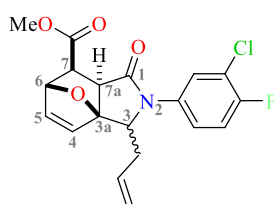
Транс-71gA: ^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.71–7.67 (2H, м, H-3,5-Ph), 7.22–7.20 (2H, м, H-2,6-Ph), 6.64 (1H, д, $J = 5.6$ Гц, H-4), 6.51–6.50 (1H, м, H-5), 5.78–5.71 (1H, м, H-2-аллил), 5.19–5.11 (2H, м, H-2-аллил), 5.18 (1H, д, $J = 1.8$ Гц, H-6), 4.62 (1H, дд, $J = 3.5, 6.1$ Гц, H-3), 3.73 (3H, с, OMe), 3.01 и 2.79 (1H и 1H, д и д, $J = 9.1$ Гц, H-7 и H-7a), 2.66–2.59 (1H, м, H-1-аллил), 2.47–2.39 (1H, м, H-1-аллил).

Цис-71gB: ^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.71–7.67 (2H, м, H-3,5-Ph), 7.04–7.02 (2H, м, H-2,6-Ph), 6.51–6.50 (1H, м, H-4), 6.42 (1H, дд, $J = 1.8, 6.1$ Гц, H-5), 5.19–5.11 (2H, м, H-2-аллил), 5.22 (1H, д, $J = 1.8$ Гц, H-6), 5.19–5.11 (2H, м, H-2-аллил), 4.56 (1H, дд, $J = 4.5, 10.1$ Гц), 3.79 (3H, с, OMe), 2.89 и 2.80 (1H и 1H, д и д, $J = 9.1$ Гц, H-7 и H-7a), 2.66–2.59 (1H, м, H-1-аллил), 2.47–2.39 (1H, м, H-1-аллил).

^{13}C ЯМР (150.9 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 172.2, 172.0, 170.2, 170.1, 138.2, 138.1, 137.5, 137.1, 136.4, 136.3, 135.6, 133.6, 132.4, 131.3, 127.3, 125.3, 120.3, 119.1, 91.1, 90.1, 90.0, 81.0, 80.9, 60.1, 59.1, 52.3, 51.2, 45.7, 45.5, 33.7, 32.6.

ИК (KBr): ν 1765, 1674 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{INO}_4$: 452.0281, найдено: 452.0295.



Метилловый эфир (3a*RS*,6*SR*,7*RS*)-3-аллил-2-(3-хлор-4-фторфенил)-1-оксо-1,2,3,6,7,7а-гексагидро-3а,6-эпоксизиндол-7-карбоновой кислоты (71h).

Белый порошок, 3.34 г, 0.0086 моль, выход 86%, соотношение *транс*-**71hA**:*цис*-**71hB** = 66:34, т. пл. 134.4–136.2 °С.

Транс-**71hA**: ^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.58 (1H, дд, $J = 3.0, 6.6$ Гц, H-2-Ph), 7.27 (1H, ддд, $J = 2.5, 4.0, 9.1$ Гц, H-6-Ph), 7.19–7.14 (1H, м, H-5-Ph), 6.66 (1H, д, $J = 6.1$ Гц, H-4), 6.53–6.51 (1H, м, H-5), 5.79–5.71 (1H, м, H-2-аллил), 5.21–5.17 (2H, м, H-3-аллил), 5.19 (1H, д, $J = 1.8$ Гц, H-6), 4.58 (1H, дд, $J = 3.5, 6.1$ Гц, H-3), 3.75 (3H, с, OMe), 3.02 и 2.81 (1H и 1H, д и д, $J = 9.1$ Гц, H-7 и H-7a), 2.67–2.62 (2H, м, H-1-аллил).

^{19}F ЯМР (564.73 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: –117.7.

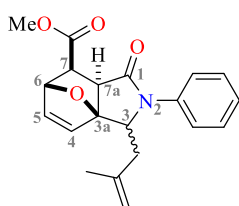
Цис-**71hB**: ^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.36 (1H, дд, $J = 2.0, 6.6$ Гц, H-2-Ph), 7.19–7.14 (2H, м, H-5,6-Ph), 6.53–6.51 (1H, м, H-4), 6.44 (1H, дд, $J = 1.8, 6.1$ Гц, H-5), 5.79–5.71 (1H, м, H-2-аллил), 5.24 (1H, д, $J = 1.8$ Гц, H-6), 5.13–5.07 (2H, м, H-3-аллил), 4.54 (1H, дд, $J = 4.5, 10.6$ Гц, H-3), 3.80 (3H, с, OMe), 2.91 и 2.82 (1H и 1H, д и д, $J = 9.1$ Гц, H-7 и H-7a), 2.50–2.45 (1H, м, H-1-аллил), 2.41–2.37 (1H, м, H-1-аллил).

^{19}F ЯМР (564.73 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: –117.1.

^{13}C ЯМР (150.9 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 172.1, 172.0, 170.5, 170.4, 156.8, 155.7, 155.3, 155.1, 137.5, 136.2, 135.7, 133.9, 133.6, 133.2, 132.2, 131.2, 128.0, 126.3, 125.7, 123.6, 121.6, 121.5, 121.4, 120.4, 119.3, 117.0, 166.8, 166.7, 90.9, 90.1, 81.1, 80.1, 60.7, 59.5, 52.3, 51.0, 45.7, 45.5, 33.9, 32.7.

ИК (KBr): 1766, 1675 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{FCINO}_4$: 378.0830, найдено: 378.0839.



Метилловый эфир (3a*RS*,6*RS*,7*RS*)-3-(2-металлил)-1-оксо-2-фенил-1,2,3,6,7,7а-гексагидро-3а,6-эпоксизиндол-7-карбоновой кислоты (72a).

Белый порошок, 1.78 г, 0.0053 моль, выход 53%, соотношение *транс*-**72aA**:*цис*-**72aB** = 55:45, т. пл. 135.8–136.9 °С.

Транс-**72aA**: ^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.46–7.35 (3H, м, H-Ar), 7.28–7.18 (2H, м, H-Ar), 6.63 (1H, д, $J = 5.6$ Гц, H-4), 6.45 (1H, дд, $J = 1.5, 5.6$ Гц, H-5), 5.18 (1H, д, $J = 1.5$ Гц, H-6), 4.92 и 4.85 (1H и 1H, уш.с и уш.с, H-3-аллил), 4.77–4.73 (1H, м, H-3), 3.74 (3H, с, OMe), 3.09 и 2.80 (1H и 1H, д и д, $J = 9.1$ Гц, H-7 и H-7a), 2.60 (1H, уш.д, $J = 15.6$ Гц, H-1-аллил), 2.49–2.39 (1H, м, H-1-аллил), 1.74 (3H, с, Me-2-аллил).

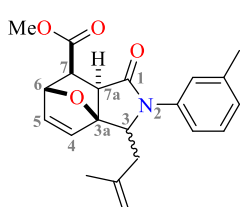
Цис-**72aB**: ^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.46–7.35 (3H, м, H-Ar), 7.28–7.18 (2H, м, H-Ar), 6.51 (1H, д, $J = 5.6$ Гц, H-4), 6.37 (1H, дд, $J = 1.5, 5.6$ Гц, H-5), 5.23 (1H, д, $J = 1.5$ Гц, H-6), 4.92 и 4.85 (1H и 1H, уш.с и уш.с, H-3-аллил), 4.77–4.73 (1H, м, H-3), 3.81 (3H, с, OMe), 2.93 и

2.80 (1H и 1H, δ , д и д, $J = 9.1$ Гц, H-7 и H-7a), 2.49–2.39 (1H, м, HА-1-аллил), 2.35 (1H, дд, HВ-1-аллил), 1.74 (3H, с, Ме-2-аллил).

^{13}C ЯМР (150.9 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 172.5, 172.3, 170.4, 170.0, 140.7, 140.3, 137.5, 136.7, 136.5, 136.4, 135.2, 134.2, 129.2, 129.1, 126.6, 129.1, 126.6, 126.0, 123.7, 114.3, 113.8, 91.2, 90.4, 81.0, 80.9, 59.1, 58.5, 52.3, 51.5, 50.6, 45.6, 37.9, 35.1, 23.3, 23.0.

ИК (KBr): 1769, 1670 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{NO}_4$: 340.1471, найдено: 340.1462.



Метилловый эфир (3aRS,6RS,7RS)-3-(2-металлил)-1-оксо-2-(3-толил)-1,2,3,6,7,7a-гексагидро-3a,6-эпоксизоиндол-7-карбоновой кислоты (72b).

Белый порошок, 2.58 г, 0.0073 моль, выход 73%, соотношение *транс*-72b : *цис*-72bB = 45:55, т. пл. 133.7–135.6 °C.

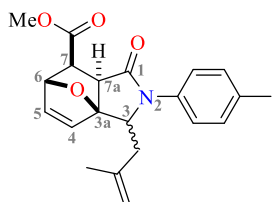
Транс-72bA: ^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.29–7.01 (4H, м, H-Ar), 6.64 (1H, д, $J = 6.1$ Гц, H-4), 6.45 (1H, дд, $J = 1.5, 6.1$ Гц, H-5), 5.18 (1H, д, $J = 1.5$ Гц, H-6), 4.92 (1H, уш.с, H-3-аллил), 3.75 (3H, с, OMe), 3.07 и 2.79 (1H и 1H, д и д, $J = 8.9$ Гц, H-7 и H-7a), 2.59 (1H, дд, $J = 11.1, 14.1$ Гц, HА-1-аллил), 2.41 (1H, дд, $J = 10.6, 16.2$ Гц, HВ-1-аллил), 2.34 (3H, с, Ме-Ar), 1.65 (3H, уш.с, H-2-аллил).

Цис-72bB: ^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.29–7.01 (4H, м, H-Ar), 6.50 (1H, д, $J = 6.1$ Гц, H-4), 6.38 (1H, дд, $J = 1.5, 6.1$ Гц, H-5), 5.23 (1H, д, $J = 1.5$ Гц, H-6), 4.84 (1H, уш.с, H-3-аллил), 4.73–4.69 (1H, м, H-3), 3.81 (3H, с, OMe), 2.92 и 2.80 (1H и 1H, д и д, $J = 8.9$ Гц, H-7 и H-7a), 2.48 (1H, дд, $J = 11.1, 14.1$ Гц, HА-1-аллил), 2.36 (3H, с, Ме-Ar), 2.33–2.30 (1H, дд, $J = 3.5, 14.1$ Гц, HВ-1-аллил), 1.74 (3H, с, H-2-аллил).

^{13}C ЯМР (150.9 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 172.5, 172.3, 170.4, 170.0, 140.8, 140.5, 139.2, 139.1, 137.3, 136.6, 136.5, 135.1, 134.5, 129.0, 128.9, 127.7, 127.1, 126.9, 124.9, 122.8, 121.1, 114.2, 113.7, 91.3, 90.4, 81.0, 80.9, 59.3, 58.7, 52.3, 51.5, 50.6, 45.6, 37.9, 35.1.

ИК (KBr): 1772, 1663 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_4$: 354.4180, найдено: 354.4193.



Метилловый эфир (3aRS,6RS,7RS)-3-(2-металлил)-1-оксо-2-(4-толил)-1,2,3,6,7,7a-гексагидро-3a,6-эпоксизоиндол-7-карбоновой кислоты (72c).

Белый порошок, 3.46 г, 0.0098 моль, выход 98%, соотношение *транс*-72cA : *цис*-72cB = 50:50, т. пл. 134.5–136.9 °C.

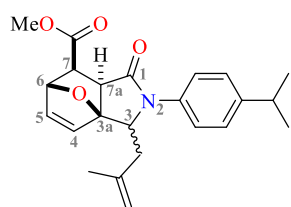
Транс-72cA: ^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.31 (2H, уш.д, $J = 8.1$ Гц, 2,6-Ph), 7.20–7.13 (2H, м, 3,5-Ph), 6.64 (1H, д, $J = 6.1$ Гц, H-4), 6.45 (1H, дд, $J = 1.5, 6.1$ Гц, H-5), 5.18 (1H, д, $J = 1.5$ Гц, H-6), 4.92 и 4.80 (1H и 1H, уш.с, H-3-металлил), 4.72–4.68 (1H, м, H-3), 3.74 (3H, с,

OMe), 3.07 и 2.79 (1H и 1H, д и д, $J = 9.1$ Гц, H-7 и H-7a), 2.59 (1H, уш.д, $J = 16.2$ Гц, H-1-металлил), 2.41 (1H, дд, $J = 10.6, 16.2$ Гц, H-1-металлил), 2.32 (3H, с, Me-4-C₆H₄), 1.74 (3H, уш.с, H-2-металлил).

Цис-72сВ: ¹H ЯМР (600.2 МГц, CDCl₃) δ , м.д.: 7.20–7.13 (4H, м, 2,3,5,6-Ph), 6.50 (1H, д, $J = 6.1$ Гц, H-4), 6.37 (1H, дд, $J = 1.5, 6.1$ Гц, H-5), 5.23 (1H, д, $J = 1.5$ Гц, H-6), 4.92 и 4.84 (1H и 1H, уш.с, H-3-металлил), 4.72–4.68 (1H, м, H-3), 3.80 (3H, с, OMe), 2.92 и 2.80 (1H и 1H, д и д, $J = 9.1$ Гц, H-7 и H-7a), 2.48 (1H, дд, $J = 11.0, 13.6$ Гц, H-1-металлил), 2.34 (3H, с, Me-4-C₆H₄), 2.31–2.30 (1H, м, H-1-аллил), 1.74 (3H, уш.с, H-2-металлил).

¹³C ЯМР (150.9 МГц, CDCl₃) δ , м.д.: 172.4, 170.4, 140.7, 140.4, 136.5, 136.4, 135.0, 129.8, 129.7, 125.7, 123.9, 114.1, 113.6, 90.3, 80.9, 80.8, 59.2, 58.5, 52.2, 51.4, 50.4, 45.5, 50.4, 45.5, 37.8, 35.0.
ИК (KBr): 1776, 1669 см⁻¹.

HRMS ESI-TOF [M+H]⁺ расч. для C₂₁H₂₄NO₄: 354.4180, найдено: 354.4189.



Метилловый эфир (3aRS,6RS,7RS)-2-(4-изопропилфенил)-3-(2-металлил)-1-оксо-1,2,3,6,7,7a-гексагидро-3a,6-эпоксизоиндол-7-карбоновой кислоты (72d).

Белый порошок, 3.13 г, 0.0082 моль, выход 82%, соотношение *транс-72dA:цис-72dB* = 87:13, т. пл. 132.2–134.0 °C.

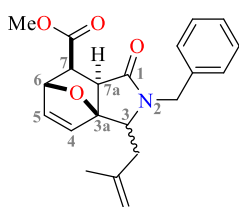
Транс-72dA: ¹H ЯМР (600.2 МГц, CDCl₃) δ , м.д.: 7.34 (2H, д, $J = 7.6$ Гц, H-2,6-Ph), 7.26–7.21 (2H, м, H-2,6-Ph), 6.63 (1H, дд, $J = 1.2, 5.5$ Гц, H-5), 6.44 (1H, уш.д, $J = 5.5$ Гц, H-4), 5.18 (1H, уш.с, H-6), 4.92 (1H, уш.с, H-3-аллил), 4.83 (1H, уш.с, H-3-аллил), 4.69 (1H, дд, $J = 3.0, 10.6$ Гц, H-3), 3.74 (3H, с, OMe), 3.07 и 2.80 (1H и 1H, д и д, $J = 9.1$ Гц, H-7 и H-7a), 2.93–2.86 (1H, м, CHMe₂), 2.61–2.58 (1H, м, HB-1-аллил), 2.40–2.34 (1H, м, HA-1-аллил), 1.74 (3H, уш.с, H-2-аллил), 1.22 (6H, д, $J = 7.1$ Гц, CHMe₂).

Цис-72dB: ¹H ЯМР (600.2 МГц, CDCl₃) δ , м.д.: 7.26–7.21 (2H, м, H-2,6-Ph), 7.17 (2H, д, $J = 7.6$ Гц, H-3,5-Ph), 6.50 (1H, дд, $J = 1.2, 5.5$ Гц, H-5), 6.37 (1H, уш.д, $J = 5.5$ Гц, H-4), 4.83 (1H, уш.с, H-3-аллил), 4.72 (1H, дд, $J = 3.5, 10.6$ Гц, H-3), 3.80 (3H, с, OMe), 2.93–2.86 (1H, м, CHMe₂), 2.80 (2H, дд, $J = 1.0, 9.1$ Гц, H-7 и H-7a), 2.45 (1H, дд, $J = 11.6, 9.1$ Гц, HB-1-аллил), 2.34 (1H, дд, $J = 3.0, 13.6$ Гц, HA-1-аллил), 1.74 (3H, уш.с, H-2-аллил), 1.24 (6H, д, $J = 7.1$ Гц, CHMe₂).

¹³C ЯМР (150.9 МГц, CDCl₃) δ , м.д.: 172.4, 172.2, 147.4, 146.8, 140.7, 140.4, 137.1, 136.4, 135.0, 134.5, 134.2, 133.6, 127.2, 127.1, 125.7, 123.9, 114.1, 113.5, 91.2, 90.3, 80.9, 59.3, 58.6, 56.7, 52.2, 51.4, 50.5, 49.8, 45.9, 45.5, 41.6, 37.7, 35.1, 33.8.

ИК (KBr): 1769, 1672 см⁻¹.

HRMS ESI-TOF [M+H]⁺ расч. для C₂₃H₂₈NO₄: 382.1940, найдено: 382.1953.



Метилловый эфир (3aRS,6RS,7RS)-2-бензил-3-(2-металлил)-1-оксо-1,2,3,6,7,7a-гексагидро-3a,6-эпоксизоиндол-7-карбоновой кислоты (72e).

Белый порошок, 2.02 г, 0.0057 моль, выход 57%, соотношение *транс*-72eA:*цис*-72eB = 42:58, т. пл. 135.3–136.0 °C.

Транс-72eA: ^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.34 (2H, т, $J = 7.5$ Гц, H-3,5-Ph), 7.28–7.23 (3H, м, H-2,4,6-Ph), 6.57 (1H, д, $J = 6.1$ Гц, H-4), 6.56 (1H, дд, $J = 6.1, 1.5$ Гц, H-5), 5.15 (1H, д, $J = 1.5$ Гц, H-6), 5.06 (1H, д, $J = 15.6$ Гц, N-CH A -Ph), 4.81 (1H, уш.с, H-3-металлил), 4.73 (1H, уш.с, H-3-металлил), 4.08 (1H, д, $J = 15.6$ Гц, N-CH B -Ph), 3.96 (1H, дд, $J = 5.5, 8.6$ Гц, H-3), 3.78 (3H, с, OMe), 2.94 и 2.79–2.75 (1H и 1H, д и д, $J = 9.1$ Гц, H-7 и H-7a), 2.52–2.45 (1H, м, H-1-металлил), 2.39 (1H, дд, $J = 8.6, 15.6$ Гц, H-1-металлил), 1.72 (3H, уш.с, H-2-металлил).

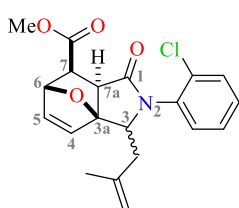
Цис-72eB: ^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.34 (2H, т, $J = 7.5$ Гц, H-3,5-Ph), 7.28–7.23 (3H, м, H-2,4,6-Ph), 6.36 (1H, д, $J = 6.1$ Гц, H-4), 6.33 (1H, дд, $J = 6.1, 1.5$ Гц, H-5), 5.20 (1H, д, $J = 1.5$ Гц, H-6), 4.97 (1H, д, $J = 15.6$ Гц, N-CH A -Ph), 4.73 (1H, уш.с, H-3-металлил), 4.15 (1H, д, $J = 15.6$ Гц, N-CH B -Ph), 4.06 (1H, дд, $J = 5.0, 9.6$ Гц, H-3), 3.81 (3H, с, OMe), 2.79–2.75 (2H, м, H-7 и H-7a), 2.52–2.45 (2H, м, H-1-металлил), 1.61 (3H, уш.с, H-2-металлил).

^{13}C ЯМР (150.9 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 172.4, 171.1, 140.9, 136.4, 135.8, 135.1, 134.4, 128.8, 128.7, 127.7, 127.6, 127.4, 114.6, 114.2, 92.1, 81.0, 80.9, 56.0, 52.2, 49.7, 45.3, 44.8, 44.2, 38.6, 34.9.

ИК (KBr): 1765, 1667 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_4$: 355.4180, найдено: 355.4173.

Метилловый эфир (3aRS,6RS,7RS)-2-(2-хлорфенил)-3-(2-металлил)-1-оксо-1,2,3,6,7,7a-гексагидро-3a,6-эпоксизоиндол-7-карбоновой кислоты (72f).



Белый порошок, 3.55 г, 0.0095 моль, выход 95%, соотношение *транс*-72fA:*цис*-72fB = 75:25, т. пл. 136.4–137.8 °C.

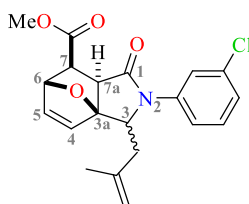
Транс-72fA: ^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.50–7.27 (4H, м, H-Ar), 6.52 (1H, д, $J = 6.1$ Гц, H-4), 6.40 (1H, дд, $J = 2.0, 5.1$ Гц, H-5), 5.24 (1H, д, $J = 2.0$ Гц, H-6), 4.91 (1H, дд, $J = 5.1, 11.1$ Гц, H-3), 4.84–4.74 и 4.67–4.65 (1H и 1H, м и м, H-3-аллил), 3.78 (3H, с, OMe), 3.00 и 2.82 (1H и 1H, д и д, $J = 9.1$ Гц, H-7 и H-7a), 2.52 (1H, дд, $J = 3.0, 13.3$ Гц, H A -1-аллил), 2.06 (1H, дд, $J = 4.0, 13.2$ Гц, H B -1-аллил), 1.71 (3H, с, H-2-аллил).

Цис-72fB: ^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.50–7.27 (4H, м, H-Ar), 6.63 (1H, д, $J = 6.1$ Гц, H-4), 6.45 (1H, дд, $J = 2.0, 5.1$ Гц, H-5), 5.22 (1H, д, $J = 2.0$ Гц, H-6), 4.84–4.74 и 4.67–4.65 (1H и 1H, м и м, H-3-аллил), 4.62 (1H, дд, $J = 6.1, 9.1$ Гц, H-3), 3.73 (3H, с, OMe), 3.06 и 2.82 (1H и 1H, д и д, $J = 9.1$ Гц, H-7 и H-7a), 2.66 (1H, дд, $J = 10.1, 13.1$ Гц, H A -1-аллил), 2.48 (1H, дд, $J = 10.1, 13.1$ Гц, H B -1-аллил), 1.71 (3H, с, H-2-аллил).

^{13}C ЯМР (150.9 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 172.5, 171.2, 140.4, 139.8, 136.2, 136.0, 135.3, 134.6, 133.9, 132.6, 132.3, 130.6, 130.1, 129.5, 127.9, 92.1, 91.1, 81.0, 80.9, 60.1, 57.9, 52.3, 50.9, 49.4, 45.7, 45.5, 38.23, 35.8, 34.74, 23.0, 22.6.

ИК (KBr): 1763, 1670 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{ClNO}_4$: 375.1081, найдено: 375.1092.



Метилловый эфир (3a*RS*,6*RS*,7*RS*)-2-(3-хлорфенил)-3-(2-металлил)-1-оксо-1,2,3,6,7,7а-гексагидро-3а,6-эпоксизоиндол-7-карбоновой кислоты (72g).

Белый порошок, 2.92 г, 0.0078 моль, выход 78%, соотношение *транс*-72gA:*цис*-72gB = 83:17, т. пл. 138.3–139.7 °C.

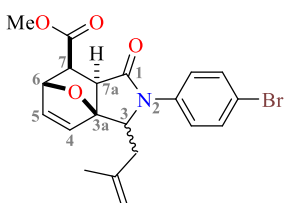
Транс-72gA: ^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.57 (1H, уш.с, H-6-Ph), 7.34–7.16 (4H, м, H-Ar), 6.63 (1H, д, $J = 5.6$ Гц, H-4), 6.47 (1H, дд, $J = 0.9, 5.6$ Гц, H-5), 5.18 (1H, уш.с, H-6), 4.94 (1H, с, HА-3-аллил), 4.81–4.72 (2H, м, HВ-3-аллил и H-3), 3.75 (3H, с, OMe), 3.08 и 2.81 (1H и 1H, д и д, $J = 9.1$ Гц, H-7 и H-7а), 2.58 (1H, дд, $J = 1.6, 16.2$ Гц, HА-1-аллил), 2.42 (1H, дд, $J = 10.1, 16.2$ Гц, HВ-1-аллил), 1.76 (3H, с, H-2-аллил).

Цис-72gB: ^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.34–7.16 (4H, м, H-Ar), 6.50 (1H, д, $J = 5.6$ Гц, H-4), 6.39 (1H, дд, $J = 0.9, 5.6$ Гц, H-5), 5.22 (1H, уш.с, H-6), 4.86 (1H, с, HА-3-аллил), 4.81–4.72 (2H, м, HВ-3-аллил и H-3), 3.81 (3H, с, OMe), 2.91 и 2.81 (1H и 1H, д и д, $J = 9.1$ Гц, H-7 и H-7а), 2.49 (1H, дд, $J = 11.0, 13.9$ Гц, HА-1-аллил), 2.35 (1H, дд, $J = 3.0, 13.9$ Гц, HВ-1-аллил), 1.76 (3H, с, H-2-аллил).

^{13}C ЯМР (150.9 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 172.3, 170.4, 170.1, 140.3, 140.1, 137.9, 136.6, 136.2, 135.2, 134.5, 134.5, 134.2, 130.1, 129.9, 126.7, 125.9, 125.7, 123.7, 123.6, 123.7, 123.6, 121.0, 114.4, 114.0, 91.0, 90.2, 81.0, 58.9, 58.3, 52.3, 51.3, 50.5, 45.6, 37.8, 34.9, 23.2, 23.0.

ИК (KBr): 1775, 1668 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{ClNO}_4$: 375.1081, найдено: 375.1075.



Метилловый эфир (3a*RS*,6*RS*,7*RS*)-2-(4-бромфенил)-3-(2-металлил)-1-оксо-1,2,3,6,7,7а-гексагидро-3а,6-эпоксизоиндол-7-карбоновой кислоты (72h).

Белый порошок, 2.35 г, 0.0056 моль, выход 56%, соотношение *транс*-72hA:*цис*-72hB = 57:43, т. пл. 135.0–136.3 °C.

Транс-72hA: ^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.47 (2H, д, $J \sim 9.1$ Гц, 3,5-Ph), 7.37 (2H, д, $J \sim 9.1$ Гц, 2,6-Ph), 6.62 (1H, д, $J = 6.1$ Гц, H-4), 6.47 (1H, дд, $J = 1.6, 6.1$ Гц, H-5), 5.18 (1H, д, $J = 6.1$ Гц, H-6), 4.94 (1H, уш.с, H-3-металлил), 4.75–4.70 (1H, м, H-3), 3.75 (3H, с, OMe), 3.07 и 2.81 (1H и 1H, д и д, $J = 9.1$ Гц, H-7 и H-7а), 2.57 и 2.48–2.40 (2H, дд и м, $J = 3.0, 16.1$ Гц, H-1-металлил), 1.75 (3H, уш.с, H-2-металлил).

Цис-72hB: ^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.53–7.49 (2H, м, 3,5-Ph), 7.18 (2H, д, $J = 9.1$ Гц, 2,6-Ph), 6.50 (1H, д, $J = 6.1$ Гц, Н-4), 6.39 (1H, дд, $J = 1.6, 6.1$ Гц, Н-5), 5.22 (1H, д, $J = 6.1$ Гц, Н-6), 4.86 (1H, уш.с, Н-3-металлил), 4.75–4.70 (1H, м, Н-3), 3.80 (3H, с, ОМе), 2.91 и 2.81 (1H и 1H, д и д, $J = 9.1$ Гц, Н-7 и Н-7а), 2.48–2.40 и 2.34 (1H, м и дд, $J = 3.5, 14.1$ Гц, Н-1-металлил), 1.75 (3H, уш.с, Н-2-металлил).

^{13}C ЯМР (150.9 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 172.4, 172.2, 170.5, 170.1, 140.4, 140.1, 136.3, 135.8, 135.3, 134.3, 132.3, 132.2, 127.2, 125.0, 120.1, 119.1, 114.5, 114.0, 94.1, 90.3, 81.1, 81.0, 59.0, 58.3, 52.4, 51.4, 50.6, 45.7, 37.9, 34.9.

ИК (KBr): 1769, 1673 cm^{-1} .

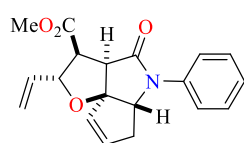
HRMS ESI-TOF $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{BrNO}_4$: 420.2870, найдено: 420.2884.

17. Методика разделения изомеров метиловых эфиров 3а,6-эпоксиизоиндол-7-карбоновых кислот 71a, 71e, 71f и 72h.

Смесь изомеров **71a**, **71e**, **71f** и **72h** (3 ммоль) перемешивалась в метаноле (50 мл) при 45 °С в течение 30 мин. Далее не растворившийся остаток (*цис*-изомер, **71aA**, **71eA**, **71fA** и **72hA**) был отделен фильтрацией. *Транс*-изомеры (**71aB**, **71eB**, **71fB** и **72hB**) кристаллизовались из маточных растворов при охлаждении до 4 °С. Для наилучшего разделения изомеров описанная процедура проводилась повторно.

18. Общая методика синтеза метиловых эфиров цикlopента[*b*]фуоро[2,3-*c*]пиррол-3-карбоновых кислот (73).

Катализатор **30e** (3.3 мг, 0.005 ммоль, 0.5 мол.%) прибавлялся к растворам сложных эфиров **71a–h** (1 ммоль) в хлороформе (25 мл) в токе аргона. Реакционная смесь кипятилась в колбе Шленка с обратным холодильником в течение 30 мин в атмосфере аргона. Протекание реакции контролировалось методом ТСХ (этилацетат/гексан = 1:3). После удаления растворителя при пониженном давлении целевые трициклы **73a–h** были выделены с помощью флеш-хроматографии на силикагеле (элюент этилацетат:гексан = 12:88).



Метиловый эфир (2RS,3SR,3aRS,5aRS,8aSR)-4-оксо-5-фенил-2-винил-3,3a,4,5,5a,6-гексагидро-2H-циклопента[*b*]фуоро[2,3-*c*]пиррол-3-карбоновой кислоты (73a).

В качестве исходного использовалась смесь изомеров **71aA/71aB** = 79/21.

Белый порошок, 0,22 г, 0.68 ммоль, выход 68%, т. пл. 120.5–122.3 °С.

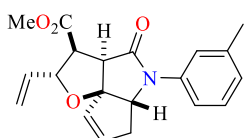
^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.54–7.53 (2H, м, Н-2,6-Ph), 7.40–7.37 (2H, м, Н-3,5-Ph), 7.21–7.18 (1H, м, Н-4-Ph), 5.98 (1H, дт, $J = 2.5, 6.0$ Гц, Н-8), 5.90 (1H, ддд, $J = 6.6, 10.6, 17.1$ Гц, Н-1-винил), 5.79 (1H, дт, $J = 2.5, 5.6$ Гц, Н-7), 5.46 (1H, дт, $J = 1.0, 17.1$ Гц, Н-2-*транс*-винил), 5.28 (1H, дт, $J = 1.0, 10.6$ Гц, Н-2-*цис*-винил), 4.72 (1H, уш.дд, $J = 6.6, 10.3$ Гц, Н-2), 4.68 (1H,

дд, $J = 2.5, 7.1$ Гц, H-5a), 3.73 (3H, с, OMe), 3.44 (1H, д, $J = 10.3$ Гц, H-3a), 3.19 (1H, т, $J = 10.3$ Гц, H-3), 2.97 (1H, ддт, $J = 2.5, 7.1, 17.7$ Гц, H-6A), 2.31 (1H, дкв, $J = 2.5, 17.7$ Гц, H-6B).

^{13}C ЯМР (150.9 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 170.1, 170.0, 137.7, 134.6, 130.5, 129.1, 125.6, 122.2, 118.9, 95.9, 81.1, 67.4, 54.5, 53.2, 52.2, 38.4, 29.7.

ИК (KBr): 1762, 1663 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_4$: 327.1314, найдено: 327.1332.



Метилловый эфир (2RS,3SR,3aRS,5aRS,8aSR)-4-оксо-5-(3-толил)-2-винил-3,3a,4,5,5a,6-гексагидро-2H-циклопента[b]фуоро[2,3-с]пиррол-3-карбоновой кислоты (73b).

В качестве исходного использовалась смесь изомеров **71bA/71bB** = 69/31.

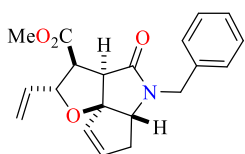
Белый порошок, 0.19 г, 0.57 ммоль, выход 57%, т. пл. 125.8–127.0 °C.

^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.37 (1H, уш.с, H-2-Ph), 7.27–7.26 (2H, м, H-2,6-Ph), 7.02–7.01 (1H, м, H-5-Ph), 5.97 (1H, м, H-7), 5.90 (1H, ддд, $J = 6.6, 10.6, 17.1$ Гц, H-1-винил), 5.45 (1H, д, $J = 17.1$ Гц, H-2-транс-винил), 5.27 (1H, д, $J = 10.5$ Гц, H-2-цис-винил), 4.72 (1H, дд, $J = 6.6, 10.5$ Гц, H-2), 4.67 (1H, дд, $J = 2.5, 7.1$ Гц, H-5a), 3.73 (3H, с, OMe), 3.42 (1H, д, $J = 10.5$ Гц, H-3a), 3.18 (1H, т, $J = 10.5$ Гц, H-3), 2.94–2.89 (1H, м, H-6A), 2.36 (3H, с, Me-3-Ph), 2.30–2.26 (1H, м, H-6B).

^{13}C ЯМР (150.9 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 170.1, 170.0, 139.1, 137.6, 134.7, 134.6, 130.6, 129.0, 126.7, 123.4, 119.6, 118.9, 96.0, 81.2, 67.6, 54.5, 53.2, 52.3, 38.4, 29.5.

ИК (KBr): 1768, 1670 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_4$: 341.1471, найдено: 341.1487.



Метилловый эфир (2RS,3SR,3aRS,5aRS,8aSR)-4-оксо-5-бензил-2-винил-3,3a,4,5,5a,6-гексагидро-2H-циклопента[b]фуоро[2,3-с]пиррол-3-карбоновой кислоты (73c).

В качестве исходного использовалась смесь изомеров **71cA/71cB** = 85/15.

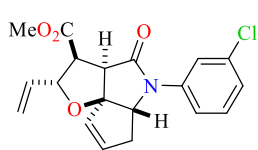
Белый порошок, 0.22 г, 0.65 ммоль, выход 65%, т. пл. 121.6–123.4 °C.

^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.38 (2H, уш.т, H-3,5-Ph), 7.34–7.30 (3H, м, H-2,4,6-Ph), 5.92–5.91 (1H, м, H-7), 5.83 (1H, ддд, $J = 6.9, 10.3, 17.2$ Гц, H-1-винил), 5.71–5.70 (1H, м, H-8), 5.38 (1H, дд, $J = 1.0, 17.2$ Гц, H-2-транс-винил), 5.23 (1H, дд, $J = 1.0, 10.3$ Гц, H-2-цис-винил), 5.15 (1H, д, $J = 14.6$ Гц, $\text{NCH}_2\text{A-Ph}$), 4.46 (1H, дд, $J = 6.9, 10.5$ Гц, H-2), 3.90 (1H, д, $J = 14.6$ Гц, $\text{NCH}_2\text{B-Ph}$), 3.83 (1H, дд, $J = 2.6, 7.6$ Гц, H-5a), 3.81 (3H, с, OMe), 3.28 (1H, д, $J = 10.5$ Гц, H-3a), 3.12 (1H, т, $J = 10.5$ Гц, H-3), 2.68 (1H, ддт, $J = 1.0, 7.6, 17.7$ Гц, H-6A), 2.31 (1H, дкв, $J = 2.6, 17.7$ Гц, H-6B).

^{13}C ЯМР (150.9 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 170.7, 170.1, 135.6, 134.5, 134.2, 130.5, 128.9, 128.4, 127.9, 118.7, 96.6, 80.9, 65.1, 53.8, 53.1, 52.2, 45.5, 36.5.

ИК (KBr): 1765, 1667 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[M+H]^+$ расч. для $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_4$: 341.1471, найдено: 341.1458.



Метилловый эфир (2*RS*,3*SR*,3*aRS*,5*aRS*,8*aSR*)-4-оксо-5-(3-хлорфенил)-2-винил-3,3*a*,4,5,5*a*,6-гексагидро-2*H*-циклопента[*b*]фуоро[2,3-*c*]пиррол-3-карбоновой кислоты (73d).

В качестве исходного использовалась смесь изомеров **71dA/71dB** = 70/30.

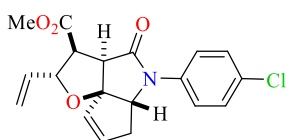
Белый порошок, 0.21 г, 0.57 ммоль, выход 57%, т. пл. 123.4–126.7 °C.

^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.65 (1H, т, $J = 2.0$ Гц, H-2-Ph), 7.43–7.42 и 7.18–7.16 (1H и 1H, м и м, H-4,6-Ph), 7.32 (1H, т, $J = 8.1$ Гц, H-5-Ph), 5.98–5.97 (1H, м, H-7), 5.89 (1H, дт, $J = 6.6, 10.6, 17.2$ Гц, H-1-винил), 5.78–5.77 (1H, м, H-8), 5.45 (1H, дт, $J = 1.0, 17.6$ Гц, H-2-*транс*-винил), 5.28 (1H, дт, $J = 1.5, 10.1$ Гц, H-2-*цис*-винил), 4.70 (1H, уш.дд, $J = 6.6, 10.1$ Гц, H-2), 4.65 (1H, дд, $J = 2.5, 7.6$ Гц, H-5*a*), 3.73 (3H, с, OMe), 3.43 (1H, д, $J = 10.6$ Гц, H-3*a*), 3.20 (1H, т, $J = 10.1$ Гц, H-3), 3.01 (1H, ддт, $J = 2.5, 7.6, 17.7$ Гц, H-6*A*), 2.28 (1H, дкв, $J = 2.5, 18.2$ Гц, H-6*B*).

^{13}C ЯМР (150.9 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 170.4, 169.9, 138.9, 135.6, 134.8, 134.4, 130.5, 130.0, 125.6, 122.1, 119.8, 95.8, 81.2, 67.2, 54.4, 53.1, 52.3, 38.4.

ИК (KBr): 1772, 1659 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[M+H]^+$ расч. для $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{ClNO}_4$: 361.0924, найдено: 361.0942.



Метилловый эфир (2*RS*,3*SR*,3*aRS*,5*aRS*,8*aSR*)-4-оксо-5-(4-хлорфенил)-2-винил-3,3*a*,4,5,5*a*,6-гексагидро-2*H*-циклопента[*b*]фуоро[2,3-*c*]пиррол-3-карбоновой кислоты (73e).

В качестве исходного использовалась смесь изомеров **71eA/71eB** = 70/30.

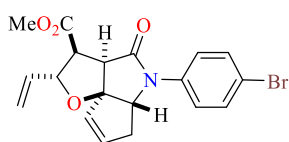
Белый порошок, 0.26 г, 0.73 ммоль, выход 73%, т. пл. 124.7–127.1 °C.

^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.52–7.50 (2H, м, H-3,5-Ph), 7.36–7.34 (2H, м, H-2,6-Ph), 5.98 (уш.дт, $J = 2.3, 5.6$ Гц, H-8), 5.89 (1H, ддд, $J = 6.4, 10.1, 17.4$ Гц, H-1-винил), 5.79 (1H, уш.дт, $J = 2.3, 5.6$ Гц, H-7), 5.45 (1H, дт, $J = 1.5, 17.4$ Гц, H-2-*транс*-винил), 5.27 (1H, дт, $J = 1.5, 10.1$ Гц, H-2-*цис*-винил), 4.70 (1H, уш.дд, $J = 6.4, 10.1$ Гц, H-2), 4.64 (1H, дд, $J = 2.3, 7.1$ Гц, H-5*a*), 3.72 (3H, с, OMe), 3.43 (1H, д, $J = 10.6$ Гц, H-3*a*), 3.20 (1H, т, $J = 10.6$ Гц, H-3), 2.98 (1H, ддт, $J = 2.3, 7.1, 17.9$ Гц, H-6*A*), 2.28 (1H, дкв, $J = 2.3, 17.9$ Гц, H-6*B*).

^{13}C ЯМР (150.9 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 170.3, 169.9, 136.2, 134.5, 130.8, 130.5, 129.2, 123.2, 118.9, 95.9, 81.2, 67.2, 54.4, 53.2, 52.3, 38.3, 30.3.

ИК (KBr): 1763, 1670 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[M+H]^+$ расч. для $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{ClNO}_4$: 361.0924, найдено: 361.0937.



Метилловый эфир (2*RS*,3*SR*,3*aRS*,5*aRS*,8*aSR*)-4-оксо-5-(4-бромфенил)-2-винил-3,3*a*,4,5,5*a*,6-гексагидро-2*H*-циклопента[*b*]фуоро[2,3-*c*]пиррол-3-карбоновой кислоты (73f).

В качестве исходного использовалась смесь изомеров **71fA/71fB** = 72/28.

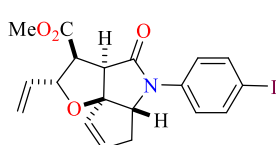
Белый порошок, 0.25 г, 0.63 ммоль, выход 63%, т. пл. 127.2–128.8 °С.

¹H ЯМР (600.2 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 7.43–7.37 (4H, м, H-Ar), 5.90–5.89 (1H, м, H-7), 5.81 (1H, ддд, *J* = 6.6, 10.6, 17.2 Гц, H-1-винил), 5.71–5.69 (1H, м, H-8), 5.37 (1H, дт, *J* = 1.3, 17.2 Гц, H-2-*транс*-винил), 5.20 (1H, дт, *J* = 1.3, 10.6 Гц, H-2-*цис*-винил), 4.62 (1H, дд, *J* = 6.6, 10.6 Гц, H-2), 4.56 (1H, дд, *J* = 2.5, 7.1 Гц, H-5*a*), 3.65 (3H, с, OMe), 3.55 (1H, д, *J* = 10.6 Гц, H-3*a*), 3.12 (1H, т, *J* = 10.6 Гц, H-3), 2.91 (1H, ддт, *J* = 2.4, 7.1, 17.7 Гц, H-6*A*), 2.20 (1H, дкв, *J* = 2.5, 17.7 Гц, H-6*B*).

¹³C ЯМР (150.9 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 170.3, 170.0, 136.8, 134.5, 132.2, 130.6, 123.5, 119.0, 118.8, 95.9, 81.3, 77.3, 77.1, 76.9, 67.2, 54.5, 53.2, 52.4, 29.8.

ИК (KBr): 1765, 1667 см⁻¹.

HRMS ESI-TOF [M+H]⁺ расч. для C₁₉H₂₀BrNO₄: 405.0419, найдено: 405.0430.



Метилловый эфир (2*RS*,3*SR*,3*aRS*,5*aRS*,8*aSR*)-4-оксо-5-(4-йодфенил)-2-винил-3,3*a*,4,5,5*a*,6-гексагидро-2*H*-циклопента[*b*]фуоро[2,3-*c*]пиррол-3-карбоновой кислоты (73g).

В качестве исходного использовалась смесь изомеров **71gA/71gB** = 59/41.

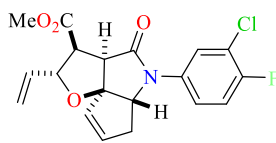
Белый порошок, 0.22 г, 0.48 ммоль, выход 48%, т. пл. 121.3–124.0 °С.

¹H ЯМР (600.2 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 7.70–7.68 (2H, м, H-3,5-Ph), 7.35–7.33 (2H, м, H-2,6-Ph), 5.98–5.96 (1H, м, H-7), 5.89 (1H, дт, *J* = 2.3, 5.5 Гц, H-1-винил), 5.78–5.77 (1H, м, H-8), 5.44 (1H, дт, *J* = 1.2, 16.8 Гц, H-2-*транс*-винил), 5.27 (1H, дт, *J* = 1.2, 10.1 Гц, H-2-*цис*-винил), 4.69 (1H, дд, *J* = 6.1, 10.1 Гц, H-2), 4.63 (1H, дд, *J* = 2.2, 7.6 Гц, H-5*a*), 3.72 (3H, с, OMe), 3.42 (1H, д, *J* = 10.1 Гц, H-3*a*), 3.19 (1H, т, *J* = 10.1 Гц, H-3), 2.99 (1H, ддт, *J* = 2.2, 7.6, 18.2 Гц, H-6*A*), 2.27 (1H, дкв, *J* = 2.2, 18.2 Гц, H-6*B*).

¹³C ЯМР (150.9 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 170.3, 169.9, 138.1, 137.4, 130.5, 123.6, 119.0, 95.8, 89.5, 81.2, 67.1, 54.4, 53.2, 52.3, 29.7.

ИК (KBr): 1772, 1668 см⁻¹.

HRMS ESI-TOF [M+H]⁺ расч. для C₁₉H₂₀INO₄: 453.0281, найдено: 453.0272.



Метилловый эфир (2*RS*,3*SR*,3*aRS*,5*aRS*,8*aSR*)-4-оксо-5-(3-хлор-4-фторфенил)-2-винил-3,3*a*,4,5,5*a*,6-гексагидро-2*H*-циклопента[*b*]фуоро[2,3-*c*]пиррол-3-карбоновой кислоты (73h).

В качестве исходного использовалась смесь изомеров **71hA/71hB** = 66/34.

Белый порошок, 0.20 г, 0.54 ммоль, выход 54%, т. пл. 122.4–123.9 °С.

^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.70 (1H, дд, $J = 3.0, 6.6$ Гц, H-6-Ph), 7.71–7.38 (1H, м, H-2-Ph), 7.17 (1H, т, $J = 9.1$ Гц, H-3-Ph), 5.98–5.97 (1H, м, H-7), 5.88 (1H, дт, $J = 6.6, 10.5, 17.1$ Гц, H-1-винил), 5.78–5.77 (1H, м, H-8), 5.45 (1H, дд, $J = 1.0, 17.2$ Гц, H-2-транс-винил), 5.28 (1H, дд, $J = 1.0, 10.6$ Гц, H-2-цис-винил), 4.70 (1H, уш.дд, $J = 6.6, 10.1$ Гц, H-2), 4.61 (1H, дд, $J = 2.5, 7.6$ Гц, H-5a), 3.73 (3H, с, OMe), 3.42 (1H, д, $J = 10.1$ Гц, H-3a), 3.21 (1H, т, $J = 10.6$ Гц, H-3), 2.99 (1H, ддт, $J = 2.5, 7.6, 18.2$ Гц, H-6A), 2.27 (1H, дкв, $J = 3.0, 7.6$ Гц, H-6B).

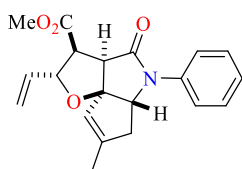
^{13}C ЯМР (150.9 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 170.3, 169.9, 156.4, 154.8, 134.4, 130.5, 124.5, 121.8, 119.0, 116.8, 95.9, 81.4, 67.3, 54.2, 53.1, 52.3, 38.2, 30.3.

ИК (KBr): 1772, 1654 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{FCINO}_4$: 379.0830, найдено: 379.0842.

19. Общая методика синтеза метиловых эфиров 7-метилциклопента[b]фуоро[2,3-с]пиррол-3-карбоновых кислот (74).

Катализатор **29a** (3.1 мг, 0.005 ммоль, 0.5 мол.%) прибавлялся к растворам сложных эфиров **72a–h** (1 ммоль) в дихлорметане (25 мл) в токе аргона. Реакционная смесь перемешивалась при 120 °С в течение 10 мин в микроволновом реакторе (мощность излучения 200 Вт). После удаления растворителя при пониженном давлении целевые трициклы **74a–h** очищались при помощи флеш-хроматографии на силикагеле (элюент этилацетат:гексан = 12:88).



Метилловый эфир (2*RS*,3*SR*,3*aRS*,5*aRS*,8*aSR*)-7-метил-4-оксо-5-фенил-2-винил-3,3*a*,4,5,5*a*,6-гексагидро-2*H*-циклопента[b]фуоро[2,3-с]пиррол-3-карбоновая кислота (74a).

В качестве исходного использовалась смесь изомеров **72aA/72aB** = 55/45.

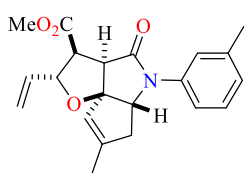
Белый порошок, 0.17 г, 0.5 ммоль, выход 50%, т. пл. 125.5–127.3 °С.

^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.54–7.53 (2H, м, H-2,6-Ar), 7.39–7.35 (2H, м, H-3,5-Ar), 7.20–7.18 (1H, м, H-4-Ar), 5.88 (1H, ддд, $J = 6.6, 10.6, 17.2$ Гц, H-1-винил), 5.43–5.41 (2H, м, H-8 и H-2-транс-винил), 5.26 (1H, дд, $J = 1.0, 10.6$ Гц, H-2-цис-винил), 4.68–4.65 (2H, м, H-2 и H-5a), 3.72 (3H, с, OMe), 3.40 (1H, д, $J = 10.6$ Гц, H-3a), 3.17 (1H, т, $J = 10.6$ Гц, H-3), 2.88 (1H, уш.дд, $J = 7.6, 17.7$ Гц, H-6A), 2.18 (1H, уш.д, $J = 17.7$ Гц, H-6B), 1.76 (3H, с, Me-7).

^{13}C ЯМР (150.9 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: δ , м.д.: 170.4, 170.1, 145.4, 137.7, 134.6, 129.1, 125.5, 124.7, 124.0, 122.1, 118.7, 96.0, 80.7, 68.1, 54.5, 53.3, 52.2, 42.3, 29.7.

ИК (KBr): 1769, 1665 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_4$: 341.1471, найдено: 341.1461.



Метилловый эфир (2*RS*,3*SR*,3*aRS*,5*aRS*,8*aSR*)-7-метил-4-оксо-5-(3-толил)-2-винил-3,3*a*,4,5,5*a*,6-гексагидро-2*H*-циклопента[*b*]фуру[2,3-*c*]пиррол-3-карбоновая кислота (74b).

В качестве исходного использовалась смесь изомеров **72bA/72bB** = 45/55.

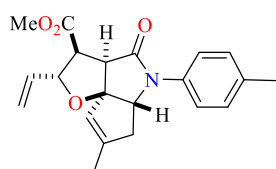
Белый порошок, 0.13 г, 0.38 ммоль, выход 38%, т. пл. 126.3–128.4 °С.

¹H ЯМР (600.2 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 7.37 (1H, с, H-2-Ph), 7.28–7.24 (2H, м, H-Ph), 7.01 (1H, м, H-Ph), 5.89 (1H, ддд, *J* = 6.1, 10.1, 16.7 Гц, H-1-винил), 5.44–5.41 (2H, м, H-8 и H-2-*транс*-Винил), 5.26 (1H, дд, *J* = 1.0, 10.6 Гц, H-2-*цис*-винил), 4.68–4.65 (2H, м, H-2 и H-5*a*), 3.72 (3H, с, OMe), 3.39 (1H, д, *J* = 10.6 Гц, H-6*A*), 3.16 (1H, т, *J* = 10.6 Гц, H-3), 2.86 (1H, уш.дд, *J* = 7.1, 17.7 Гц, H-6*B*), 2.36 (3H, с, Me-Ph), 1.76 (3H, с, Me-7).

¹³C ЯМР (150.9 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 170.4, 145.6, 139.0, 137.6, 134.8, 129.0, 126.6, 124.7, 123.2, 119.5, 118.7, 96.1, 80.8, 68.3, 54.6, 53.3, 52.3, 42.3, 21.7, 16.8.

ИК (KBr): 1767, 1670 см⁻¹.

HRMS ESI-TOF [M+H]⁺ расч. для C₂₁H₂₅NO₄: 355.4180, найдено: 355.4187.



Метилловый эфир (2*RS*,3*SR*,3*aRS*,5*aRS*,8*aSR*)-7-метил-4-оксо-5-(4-толил)-2-винил-3,3*a*,4,5,5*a*,6-гексагидро-2*H*-циклопента[*b*]фуру[2,3-*c*]пиррол-3-карбоновая кислота (74c).

В качестве исходного использовалась смесь изомеров **72cA/72cB** = 50/50.

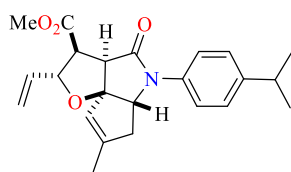
Белый порошок, 0.16 г, 0.44 ммоль, выход 44%, т. пл. 123.6–125.7 °С.

¹H ЯМР (600.2 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 7.41 (2H, д, *J* = 9.1 Гц, H-3,5-Ph), 7.19 (2H, д, *J* = 8.1 Гц, H-2,6-Ph), 5.89 (1H, ддд, *J* = 6.1, 10.1, 17.2 Гц, H-1-винил), 5.43–5.40 (2H, м, H-8 и H-2-*транс*-Винил), 5.25 (1H, дд, *J* = 3.0, 10.1 Гц, H-2-*цис*-винил), 4.68 (2H, м, H-2 и H-5*a*), 3.71 (3H, с, OMe), 3.38 (1H, д, *J* = 11.1 Гц, H-3*a*), 3.15 (1H, т, *J* = 10.1 Гц, H-3), 2.85 (1H, уш.дд, *J* = 7.1, 18.2 Гц, H-6*A*), 2.33 (3H, с, Me-Ph), 2.15 (1H, д, *J* = 17.2 Гц, H-6*B*).

¹³C ЯМР (150.9 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 170.2, 170.1, 145.5, 136.0, 135.4, 134.7, 129.6, 125.9, 124.7, 122.3, 118.6, 117.6, 115.9, 114.0, 96.1, 80.7, 80.6, 68.2, 65.6, 55.3, 54.5, 53.3, 52.2, 50.1, 35.4, 29.7, 20.9, 16.7.

ИК (KBr): 1768, 1673 см⁻¹.

HRMS ESI-TOF [M+H]⁺ расч. для C₂₁H₂₅NO₄: 355.4180, найдено: 355.4193.



Метилловый эфир (2*RS*,3*SR*,3*aRS*,5*aRS*,8*aSR*)-7-метил-4-оксо-5-(4-изопропилфенил)-2-винил-3,3*a*,4,5,5*a*,6-гексагидро-2*H*-циклопента[*b*]фуру[2,3-*c*]пиррол-3-карбоновая кислота (74d).

В качестве исходного использовалась смесь изомеров **72dA/72dB** = 87/13.

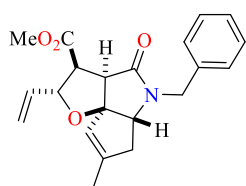
Белый порошок, 0.24 г, 0.62 ммоль, выход 62%, т. пл. 124.5–126.2 °С.

^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.44 (2H, дд, $J = 2.0, 6.6$ Гц, Н-2,6-Ph), 7.24 (2H, $J = 1.5, 6.6$ Гц, Н-3,5-Ph), 5.86 (1H, ддд, $J = 6.1, 10.1, 16.7$ Гц, Н-1-винил), 5.43–5.40 (2H, м, Н-8 и Н-2-*транс*-винил), 5.25 (1H, дд, $J = 1.5, 9.6$ Гц, Н-2-*цис*-винил), 4.67–4.64 (2H, м, Н-2 и Н-5a), 3.72 (3H, с, ОМе), 3.39 (1H, д, $J = 10.6$ Гц, Н-3a), 3.15 (1H, т, $J = 10.6$ Гц, Н-3), 2.85 (1H, уш.дд, $J = 6.6, 13.6$ Гц, Н-6A), 1.76 (3H, с, Ме-7), 1.25–1.22 (6H, м, CHMe_2).

^{13}C ЯМР (150.9 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 170.2, 170.1, 146.3, 145.5, 135.3, 134.7, 127.0, 124.7, 124.0, 122.3, 118.6, 96.1, 80.7, 68.2, 54.5, 53.2, 52.2, 52.0, 42.3, 33.7.

ИК (KBr): 1773, 1663 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{NO}_4$: 383.1940, найдено: 383.1957.



Метилловый эфир (2RS,3SR,3aRS,5aRS,8aSR)-7-метил-4-оксо-5-бензил-2-винил-3,3a,4,5,5a,6-гексагидро-2H-циклопента[b]фуоро[2,3-с]пиррол-3-карбоновая кислота (74e).

В качестве исходного использовалась смесь изомеров **72eA/72eB** = 42/58.

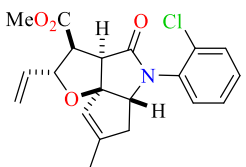
Белый порошок, 0.14 г, 0.39 ммоль, выход 39%, т. пл. 123.7–125.3 °С.

^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.39 (2H, т, $J = 7.6$ Гц, Н-3,5-Ph), 7.33–7.31 (3H, м, Н-2,4,6-Ph), 5.82 (1H, ддд, $J = 6.6, 10.6, 17.2$ Гц, Н-1-винил), 5.35–5.33 (2H, м, Н-8 и Н-2-*транс*-винил), 5.21 (1H, дд, $J = 1.0, 10.6$ Гц, Н-2-*цис*-винил), 5.17 (1H, д, $J = 14.6$ Гц, Н-CHА-Ph), 4.42 (1H, дд, $J = 6.6, 10.6$ Гц, Н-6A), 3.87 (1H, д, $J = 14.6$ Гц, Н-CHВ-Ph), 3.80 (3H, с, ОМе), 3.24 (1H, д, $J = 10.6$ Гц, Н-3a), 3.10 (1H, т, $J = 10.6$ Гц, Н-3), 2.58 (1H, уш.дд, $J = 7.6, 17.7$ Гц, Н-6B), 1.75 (3H, с, Ме-7).

^{13}C ЯМР (150.9 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 170.9, 170.3, 145.0, 135.6, 128.8, 128.4, 127.8, 124.7, 118.5, 96.8, 80.6, 65.8, 53.9, 53.2, 51.2, 45.4, 40.3.

ИК (KBr): 1771, 1664 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{NO}_4$: 354.4180, найдено: 354.4193.



Метилловый эфир (2RS,3SR,3aRS,5aRS,8aSR)-7-метил-4-оксо-5-(2-хлорфенил)-2-винил-3,3a,4,5,5a,6-гексагидро-2H-циклопента[b]фуоро[2,3-с]пиррол-3-карбоновая кислота (74f).

В качестве исходного использовалась смесь изомеров **72fA/72fB** = 75/25.

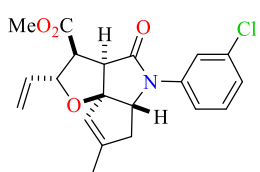
Белый порошок, 0.22 г, 0.59 ммоль, выход 59%, т. пл. 123.7–125.3 °С.

^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.34–7.29 (3H, м, Н-Ar), 5.92 (1H, ддд, $J = 6.6, 10.6, 17.2$ Гц), 5.47–5.44 (2H, м, Н-8 и Н-2-*транс*-винил), 5.26 (1H, дд, $J = 1.0, 10.6$ Гц, Н-2-*цис*-винил), 4.84 (1H, дд, $J = 6.6$ Гц, Н-2), 4.63 (1H, дд, $J = 2.0, 7.8$ Гц, Н-5a), 3.70 (3H, с, ОМе), 3.36 (1H, д, $J = 10.6$ Гц, Н-3a), 3.18 (1H, т, $J = 10.6$ Гц, Н-3), 2.59 (1H, уш.дд, $J = 7.1, 17.7$ Гц, Н-6A), 2.17 (1H, уш.д, $J = 17.7$ Гц, Н-6B), 1.79 (3H, уш.с, Ме-7).

^{13}C ЯМР (150.9 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 170.2, 170.1, 146.3, 145.5, 135.3, 134.7, 127.0, 124.6, 122.3, 118.7, 96.1, 80.7, 68.2, 54.5, 53.2, 52.2, 42.3, 33.7, 29.7, 24.0, 22.7, 16.7.

ИК (KBr): 1772, 1665 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{ClNO}_4$: 374.1081, найдено: 374.1093.



Метилловый эфир (2*RS*,3*SR*,3*aRS*,5*aRS*,8*aSR*)-7-метил-4-оксо-5-(3-хлорфенил)-2-винил-3,3*a*,4,5,5*a*,6-гексагидро-2*H*-циклопента[*b*]фуоро[2,3-*c*]пиррол-3-карбоновая кислота (74g).

В качестве исходного использовалась смесь изомеров **72gA/72gB** = 83/17.

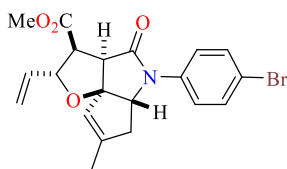
Белый порошок, 0.23 г, 0.61 ммоль, выход 61%, т. пл. 124.5–125.9 °С.

^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.44–7.24 (4H, м, H-Ar), 5.88 (1H, ддд, $J = 7.1, 10.1, 17.2$ Гц, H-1-винил), 5.43–5.41 (2H, м, H-8 и H-2-*транс*-винил), 5.25 (1H, д, $J = 10.1$ Гц, H-2-*цис*-винил), 4.67–4.64 (2H, м, H-2 и H-5*a*), 3.72 (3H, с, OMe), 3.38 (1H, д, $J = 10.1$ Гц, H-3*a*), 3.15 (1H, т, $J = 10.1$ Гц, H-3), 2.87 (1H, дд, $J = 7.6, 17.7$ Гц, H-6*A*), 2.20 (1H, уш.д, $J = 17.7$ Гц, H-6*B*), 1.76 (3H, с, Me-7).

^{13}C ЯМР (150.9 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 170.2, 146.3, 145.5, 134.7, 127.0, 124.6, 122.3, 118.7, 96.1, 80.7, 68.2, 54.5, 53.2, 52.2, 42.3, 33.7, 24.0, 16.7.

ИК (KBr): 1771, 1664 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{ClNO}_4$: 374.1081, найдено: 374.1089.



Метилловый эфир (2*RS*,3*SR*,3*aRS*,5*aRS*,8*aSR*)-7-метил-4-оксо-5-(4-бромфенил)-2-винил-3,3*a*,4,5,5*a*,6-гексагидро-2*H*-циклопента[*b*]фуоро[2,3-*c*]пиррол-3-карбоновая кислота (74h).

В качестве исходного использовалась смесь изомеров **72hA/72hB** = 57/43.

Белый порошок, 0.22 г, 0.52 ммоль, выход 52%, т. пл. 127.3–129.8 °С.

^1H ЯМР (600.2 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.75–7.44 (4H, м, H-Ar), 5.88 (1H, ддд, $J = 6.6, 10.6, 17.2$ Гц), 5.43–5.40 (2H, м, H-8 и H-2-*транс*-винил), 5.26 (1H, дд, $J = 1.0, 10.6$ Гц, H-2-*цис*-винил), 4.65–4.62 (2H, м, H-2 и H-5*a*), 3.72 (3H, с, OMe), 3.38 (1H, д, $J = 10.6$ Гц, H-3*a*), 3.17 (1H, т, $J = 10.6$ Гц, H-3), 2.90 (1H, уш.дд, $J = 7.6, 17.7$ Гц, H-6*A*), 2.17 (1H, уш.д, $J = 17.7$ Гц, H-6*B*), 1.77 (3H, уш.с, Me-7).

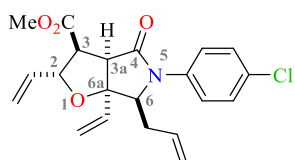
^{13}C ЯМР (150.9 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 170.6, 145.4, 136.9, 134.6, 132.2, 130.2, 129.2, 126.4, 124.8, 123.4, 118.9, 118.5, 96.1, 80.9, 68.0, 54.6, 53.4, 52.3, 44.4, 42.4, 31.7, 29.8.

ИК (KBr): 1773, 1674 cm^{-1} .

HRMS ESI-TOF $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{BrNO}_4$: 419.2870, найдено: 419.2889.

20. Общая методика синтеза метиловых эфиров 2,6а-дивинилгексагидро-2H-фууро[2,3-с]пиррол-3-карбоновых кислот.

Катализатор **30e** (12.2 мг, 0.02 ммоль, 0.5 мол.%) был добавлен к растворам сложных эфиров **71eA** и **71fA** (4 ммоль) в хлороформе (100 мл). Реакционная смесь кипятилась в колбе Шленка с обратным холодильником в течение 15 мин в атмосфере аргона (протекание реакции контролировалось методом ТСХ, этилацетат/гексан = 1:3). После удаления растворителя при пониженном давлении целевые трициклы **75a,b** выделяли при помощи флеш-хроматографии на силикагеле (элюент этилацетат:гексан = 1:5).



Метиловый эфир (2RS,3SR,6RS,6aRS)-6-аллил-5-(4-хлорфенил)-4-оксо-2,6а-дивинилгексагидро-2H-циклопента[*b*]фуран-3-карбоновой кислоты (75a).

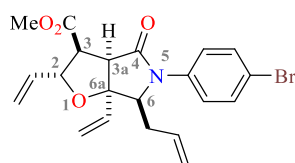
В качестве исходного использовалась смесь изомеров **71eA/71eB** = 70/30.

Белый порошок, 30 мг, 0.078 ммоль, выход 2%, т. пл. 110.5–111.3 °С.

¹H ЯМР (600.2 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 7.43–7.41 (2H, м, H-3,5-Ar), 7.35–7.32 (2H, м, H-2,6-Ar), 6.08 (1H, дд, *J* = 11.1, 17.2 Гц, H-1-винил-6а), 5.85 (1H, ддд, *J* = 7.1, 10.1, 17.2 Гц, H-1-винил-2), 5.65 (1H, дд, *J* = 1.5, 17.2 Гц, H-2-транс-винил-6а), 5.61 (1H, ддт, *J* = 6.6, 10.1, 18.0 Гц, H-2-аллил), 5.44–5.41 (1H, м, H-2-транс-винил-2), 5.39 (1H, дд, *J* = 1.5, 10.1 Гц, H-2-цис-винил-6а), 5.23–5.21 (1H, м, H-2-цис-винил-2), 5.12 (1H, уш.д, *J* = 10.6 Гц, H-3-цис-аллил), 5.03 (1H, дкв, *J* = 1.5, 17.2 Гц, H-3-транс-аллил), 4.76 (1H, дд, *J* = 7.1, 10.1 Гц, H-2), 4.33 (1H, дд, *J* = 3.5, 6.1 Гц, H-6), 3.77 (3H, с, OMe), 3.48 (1H, д, *J* = 7.1 Гц, H-3а), 3.07 (1H, дд, *J* = 7.1, 10.1 Гц, H-3), 2.44–2.40 (1H, м, H-1A-аллил), 2.31–2.27 (1H, м, H-1B-аллил).

¹³C ЯМР (150.9 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 170.0, 169.5, 136.2, 135.6, 135.1, 131.4, 131.2, 129.3, 124.7, 120.2, 118.5, 118.1, 87.3, 80.3, 68.2, 54.1, 52.1, 50.3, 33.9.

HRMS ESI-TOF [M+H]⁺ расч. для C₂₀H₂₁ClNO₄: 387.1208, найдено: 387.1217.



Метиловый эфир (2RS,3SR,6RS,6aRS)-6-аллил-5-(4-бромфенил)-4-оксо-2,6а-дивинилгексагидро-2H-циклопента[*b*]фуран-3-карбоновой кислоты (75b).

В качестве исходного использовалась смесь изомеров **71fA/71fB** = 72/28.

Белый порошок, 50 мг, 0.12 ммоль, выход 3%, т. пл. 113.1–114.4 °С.

¹H ЯМР (600.2 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: (2H, м, H-3,5-Ar), 7.15 (2H, м, H-2,6-Ar), 5.99 (1H, дд, *J* = 10.6, 16.7 Гц, H-1-винил-6), 5.92 (1H, ддд, *J* = 7.1, 10.3, 17.1 Гц, H-1-винил-2), 5.71 (1H, ддд, *J* = 6.8, 10.3, 18.0 Гц, H-2-аллил), 5.57–5.49 (2H, м, H-2-транс-винил и H-3-транс-аллил), 5.31–5.25 (2H, м, H-2-цис-винил), 4.92–4.89 (2H, м, H-3-цис-аллил и H-2-транс-винил), 4.79 (1H, дд, *J* = 7.3, 10.3 Гц, H-2), 4.10 (1H, дд, *J* = 3.5, 6.0 Гц, H-5), 3.76 (3H, с, OMe), 3.39 (1H, д,

$J = 7.6$ Гц, Н-3а), 3.04 (1Н, дд, $J = 7.6, 11.1$ Гц, Н-3), 2.51–2.46 (1Н, м, Н-1*A*-аллил), 2.33–2.28 (1Н, м, Н-1*B*-аллил).

^{13}C ЯМР (150.9 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 170.1, 169.6, 139.0, 137.2, 135.6, 133.8, 132.2, 127.0, 123.9, 118.2, 117.9, 116.5, 85.9, 81.0, 66.6, 55.4, 52.1, 50.1, 32.7.

HRMS ESI-TOF $[\text{M}+\text{H}]^+$ расч. для $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{BrNO}_4$: 432.3170, найдено: 432.3163.

Выводы

1. Установлено, что шестичленные кислородсодержащие комплексы рутения типа Ховейды-Граббса, содержащие координационную связь $O \rightarrow Ru$, не стабильны и не могут быть получены за исключением *O*-метилзамещённого производного.
2. Разработана препаративная методика синтеза 2-винилбензилсульфидов и соответствующих серосодержащих хелатов рутения на их основе. Найдены условия для стереоселективного синтеза индивидуальных *цис* и *транс*-изомеров комплексов типа Ховейды-Граббса, содержащих координационную связь $S \rightarrow Ru$ в шестичленном хелатном цикле. Изучен процесс их *транс/цис*-изомеризации.
3. Предложен простой метод синтеза 2-винилбензилселенидов и соответствующих селеносодержащих металлокомплексов рутения на их основе. Показано, что катализаторы типа Ховейды-Граббса, содержащие координационную связь $Se \rightarrow Ru$ в шестичленном хелатном цикле, образуются в виде *цис*-изомера по расположению атомов хлора относительно центрального атома металла.
4. Разработаны эффективные пути построения 2-винилбензиламинов. На их основе получена большая серия комплексов типа Ховейды-Граббса, содержащих координационную связь $N \rightarrow Ru$ в шестичленном хелатном цикле. Доказано, что все азотсодержащие хелаты рутения являются *транс*-изомерами по расположению атомов хлора относительно центрального атома металла.
5. Комплексы типа Ховейды-Граббса, содержащие донорно-акцепторную связь $O \rightarrow Ru$, $S \rightarrow Ru$, $Se \rightarrow Ru$, $N \rightarrow Ru$ в шестичленном цикле, исследованы в качестве катализаторов в реакциях метатезиса алкенов и алкинов. Выявлены зависимости между строением бензилиденового лиганда комплекса и его каталитической активностью.
6. С использованием оригинальных рутениевых катализаторов на основе доступных исходных соединений была синтезирована система цикlopента[*b*]фуоро[2,3-*c*]пиррола.

Список литературы

1. Anderson A.W., Merckling N.G. Polymeric bicyclo-(2,2,1)-2-heptene // Patent USA US2721189A. 1955.
2. Truett W.L. et al. Polynorbornene by Coördination Polymerization ¹ // J. Am. Chem. Soc. 1960. Vol. 82, № 9. P. 2337–2340.
3. Banks R.L., Bailey G.C. Olefin Disproportionation. A New Catalytic Process // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1964. Vol. 3, № 3. P. 170–173.
4. Calderon N., Chen H.Y., Scott K.W. Olefin metathesis - A novel reaction for skeletal transformations of unsaturated hydrocarbons // Tetrahedron Lett. 1967. Vol. 8, № 34. P. 3327–3329.
5. Jean-Louis Hérisson P., Chauvin Y. Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. II. Télomérisation des oléfines cycliques en présence d'oléfines acycliques // Macromol. Chem. Phys. 1971. Vol. 141, № 1. P. 161–176.
6. Katz T.J., Rothchild R. Mechanism of the olefin metathesis of 2,2'-divinylbiphenyl // J. Am. Chem. Soc. 1976. Vol. 98, № 9. P. 2519–2526.
7. Tanaka K. et al. Intermediates for the degenerate and productive metathesis of propene elucidated by the metathesis reaction of (Z)-propene-1-d1 // J. Am. Chem. Soc. 1987. Vol. 109, № 8. P. 2422–2425.
8. Gilliom L.R., Grubbs R.H. Titanacyclobutanes derived from strained, cyclic olefins: the living polymerization of norbornene // J. Am. Chem. Soc. 1986. Vol. 108, № 4. P. 733–742.
9. Romero P.E., Piers W.E. Mechanistic Studies on 14-Electron Ruthenacyclobutanes: Degenerate Exchange with Free Ethylene // J. Am. Chem. Soc. 2007. Vol. 129, № 6. P. 1698–1704.
10. Anderson D.R. et al. Kinetic Selectivity of Olefin Metathesis Catalysts Bearing Cyclic (Alkyl)(Amino)Carbenes // Organometallics. 2008. Vol. 27, № 4. P. 563–566.
11. Rosen E.L. et al. Olefin Metathesis Catalysts Containing Acyclic Diaminocarbenes // Organometallics. 2010. Vol. 29, № 1. P. 250–256.
12. Casey C.P. 2005 Nobel Prize in Chemistry. Development of the Olefin Metathesis Method in Organic Synthesis // J. Chem. Educ. 2006. Vol. 83, № 2. P. 192.
13. Handbook of Metathesis: Grubbs/Handbook of Metathesis, Set / ed. Grubbs R.H. et al. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015.
14. Ivin K.J., Mol J.C. Olefin metathesis and metathesis polymerization. San Diego: Academic Press, 1997.
15. Schrock R.R. High-oxidation-state molybdenum and tungsten alkylidyne complexes // Acc. Chem. Res. 1986. Vol. 19, № 11. P. 342–348.

16. Schrock R.R., Toreki R. Homogeneous rhenium catalysts for metathesis of olefins. Patent USA 5,146,033.
17. Dias E.L., Nguyen S.T., Grubbs R.H. Well-Defined Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts: Mechanism and Activity // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. Vol. 119, № 17. P. 3887–3897.
18. Urbina-Blanco C.A. et al. The Activation Mechanism of Ru–Indenylidene Complexes in Olefin Metathesis // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135, № 18. P. 7073–7079.
19. Ashworth I.W. et al. What is the initiation step of the Grubbs-Hoveyda olefin metathesis catalyst? // *Chem. Commun.* 2011. Vol. 47, № 19. P. 5428–5430.
20. Ginzburg Y., Gabriel Lemcoff N. Hoveyda-Type Olefin Metathesis Complexes // *Olefin Metathesis* / ed. Grela K. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2014. P. 437–451.
21. Recent Developments in Z-Selective Olefin Metathesis Reactions by Molybdenum, Tungsten, Ruthenium, and Vanadium Catalysts // *Adv. Synth. Catal.* 2021. Vol. 363, № 8. P. 1970–1997.
22. Ruthenium-Based Complexes Bearing Quaternary Ammonium Tags as Versatile Catalysts for Olefin Metathesis: From the Discovery to Practical Applications // *Org. Process Res. Dev.* 2020. Vol. 24, № 2. P. 125–145.
23. Hafeez J. et al. Synthesis of ruthenium complexes and their catalytic applications: A review // *Arab. J. Chem.* 2022. Vol. 15, № 11. P. 104165.
24. Sabatino V., Ward T.R. Aqueous olefin metathesis: recent developments and applications // *Beilstein J. Org. Chem.* 2019. Vol. 15, № 1. P. 445–468.
25. Nechmad N.B., Lemcoff N.G. Sulfur-Chelated Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts // *Synlett.* 2021. Vol. 32, № 03. P. 258–266.
26. Nechmad N.B., Lemcoff N.G., Delaude L. Ruthenium benzyldiene and benzyldiyne complexes: Alkene metathesis catalysis // *Comprehensive Organometallic Chemistry IV*. Elsevier, 2022. P. 528–563.
27. Despagne-Ayoub E., Ritter T. N-Heterocyclic Carbenes as Ligands for Olefin Metathesis Catalysts // *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis* / ed. Glorius F. Berlin, Heidelberg: Springer, 2007. P. 193–218.
28. Patra S.G., Das N.K. Recent advancement on the mechanism of olefin metathesis by Grubbs catalysts: A computational perspective // *Polyhedron.* 2021. Vol. 200. P. 115096.
29. Harrity J.P.A. et al. Ru-Catalyzed Rearrangement of Styrenyl Ethers. Enantioselective Synthesis of Chromenes through Zr- and Ru-Catalyzed Processes // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. Vol. 119, № 6. P. 1488–1489.
30. Gilbert J.D., Wilkinson G. New complexes of ruthenium(II) with triphenylphosphine and other ligands // *J. Chem. Soc. A.* 1969. P. 1749.

31. Colson S.F., Robinson S.D. Oxidative substitution reactions of ruthenium(II) and osmium(II) complexes, $\text{MCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ – new 1,3-diaryltriazenido derivatives $\text{MCl}_2(\text{ArNNNAr})(\text{PPh}_3)_2$ // *Inorg. Chim. Acta*. 1988. Vol. 149, № 1. P. 13–14.
32. Gobbo A. et al. Ruthenium(II) Tris-Pyrazolylmethane Complexes in Transfer Hydrogenation Reactions // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2023. Vol. 26, № 18. P. e202300078.
33. Shaw A.P. et al. Electron Exchange Involving a Sulfur-Stabilized Ruthenium Radical Cation // *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46, № 14. P. 5805–5812.
34. Kingsbury J.S. et al. A Recyclable Ru-Based Metathesis Catalyst // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121, № 4. P. 791–799.
35. Verdecchia M., Tubaro C., Biffis A. Olefin cyclopropanation with aryl diazocompounds upon catalysis by a dirhodium(II) complex // *Tetrahedron Lett.* 2011. Vol. 52, № 10. P. 1136–1139.
36. Gessler S., Randl S., Blechert S. Synthesis and metathesis reactions of a phosphine-free dihydroimidazole carbene ruthenium complex // *Tetrahedron Lett.* 2000. Vol. 41, № 51. P. 9973–9976.
37. Garber S.B. et al. Efficient and Recyclable Monomeric and Dendritic Ru-Based Metathesis Catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122, № 34. P. 8168–8179.
38. Dunne A.M., Mix S., Blechert S. A highly efficient olefin metathesis initiator: improved synthesis and reactivity studies // *Tetrahedron Lett.* 2003. Vol. 44, № 13. P. 2733–2736.
39. Wakamatsu H., Blechert S. A Highly Active and Air-Stable Ruthenium Complex for Olefin Metathesis This work was supported by the Fonds der Chemischen Industrie. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. Vol. 41, № 5. P. 794.
40. Michrowska A. et al. Nitro-Substituted Hoveyda–Grubbs Ruthenium Carbenes: Enhancement of Catalyst Activity through Electronic Activation // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126, № 30. P. 9318–9325.
41. Bieniek M. et al. Making the family portrait complete: Synthesis of Electron Withdrawing Group activated Hoveyda-Grubbs catalysts bearing sulfone and ketone functionalities // *J. Organomet. Chem.* 2020. Vol. 918. P. 121276.
42. Zhan, Z.-Y. Recyclable ruthenium catalysts for metathesis reactions. // Patent USA US 2007/0043180 A1.
43. Zhan, Z.-Y. Ruthenium complex ligand, ruthenium complex, carried ruthenium complex catalyst and the preparing methods and the use thereof. // Patent USA EP1 905 777B1.
44. Barbasiewicz M. et al. Probing of the Ligand Anatomy: Effects of the Chelating Alkoxy Ligand Modifications on the Structure and Catalytic Activity of Ruthenium Carbene Complexes // *Adv. Synth. Catal.* 2007. Vol. 349, № 1–2. P. 193–203.

45. Kos P., Savka R., Plenio H. Fast Olefin Metathesis: Synthesis of 2-Aryloxy-Substituted Hoveyda-Type Complexes and Application in Ring-Closing Metathesis // *Adv. Synth. Catal.* 2013. P. 439-447.
46. Barbasiewicz M. et al. Is the Hoveyda-Grubbs Complex a Vinylogous Fischer-Type Carbene? Aromaticity-Controlled Activity of Ruthenium Metathesis Catalysts // *Chem. Eur. J.* 2008. Vol. 14, № 30. P. 9330–9337.
47. Alekseeva K.A. et al. Transposition of Aromaticity from a Furan to a Cyclohexane Ring in Furoisindoles During the Interaction of 3-(Furyl)allylamines with Bromomaleic Anhydride // *Synlett.* 2020. Vol. 31, № 03. P. 255–260.
48. Clar E. The Aromatic Sextet // *Mobile Source Emissions Including Polycyclic Organic Species* / ed. Rondia D., Cooke M., Haroz R.K. Dordrecht: Springer Netherlands, 1983. P. 49–58.
49. Urbina-Blanco C.A. et al. Simple synthetic routes to ruthenium–indenylidene olefin metathesis catalysts // *Chem. Commun.* 2011. Vol. 47, № 17. P. 5022–5024.
50. Slugovc C. et al. “Second Generation” Ruthenium Carbene Complexes with a *cis*-Dichloro Arrangement // *Organometallics.* 2004. Vol. 23, № 15. P. 3622–3626.
51. Pump E., Fischer R.C., Slugovc C. Halide Exchange in Second-Generation *cis* -Dichloro Ruthenium Benzyldiene Complexes // *Organometallics.* 2012. Vol. 31, № 19. P. 6972–6979.
52. Pump E. et al. Impact of Electronic Modification of the Chelating Benzyldiene Ligand in *cis* -Dichloro-Configured Second-Generation Olefin Metathesis Catalysts on Their Activity // *Organometallics.* 2014. Vol. 33, № 11. P. 2806–2813.
53. Kozłowska A. et al. Chelating Ruthenium Phenolate Complexes: Synthesis, General Catalytic Activity, and Applications in Olefin Metathesis Polymerization // *Chem. Eur. J.* 2014. Vol. 20, № 43. P. 14120–14125.
54. Gawin A. et al. An unexpected formation of a Ru(III) benzyldiene complex during activation of a LatMet-type ring-opening polymerisation catalyst // *J. Catal.* 2018. Vol. 364. P. 345–353.
55. Ben-Asuly A. et al. A Thermally Switchable Latent Ruthenium Olefin Metathesis Catalyst // *Organometallics.* 2008. Vol. 27, № 5. P. 811–813.
56. Kost T. et al. Latent sulfur chelated ruthenium catalysts: Steric acceleration effects on olefin metathesis // *J. Organomet. Chem.* 2008. Vol. 693, № 12. P. 2200–2203.
57. Tzur E. et al. Studies on Electronic Effects in O-, N- and S-Chelated Ruthenium Olefin-Metathesis Catalysts // *Chem. Eur. J.* 2010. Vol. 16, № 29. P. 8726–8737.
58. Ben-Asuly A. et al. Photoactivation of Ruthenium Olefin Metathesis Initiators // *Organometallics.* 2009. Vol. 28, № 16. P. 4652–4655.
59. Eivgi O. et al. Light-Activated Olefin Metathesis: Catalyst Development, Synthesis, and Applications // *Acc. Chem. Res.* 2020. Vol. 53, № 10. P. 2456–2471.

60. Leguizamón S.C. et al. Photoinitiated Olefin Metathesis and Stereolithographic Printing of Polydicyclopentadiene // *Macromolecules*. 2022. Vol. 55, № 18. P. 8273–8282.
61. Kovačič S., Slugovc C. Ring-opening Metathesis Polymerisation derived poly(dicyclopentadiene)based materials // *Mater. Chem. Front.* 2020. Vol. 4, № 8. P. 2235–2255.
62. Slugovc C. The Ring Opening Metathesis Polymerisation Toolbox // *Macromol. Rapid Commun.* 2004. Vol. 25, № 14. P. 1283–1297.
63. Edwards J.P., Wolf W.J., Grubbs R.H. The synthesis of cyclic polymers by olefin metathesis: Achievements and challenges // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2019. Vol. 57, № 3. P. 228–242.
64. Alassad N. et al. Steric and electronic effects in latent *S*-chelated olefin metathesis catalysts // *Catal. Sci. Technol.* 2023. P. 10.1039.D2CY00943A.
65. Ginzburg Y. et al. Widening the Latency Gap in Chelated Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts // *Organometallics*. 2011. Vol. 30, № 12. P. 3430–3437.
66. Ivry E. et al. Light- and Thermal-Activated Olefin Metathesis of Hindered Substrates // *Organometallics*. 2018. Vol. 37, № 2. P. 176–181.
67. Szadkowska A. et al. Ruthenium Olefin Metathesis Initiators Bearing Chelating Sulfoxide Ligands // *Organometallics*. 2009. Vol. 28, № 9. P. 2693–2700.
68. Szadkowska A. et al. Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts Containing Six-Membered Sulfone and Sulfonamide Chelating Rings // *Organometallics*. 2011. Vol. 30, № 5. P. 1130–1138.
69. Tzur E. et al. Stability and activity of cis-dichloro ruthenium olefin metathesis precatalysts bearing chelating sulfur alkylidenes // *J. Organomet. Chem.* 2014. Vol. 769. P. 24–28.
70. Shcheglova N.M. et al. Latent ruthenium carbene complexes with six-membered N- and S-chelate rings // *Russ. Chem. Bull.* 2016. Vol. 65, № 2. P. 490–497.
71. Segalovich-Gerendash G. et al. Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts with Six-Membered Chelating Dithioacetal Ligands: Synthesis and Reactivity // *Organometallics*. 2023. Vol. 42, № 9. P. 825–831.
72. Diesendruck C.E. et al. Predicting the *Cis–Trans* Dichloro Configuration of Group 15–16 Chelated Ruthenium Olefin Metathesis Complexes: A DFT and Experimental Study // *Inorg. Chem.* 2009. Vol. 48, № 22. P. 10819–10825.
73. Monsigny L. et al. Synthesis and Catalytic Properties of a Very Latent Selenium-Chelated Ruthenium Benzyldiene Olefin Metathesis Catalyst // *Organometallics*. 2021. Vol. 40, № 21. P. 3608–3616.

74. Van Der Schaaf P.A. et al. Synthesis and reactivity of novel ruthenium carbene catalysts. X-ray structures of $[\text{RuCl}_2(\text{CHSC}_6\text{H}_5)(\text{PiPr}_3)_2]$ and $[\text{RuCl}_2(\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{PiPr}_3)]$ // J. Organomet. Chem. 2000. Vol. 606, № 1. P. 65–74.
75. Ung T. et al. Latent Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts That Contain an N-Heterocyclic Carbene Ligand // Organometallics. 2004. Vol. 23, № 23. P. 5399–5401.
76. Benitez D., Goddard W.A. The Isomerization Equilibrium between Cis and Trans Chloride Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts from Quantum Mechanics Calculations // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127, № 35. P. 12218–12219.
77. Slugovc C. et al. Thermally Switchable Olefin Metathesis Initiators Bearing Chelating Carbenes: Influence of the Chelate's Ring Size // Organometallics. 2005. Vol. 24, № 10. P. 2255–2258.
78. Hejl A., Day M.W., Grubbs R.H. Latent Olefin Metathesis Catalysts Featuring Chelating Alkylidenes // Organometallics. 2006. Vol. 25, № 26. P. 6149–6154.
79. Barbasiewicz M. et al. Structure and Activity Peculiarities of Ruthenium Quinoline and Quinoxaline Complexes: Novel Metathesis Catalysts // Organometallics. 2006. Vol. 25, № 15. P. 3599–3604.
80. Gstrein X. et al. Ruthenium quinoline and quinoxaline complexes: Thermally triggered initiators for ring opening metathesis polymerization // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2007. Vol. 45, № 15. P. 3494–3500.
81. Kueth J. et al. Development of a Practical, Asymmetric Synthesis of the Hepatitis C Virus Protease Inhibitor MK-5172 // Org. Lett. 2013. Vol. 15, № 16. P. 4174–4177.
82. Williams M.J. et al. The Discovery of Quinoxaline-Based Metathesis Catalysts from Synthesis of Grazoprevir (MK-5172) // Org. Lett. 2016. Vol. 18, № 9. P. 1952–1955.
83. Szadkowska A. et al. Latent Thermo-Switchable Olefin Metathesis Initiators Bearing a Pyridyl-Functionalized Chelating Carbene: Influence of the Leaving Group's Rigidity on the Catalyst's Performance // Organometallics. 2010. Vol. 29, № 1. P. 117–124.
84. Sherstobitov I.A. et al. Synthesis and characterization of a novel latent ring-opening metathesis polymerization catalyst // Tetrahedron Lett. 2021. Vol. 84. P. 153451.
85. Żukowska K. et al. Thermal Switchability of N-Chelating Hoveyda-type Catalyst Containing a Secondary Amine Ligand // Organometallics. 2012. Vol. 31, № 1. P. 462–469.
86. Pietraszuk C. et al. Ruthenium-Amido Complexes: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity in Olefin Metathesis // Chem. Eur. J. 2012. Vol. 18, № 21. P. 6465–6469.
87. Gawin A. et al. Ruthenium Amide Complexes – Synthesis and Catalytic Activity in Olefin Metathesis and in Ring-Opening Polymerisation // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 2018, № 16. P. 1766–1774.

88. Kolesnik V.D.; Ashirov R.V.; Scheglova N.M., Jakimov R.V.; Kiseleva N.V., Bogomolova M.N. Ruthenium Catalyst for Metathesis Polymerisation of Dicyclopentadiene (Versions) and Method of Producing Polydicyclopentadiene (Versions). // Patent RU2436801C1, 2010.
89. Afanasiev V. V.; Masloboyschkova O. V.; Shutko E. V. Besspalova N. B. Method for producing polydicyclopentadiene and materials based thereon. // Patent EP2452958A1, 2012.
90. Afanas'ev V.V.; Nizovtsev A. V.; Dolgina T. M.; Besspalova N. B. Ruthenium Catalyst for Metathesis Polymerisation of Dicyclopentadiene and Method of Preparing Said Catalyst. // Patent RU2374269C2, 2008.
91. Ashirov R.V.; Bozhenkova G.S. Ruthenium catalyst and its use in metathesis reactions. // Patent RU2805057C1, 2023.
92. Ashirov R.V.; Bozhenkova G.S.; Kiselev S.A. Ruthenium catalyst, method for production thereof and use in metathesis reaction. // Patent RU2578593C1, 2014.
93. Lexer C. et al. Olefin metathesis catalyst bearing a chelating phosphine ligand // J. Organomet. Chem. 2011. Vol. 696, № 11–12. P. 2466–2470.
94. Barbasiewicz M., Michalak M., Grela K. A New Family of Halogen-Chelated Hoveyda–Grubbs-Type Metathesis Catalysts // Chem. Eur. J. 2012. Vol. 18, № 45. P. 14237–14241.
95. Barbasiewicz M. et al. Intriguing substituent effect in modified Hoveyda–Grubbs metathesis catalysts incorporating a chelating iodo-benzylidene ligand // Dalton Trans. 2012. Vol. 42, № 2. P. 355–358.
96. Fürstner A. Metathesis in total synthesis // Chem. Commun. 2011. Vol. 47, № 23. P. 6505.
97. Cheng-Sánchez I., Sarabia F. Recent Advances in Total Synthesis via Metathesis Reactions // Synthesis. 2018. Vol. 50, № 19. P. 3749–3786.
98. Nicolaou K.C., Bulger P.G., Sarlah D. Metathesis Reactions in Total Synthesis // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. Vol. 44, № 29. P. 4490–4527.
99. Díaz-Ruiz M. et al. Origin of the selectivity in the ring-closing metathesis step of the synthesis of (–)-callyspongiolide: Formation of fourteen-versus eight-membered rings // Tetrahedron. 2022. Vol. 124. P. 133016.
100. Xu W. et al. Concise total synthesis of (±)-pileamartines A and B // Org. Chem. Front. 2022. Vol. 9, № 24. P. 6968–6972.
101. Marzullo P. et al. Total Synthesis of (–)-Cannabidiol-C₄ // Eur. J. Org. Chem. 2022. Vol. 2022, № 22.
102. Zachmann R.J. et al. Total Syntheses of Nominal and Actual Prorocentin // J. Am. Chem. Soc. 2023. Vol. 145, № 4. P. 2584–2595.

103. Rizos S.R., Ouzounthanasis K.A., Koumbis A.E. Enantiospecific Total Synthesis and Absolute Configuration Assignment of Chabrolbenzoquinone H // *J. Org. Chem.* 2022. Vol. 87, № 2. P. 1313–1324.
104. Aeissen E. et al. Enantioselective Synthesis of [b]-Annulated Azepane Scaffolds // *Eur. J. Org. Chem.* 2023. Vol. 26, № 14. P. e202300180.
105. Lood K. et al. Methylene Capping Facilitates Cross-Metathesis Reactions of Enals: A Short Synthesis of 7-Methoxywutaifuranal from the Xylochemical Isoeugenol // *J. Org. Chem.* 2022. Vol. 87, № 5. P. 3079–3088.
106. Szczepanik P.M. et al. Convergent Assembly of the Tricyclic Labdane Core Enables Synthesis of Diverse Forskolin-like Molecules // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023. Vol. 62, № 1. P. e202213183.
107. Mutlu H., de Espinosa L.M., Meier M.A.R. Acyclic dienemetathesis: a versatile tool for the construction of defined polymer architectures // *Chem. Soc. Rev.* 2011. Vol. 40, № 3. P. 1404–1445.
108. Phatake R.S. et al. Tuning thermal properties of cross-linked DCPD polymers by functionalization, initiator type and curing methods // *Polym. Chem.* 2020. Vol. 11, № 10. P. 1742–1751.
109. Vidavsky Y. et al. Thermal properties of ruthenium alkylidene-polymerized dicyclopentadiene // *Beilstein J. Org. Chem.* 2015. Vol. 11, № 1. P. 1469–1474.
110. Cater H.L. et al. User Guide to Ring-Opening Metathesis Polymerization of endo-Norbornene Monomers with Chelated Initiators // *Macromolecules.* 2022. Vol. 55, № 15. P. 6671–6679.
111. Schaefer M., Hanik N., Kilbinger A.F.M. ROMP Copolymers for Orthogonal Click Functionalizations // *Macromolecules.* 2012. Vol. 45, № 17. P. 6807–6818.
112. Vergne J. et al. Compositions of polymers of bicyclo(2.2.1)heptene-2 and derivatives. // *Patent USA 3,676,390*, 1972.
113. Hosaka T. et al. Hydrogenated products of thermoplastic norbornene polymers, their production, substrates for optical elements obtained by molding them, optical elements and lenses. // *Patent USA 5,462,995*, 1995.
114. Fokou P.A., Meier M.A.R. Use of a Renewable and Degradable Monomer to Study the Temperature-Dependent Olefin Isomerization during ADMET Polymerizations // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131, № 5. P. 1664–1665.
115. Butilkov D., Lemcoff N.G. Jojoba oil olefin metathesis: a valuable source for bio-renewable materials // *Green Chem.* 2014. Vol. 16, № 11. P. 4728–4733.
116. Borys A.M. An Illustrated Guide to Schlenk Line Techniques // *Organometallics.* 2023. Vol. 42, № 3. P. 182–196.

117. Stephenson T.A., Wilkinson G. New complexes of ruthenium (II) and (III) with triphenylphosphine, triphenylarsine, trichlorostannate, pyridine and other ligands // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1966. Vol. 28, № 4. P. 945–956.
118. Monsaert S. et al. Latent olefin metathesis catalysts // *Chem. Soc. Rev.* 2009. Vol. 38, № 12. P. 3360.
119. Trnka T.M. et al. Synthesis and Activity of Ruthenium Alkylidene Complexes Coordinated with Phosphine and N-Heterocyclic Carbene Ligands // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125, № 9. P. 2546–2558.
120. Molander G.A., Pack S.K. Determining the scope of the lanthanide mediated, sequential hydroamination/C–C cyclization reaction: formation of tricyclic and tetracyclic aromatic nitrogen heterocycles // *Tetrahedron.* 2003. Vol. 59, № 52. P. 10581–10591.
121. Kumandin P.A. et al. Properties and Catalytic Activity of Hoveyda–Grubbs-Type Catalysts with an $S \rightarrow Ru$ Coordination Bond in a Six-Membered Chelate Ring // *Organometallics.* 2023. Vol. 42, № 3. P. 218–234.
122. Painter E.P. The Chemistry and Toxicity of Selenium Compounds, with Special Reference to the Selenium Problem. // *Chem. Rev.* 1941. Vol. 28, № 2. P. 179–213.
123. Segal I., Zablotskaya A., Lukevics E. Silyl Modification of Biologically Active Compounds. 10. Lipid Type Organosilicon Derivatives of 8-Hydroxyquinoline and N-(2-Hydroxyethyl)-1,2,3,4-tetrahydro(sila, iso)quinolines // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2005. Vol. 41, № 5. P. 613–624.
124. Rheiner Jr. A., Brossi A. Synthesen in der isochinolinreihe Zum HOFMANN'schen Abbau 1-Phenäthylsubstituierter 1,2,3,4-Tetrahydroisochinoline // *Helv. Chim. Acta.* 1962. Vol. 45, № 7. P. 2590–2600.
125. Shcheglova N.M., Kolesnik V.D., Ashirov R.V. General procedure for the synthesis of ortho-vinylbenzyl-substituted amines, ethers, and sulfides // *Russ. J. Org. Chem.* 2013. Vol. 49, № 9. P. 1329–1334.
126. Polyanskii K.B. et al. Hoveyda–Grubbs catalysts with an $N \rightarrow Ru$ coordinate bond in a six-membered ring. Synthesis of stable, industrially scalable, highly efficient ruthenium metathesis catalysts and 2-vinylbenzylamine ligands as their precursors // *Beilstein J. Org. Chem.* 2019. Vol. 15. P. 769–779.
127. Kumandin P.A. et al. Influence of the $N \rightarrow Ru$ Coordinate Bond Length on the Activity of New Types of Hoveyda–Grubbs Olefin Metathesis Catalysts Containing a Six-Membered Chelate Ring Possessing a Ruthenium–Nitrogen Bond // *Organometallics.* 2020. Vol. 39, № 24. P. 4599–4607.

128. Vasilyev K.A. et al. Influence of Substituents in a Six-Membered Chelate Ring of HG-Type Complexes Containing an N→Ru Bond on Their Stability and Catalytic Activity // *Molecules*. 2023. Vol. 28, № 3. P. 1188.
129. Calter M. et al. First Enantioselective Catalyst for the Rearrangement of Allylic Imidates to Allylic Amides // *J. Org. Chem.* 1997. Vol. 62, № 5. P. 1449–1456.
130. Chen X. et al. Highly enantioselective hydrogenation of steric hindrance enones catalyzed by Ru complexes with chiral diamine and achiral phosphane // *Org. Lett.* 2014. Vol. 16, № 15. P. 3912–3915.
131. Arai T. et al. Catalytic Asymmetric Iodocyclization of N-Tosyl Alkenamides using Aminoiminophenoxy Copper Carboxylate: A Concise Synthesis of Chiral 8-Oxa-6-Azabicyclo[3.2.1]octanes // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. Vol. 54, № 43. P. 12767–12771.
132. López C. et al. Synthesis of (η^6 -arene)tricarbonylmethyl and (σ -nitrogen)pentacarbonylmethyl complexes of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline and 1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline with chromium, molybdenum and tungsten // *J. Organomet. Chem.* 2003. Vol. 672, № 1. P. 58–65.
133. Yao Q.J., Judeh Z.M.A. 1,1'-Methylene-bis(1,1',2,2',3,3',4,4'-octahydroisoquinoline): synthesis, reaction, resolution, and application in catalytic enantioselective transformations // *Tetrahedron*. 2011. Vol. 67, № 22. P. 4086–4092.
134. Beccalli E.M. et al. New 4-Spiroannulated Tetrahydroisoquinolines by a One-Pot Sequential Procedure. Isolation and Characterization of σ -Alkylpalladium Heck Intermediates // *Org. Lett.* 2006. Vol. 8, № 20. P. 4521–4524.
135. Singh P., Singh A.K. “Piano-Stool” Complexes of Ruthenium(II) Designed with Arenes and N-[2-(Arylchalcogeno)ethyl]morpholines: Highly Active Catalysts for the Oxidation of Alcohols with N-Methylmorpholine N-Oxide, tert-Butyl Hydroperoxide and Sodium Periodate and Oxochloride // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010. Vol. 2010, № 26. P. 4187–4195.
136. Dub P.A., Scott B.L., Gordon J.C. Air-Stable NNS (ENENES) Ligands and Their Well-Defined Ruthenium and Iridium Complexes for Molecular Catalysis // *Organometallics*. 2015. Vol. 34, № 18. P. 4464–4479.
137. Safko J.P. et al. Network formation and photoluminescence in copper(I) halide complexes with substituted piperazine ligands // *Dalton Trans.* 2012. Vol. 41, № 38. P. 11663–11674.
138. Strîmb G. et al. A general route to monoorganopnictogen(III) (M = Sb, Bi) compounds with a pincer (N,C,N) group and oxo ligands // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44, № 21. P. 9927–9942.
139. Clark D.A. et al. Tandem Enyne Metathesis and Claisen Rearrangement: A Versatile Approach to Conjugated Dienes of Variable Substitution Patterns // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128, № 49. P. 15632–15636.

140. Subrahmanyam A.V., Palanichamy K., Kaliappan K.P. Application of an Enyne Metathesis/Diels–Alder Cycloaddition Sequence: A New Versatile Approach to the Syntheses of C-Aryl Glycosides and Spiro-C-Aryl Glycosides // *Chem. Eur. J.* 2010. Vol. 16, № 28. P. 8545–8556.
141. Mori M. Recent Progress on Enyne Metathesis: Its Application to Syntheses of Natural Products and Related Compounds // *Materials*. 2010. Vol. 3, № 3. P. 2087–2140.
142. Diver S.T., Giessert A.J. Enyne Metathesis (Enyne Bond Reorganization) // *Chem. Rev.* 2004. Vol. 104, № 3. P. 1317–1382.
143. Occhipinti G. et al. Simple and Highly Z -Selective Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalyst // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135, № 9. P. 3331–3334.
144. Meek S.J. et al. Catalytic Z-selective olefin cross-metathesis for natural product synthesis // *Nature*. 2011. Vol. 471, № 7339. P. 461–466.
145. Morvan J. et al. Continuous Flow Z-Stereoselective Olefin Metathesis: Development and Applications in the Synthesis of Pheromones and Macrocyclic Odorant Molecules** // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. Vol. 60, № 36. P. 19685–19690.
146. Luo S.-X.L. et al. Z-Selective Cross-Metathesis and Homodimerization of 3 *E*-1,3-Dienes: Reaction Optimization, Computational Analysis, and Synthetic Applications // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. Vol. 138, № 42. P. 14039–14046.
147. Ogba O.M. et al. Recent advances in ruthenium-based olefin metathesis // *Chem. Soc. Rev.* 2018. Vol. 47, № 12. P. 4510–4544.
148. Kotha S., Dipak M.K. Strategies and tactics in olefin metathesis // *Tetrahedron*. 2012. Vol. 68, № 2. P. 397–421.
149. Boltukhina E.V. et al. Novel approach to isoindolo[2,1-*a*]quinolines: synthesis of 1- and 3-halo-substituted 11-oxo-5,6,6a,11-tetrahydroisoindolo[2,1-*a*]quinoline-10-carboxylic acids // *Synthesis*. 2005. Vol. 2005, № 11. P. 1859–1875.
150. Zubkov F.I. et al. Study of regioselectivity of intramolecular cyclization of N-(*m*-R-phenyl)- and N-(α -naphthyl)-2-allyl(methallyl)-6-carboxy-4-oxo-3-aza-10-oxatricyclo[5.2.1.0^{1,5}]dec-8-enes // *Russ. Chem. Bull.* 2004. Vol. 53, № 12. P. 2816–2829.
151. Firth J.D. et al. A biosynthesis-inspired approach to over twenty diverse natural product-like scaffolds // *Chem. Commun.* 2016. Vol. 52, № 63. P. 9837–9840.
152. Gandini A., Coelho D., Silvestre A.J.D. Reversible click chemistry at the service of macromolecular materials. Part 1: Kinetics of the Diels–Alder reaction applied to furan–maleimide model compounds and linear polymerizations // *Eur. Polym. J.* 2008. Vol. 44, № 12. P. 4029–4036.

153. Widstrom A.L., Lear B.J. Structural and solvent control over activation parameters for a pair of retro Diels-Alder reactions: 1 // *Sci. Rep.* 2019. Vol. 9, № 1. P. 18267.
154. Kiselev V.D. et al. Kinetics of the ene reactions of 4-phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione with β -pinene and 2-carene: Temperature, high pressure, and solvent effects // *Int. J. Chem. Kinet.* 2018. Vol. 50, № 9. P. 651–658.
155. Kotha S., Meshram M., Dommaraju Y. Design and Synthesis of Polycycles, Heterocycles, and Macrocycles via Strategic Utilization of Ring-Closing Metathesis // *Chem. Rec.* 2018. Vol. 18, № 11. P. 1613–1632.
156. Kotha S., Ravikumar O., Majhi J. Synthesis of a tricyclic lactam via Beckmann rearrangement and ring-rearrangement metathesis as key steps // *Beilstein J. Org. Chem.* 2015. Vol. 11, № 1. P. 1503–1508.
157. Holub N., Blechert S. Ring-Rearrangement Metathesis // *Asian J. Chem.* 2007. Vol. 2, № 9. P. 1064–1082.
158. Harrity J.P.A., Visser M.S., Gleason J.D. Ru-Catalyzed Rearrangement of Styrenyl Ethers. Enantioselective Synthesis of Chromenes through Zr- and Ru-Catalyzed Processes // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. Vol. 119, № 6. P. 1488–1489.
159. Holub N., Blechert S. Ring-Rearrangement Metathesis // *Asian J. Chem.* 2007. Vol. 2, № 9. P. 1064–1082.
160. Sheldrick G.M. A short history of *SHELX* // *Acta Crystallogr. A.* 2008. Vol. 64, № 1. P. 112–122.
161. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with *SHELXL* // *Acta Crystallogr. C.* 2015. Vol. 71, № 1. P. 3–8.
162. Dolomanov O.V. et al. *OLEX2*: a complete structure solution, refinement and analysis program // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. Vol. 42, № 2. P. 339–341.
163. Spek A.L. *PLATON SQUEEZE*: a tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors // *Acta Crystallogr. C* 2015. Vol. 71, № 1. P. 9–18.
164. Molander G.A., Pack S.K. Determining the scope of the lanthanide mediated, sequential hydroamination/C–C cyclization reaction: formation of tricyclic and tetracyclic aromatic nitrogen heterocycles // *Tetrahedron.* 2003. Vol. 59, № 52. P. 10581–10591.
165. Luu H.-T. et al. A Titanium(III)-Catalyzed Reductive Umpolung Reaction for the Synthesis of 1,1-Disubstituted Tetrahydroisoquinolines // *Org. Lett.* 2015. Vol. 17, № 10. P. 2478–2481.
166. Ullrich P. et al. Enantioselective Allylation of Cyclic and In Situ Formed N-Unsubstituted Imines with Tetraol-Protected Allylboronates // *Eur. J. Org. Chem.* 2021. Vol. 2021, № 46. P. 6254–6257.

167. Muraca A.C.A. et al. Convergent Total Synthesis of ($\pm$)-Apomorphine via Benzyne Chemistry: Insights into the Mechanisms Involved in the Key Step // *Synthesis*. 2017. Vol. 49, № 16. P. 3546–3557.
168. Clavier H., Nolan S.P. N-Heterocyclic Carbene and Phosphine Ruthenium Indenylidene Precatalysts: A Comparative Study in Olefin Metathesis // *Chem. Eur. J.* 2007. Vol. 13, № 28. P. 8029–8036.
169. Keitz B.K. et al. Improved Ruthenium Catalysts for Z-Selective Olefin Metathesis // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134, № 1. P. 693–699.
170. Urbina J.M. et al. Inhibitors of the fungal cell wall. Synthesis of 4-aryl-4-*N*-arylamine-1-butenes and related compounds with inhibitory activities on β (1–3) glucan and chitin synthases // *Bioorg. Med. Chem.* 2000. Vol. 8, № 4. P. 691–698.
171. Kouznetsov V. et al. Allylation and Heterocycloaddition Reactions of Aldimines: Furan- and Quinolinecarboxaldehydes // *Monatsh. Chem.* 1998. Vol. 129, № 6. P. 671–677.