

А. М. Габдуллин (асп.)¹, Р. Н. Кадикова (к.х.н., с.н.с.)¹, И. Р. Рамазанов (д.х.н., проф., в.н.с.)^{1,2}

СЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ (Z)-АЛЛИАМИНОВ С ПОМОЩЬЮ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ ТРЕТИЧНЫХ ПРОПАРГИЛАМИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСОВ НИЗКОВАЛЕНТНОГО НИОБИЯ

¹ Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, лаборатория каталитического синтеза
450075, г. Уфа, пр. Октября 141; e-mail: saogabdullinsao@gmail.com, kadikritan@gmail.com, ilfir.ramazanov@gmail.com

² Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра газохимии и моделирования химико-технологических процессов
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: ilfir.ramazanov@gmail.com

A. M. Gabdullin¹, R. N. Kadikova¹, I. R. Ramazanov^{1,2}

SELECTIVE SYNTHESIS OF (Z)-ALLIAMINES BY REDUCTION OF SUBSTITUTED TERTIARY PROPARGYLAMINES UNDER THE ACTION OF COMPLEXES OF LOW-VALENT NIOBIUM

¹ Institute of Petrochemistry and Catalysis of RAS
141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; e-mail: saogabdullinsao@gmail.com,
kadikritan@gmail.com, ilfir.ramazanov@gmail.com

² Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; e-mail: ilfir.ramazanov@gmail.com

Обнаружено, что взаимодействие N,N-дизамещенных пропаргиламинов с 3 эквив. металлического магния и 4 эквив. хлорида ниобия(V) в растворе бензола и 1,2-диметоксиэтана сопровождается регио- и стереоселективным образованием продуктов восстановления тройной связи — (Z)-аллиаминов с высоким выходом. В результате дейтерирования реакционной массы получены соответствующие дидейтерированные (Z)-аллиламины. Из результатов проведенного исследования следует, что реакция замещенных пропаргиламинов с генерированным *in situ* комплексом низковалентного ниобия (на основе взаимодействия NbCl₅ с металлическим магнием) является эффективным инструментом для получения аллиламинов с 1,2-дизамещенной двойной связью. Установлено, что хорошо известный подход для восстановления алкинов, основанный на применении системы реагентов TaCl₅-Mg, не работает по отношению к 2-алкиниламином. Таким образом, в данной статье выявлено различие в поведении двух систем реагентов — NbCl₅-Mg и TaCl₅-Mg, по отношению к азотсодержащим ацетиленам.

Ключевые слова: замещенные третичные пропаргиламины; металлический магний; хлорид ниобия(V).

It was found, that the reaction of N,N-disubstituted propargylamines with 3 equiv. of metallic magnesium and 4 equiv. of niobium(V) chloride in a solution of benzene and 1,2-dimethoxyethane is accompanied by regio- and stereoselective formation of triple bond reduction products — (Z)-alliamines in high yield. It follows from the study that the reaction of substituted propargylamines with an *in situ* generated low-valence niobium complex (based on the interaction of NbCl₅ with metallic magnesium) is an effective tool for obtaining allylamines with a 1,2-disubstituted double bond. It was found that the well-known approach for the reduction of alkynes based on the use of the TaCl₅-Mg reagent system does not work for 2-alkynylamines. Thus, this article reveals a difference in the behavior of two reagent systems — NbCl₅-Mg and TaCl₅-Mg, in relation to nitrogen-containing alkynes.

Key words: metallic magnesium; niobium(V) chloride; substituted tertiary propargylamines.

Дата поступления 08.07.21

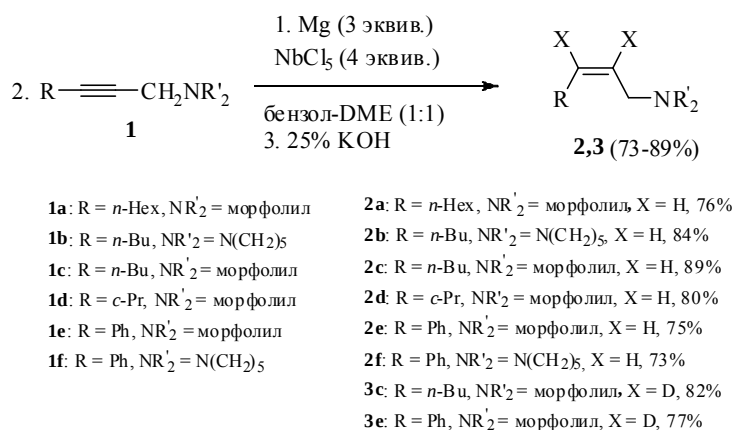
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Проект № 19-73-10113). Синтез исходных субстратов - замещенных 2-алкиниламинов был осуществлен на основе CuI-катализируемой реакции аминометилирования терминальных ацетиленов с помощью водного раствора формальдегида и вторичного амина в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ (№АААА-А19-119022290009-3, №АААА-А19-119022290008-6 (2019-2021)). Исследование структуры синтезированных соединений выполнено с использованием оборудования Регионального центра коллективного пользования «Агидель» (Институт нефтехимии и катализа РАН).

Использование металлического магния в качестве восстановителя в реакциях генерирования комплексов низковалентного переходного металла хорошо представлено на многочисленных примерах получения титаноцен- и цирконоцен-алкиновых комплексов. Розенталем и Бурлаковым^{1,2} осуществлен обширный цикл работ по получению алкиновых комплексов титаноцена и цирконоцена, основанный на первоначальных исследованиях Вольпина и Шура^{3,4}. Зачастую ценность получаемых металл-алкиновых комплексов переходных металлов заключается в том, что данные металл-циклопропены являются источником высокоактивного металлоцена, являющегося прекурсором для синтеза множества органических соединений^{1,4-14}. В то же время, химия комплексов низковалентного ниобия с ненасыщенными субстратами развита слабо, в литературе отсутствует описание способов получения ниобийциклопропеновых комплексов на основе функционально замещенных ацетиленовых соединений. Исследования в области химии низковалентного ниобия зачастую сопряжены с изучением аналогичных комплексов тантала, что обусловлено схожестью их электронных и химических свойств. Одним из распространенных подходов к генерации низковалентных соединений переходных металлов является восстановление солей высоковалентного ниобия с помощью таких металлов, как Zn, Mg, Al или Na/Hg амальгама. Что касается получения ниобий-алкиновых комплексов на основе восстановления солей высоковалентного ниобия под действием металлов, то известно использование таких металлов-восстановителей, как Al¹⁵⁻¹⁷, амальгама Na/Hg¹⁸⁻²² и Zn²³. Из

This work was financially supported by the Russian Science Foundation (Project No. 19-73-10113). The synthesis of the starting substrates – substituted 2-alkynylamines was carried out on the basis of the CuI-catalyzed reaction of aminomethylation of terminal acetylenes using an aqueous solution of formaldehyde and a secondary amine carried out within the RF state assignment, reg. no. АААА-А19-119022290009-3, no. АААА-А19-119022290008-6 (2019-2021). The structural studies of the synthesized compounds were performed with the use of Collective Usage Centre «Agidel» at the Institute of Petrochemistry and Catalysis of RAS.

известных в литературе подходов к получению ниобий-алкиновых комплексов, можно сказать, что реакции восстановления алкинов с помощью низковалентных комплексов ниобия могут представлять интерес для селективного получения олефиновых соединений. Однако сведения о возможности восстановления функционально замещенных ацетиленовых соединений, а также нефункционализированных алкинов, на основе реакции алкинов с низковалентными комплексами ниобия, генерированными на основе взаимодействия хлорида ниобия (V) с металлическим магнием, к началу наших исследований в литературе отсутствовали. В то же время методология получения тантал-алкиновых комплексов из хлорида тантала (V) и металлического магния развита очень хорошо²⁴. Ранее был разработан селективный метод катализируемого системой EtMgBr-NbCl₅ восстановления замещенных 2-алкиниламинов с помощью Et₂Zn²⁵. В связи с устойчивостью аминной функции в условиях ниобий-магниевого катализа, представлялось интересным изучить превращение пропаргил-аминов под действием низковалентного ниобия, генерированного реакцией хлорида ниобия (V) с металлическим магнием.

Нами установлено, что реакция 2-алкиниламинов **1** с 4 эквив. NbCl₅ и 3 эквив. металлического Mg в смеси бензола и 1,2-диметоксиэтана (DME) (1:1) при 40 °C в течение 7 ч приводит после гидролиза к регио- и стереоселективной смеси продуктов **2a-f**, **3c,e** с высокими (73–89 %) выходами (схема 1). Таким образом, наличие атома азота в структуре ацетилена не препятствует образованию ниобий-алкинового комплекса.



1. NbCl₅ (4 эквив.), Mg (3 эквив.), бензол-DME (1:1), комнатная температура, 40 мин.

2. 2-алкиниламмин (1 эквив.), 40 °C, 7ч.

Схема 1

Структурная идентификация полученных соединений проводилась с помощью 1D и 2D методов ЯМР-спектроскопии. На основании данных эксперимента NOESY для всех продуктов гидролиза **2a–2f** установлена *Z*-конфигурация двойной связи. В частности, на образование диастереомера с *Z*-конфигурацией двойной связи **2f** указывают ядерные эффекты Оверхаузера, наблюдаемые в спектре NOESY, между метиленовой группой ($\delta = 3.29\text{--}3.31$ м.д.) при sp^2 -гибридизованном атоме углерода двойной связи и протонами фенильной группы ($\delta = 7.20\text{--}7.38$ м.д.). Отсутствие сигналов атомов углерода в области $\delta = 123.39\text{--}137.80$ м.д. в спектрах ЯМР ¹³C продуктов дейтеролиза **3c** и **3e** свидетельствуют о присутствии двух атомов дейтерия при двойной связи. Итак, нами установлено, что присутствие кислородсодержащего морфолильного заместителя в структуре 2-алкиниламина не препятствует селективному восстановлению тройной связи в условиях ниобий-магниевого синтеза (схема 1). Наличие двух вицинальных атомов дейтерия при двойной связи в структуре образующихся дидейтерированных аллиламинов может указывать на образование промежуточного ниобий-циклопропеного интермедиата **A** (схема 2). Из литературных данных ²⁶ известно, что хлорид ниобия(V) восстанавливается до соединения ниобия(III) под действие металлического магния, активированного ртутью. Образование комплекса ниобия(III) продемонстрировано также на примере реакции Nb(η -C₅Me₅)Cl₄ с металлическим Mg ²⁷. С другой стороны, TaCl₅-катализируемое карбомагнирование олефинов с помощью *n*-алкил-замещенных реагентов Гриньяра инициируется образующимися *in situ* алкенильными комплексами хлорида тантала(III) ^{28,29}. В связи с этим мы предпо-

жили, что реакция хлорида ниобия(V) с металлическим магнием также приводит к генерации низковалентного комплекса ниобия(III). Дальнейшая координация последнего с молекулой пропаргиламина приводит к образованию ниобийорганического интермедиата **A** (схема 2). Дейтеролиз комплекса **A** приводит к образованию дидейтерированного (2*Z*)-алкениламина **B**.

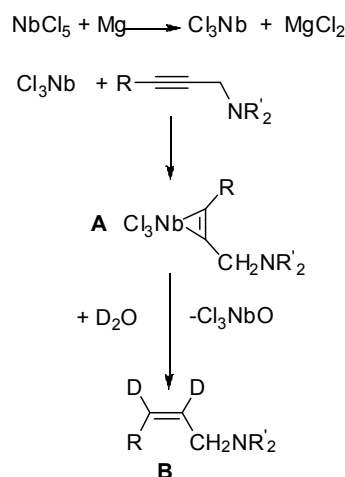


Схема 2

Первоначально наши эксперименты проводились в двухкомпонентной системе растворителей — бензола и ДМЕ. Хорошо известно, что генерация Ta- и Nb-алкиновых комплексов на основе соответствующих реакций TaCl₅ с Mg и NbCl₅ с Zn в среде бензола и ДМЕ проходит с высокой селективностью и высокими выходами ²⁴. Применение данной двухкомпонентной системы растворителей обусловлено хорошей растворимостью галогенидов тантала и ниобия, а также соответствующих промежуточных металлоорганических интермедиатов в данной среде. Кроме того, широкое применение ДМЕ в качестве растворителя при генера-

ции ниобий-алкиновых комплексов обусловлено стабилизирующим влиянием молекул DME на ниобиевые комплексы за счет координационного взаимодействия атомов кислорода и атома ниобия, обуславливающего термическую стабильность Nb- и Ta-алкиновых комплексов, а также легкость и простоту превращений алкиновых комплексов V группы в различные классы органических соединений, в отличие от аналогичных комплексов Ti и Zr.

На примере реакции 4-(нон-2-ин-1-ил)-морфолина **1a** с 4 эквив. NbCl_5 и 3 эквив. металлического Mg нами изучено влияние природы растворителя на возможность восстановления тройной связи в условиях ниобийорганического синтеза (табл. 1).

Таблица 1
Влияние природы растворителей на восстановление 2-алкиниламина **1a под действием системы NbCl_5 -Mg^a**

Пример	Растворитель	Конверсия 1a (%)	Выход 2a (%)
1	DME ^b : Бензол ^b (1:1)	>99	89
2	Et ₂ O ^b : Бензол ^b	>80	81
3	CH ₂ Cl ₂ ^b : Бензол ^b	>99	72
4	Толуол	<5	4 ^c
5	Бензол	<5	3 ^c

a: условия реакции: 1 – NbCl_5 (4 эквив.), Mg (3 эквив.), растворитель, комнатная температура, 40 мин; 2 – 2-алкиниламмин (1 эквив.), 40 °C, 7 ч; 3 – 25% KOH.

b: Растворитель 1: Растворитель 2 (1:1).

c: выход определялся на основе данных ГЖХ анализа реакционной массы.

Оказалось, что восстановление 4-(нон-2-ин-1-ил)морфолина проходит одинаково эффективно и при замене 1,2-диметоксиэтана на диэтиловый эфир в двухкомпонентной системе растворителей DME-бензол с образованием аллиламина **2a** с выходом 81% (пример 2, табл. 1). Необходимо отметить, что широко известные методы восстановления не функционализированных алкинов с помощью таких систем реагентов, как TaCl_5 -Zn, TaCl_5 -Mg и NbCl_5 -Zn осуществляются, как правило, в среде растворителей DME-бензол, DME-толуол²⁴. Реакция восстановления 2-алкиниламина **1a** до **2a** хорошо проходит и в среде хлористый метилен/бензол (пример 3, табл. 1). Таким образом, восстановление 2-алкиниламинов с помощью системы реагентов NbCl_5 -Mg не требует обязательного присутствия эфирного растворителя. Однако использование полярного хлорсодержащего растворителя сопровождается незначительным снижением выхода продукта восстановления, что обусловлено прохождением побочных реакций образования трудно

анализируемой смеси высокомолекулярных соединений, представляющих собой, по-видимому, продукты полимеризации 2-алкиниламина с участием низковалентных комплексов ниобия (согласно данным ГЖХ-анализа выход **2a** составляет 72%, (пример 3, табл. 1)). В то же время, при использовании в качестве растворителя только толуола или бензола конверсия исходного пропаргиламина не превышает 5%, и **2b** образуется в следовых количествах (примеры 4, 5, табл. 1). Наблюдаемая низкая конверсия пропаргиламина в изучаемой реакции в среде ароматических растворителей, по-видимому, связана с плохой растворимостью хлорсодержащих комплексов ниобия в толуоле и бензоле. Установлено, что реакция восстановления 2-алкиниламинов ингибируется в присутствии системы реагентов TaCl_5 -Mg. Так, в случае реакции 4-(нон-2-ин-1-ил)морфолина **1a** с 4 эквивалентами TaCl_5 и 3 эквивалентами металлического Mg в смеси бензола и 1,2-DME (1:1) при комнатной температуре с последующим нагреванием до 40 °C в течение 7 ч, **2b** образуется в минорных количествах.

Таким образом, нами впервые обнаружено, что система реагентов NbCl_5 -Mg является эффективным инструментом для регио- и стереоселективного восстановления замещенных 2-алкиниламинов до (2Z)-алкениламинов.

Экспериментальная часть

Продукты реакции анализировали методом газожидкостной хроматографии на хроматографе «Carlo Erba» (стеклянная капиллярная колонка «Ultra-1», «Hewlett Packard» 25×0.2 мм, пламенно-ионизационный детектор, рабочая температура 50–170 °C, газ-носитель – гелий), «Chrom-5» и «Цвет-102», детекторы пламенно-ионизационные, колонки длиной 1.2 м и 3 м, диаметром 3 мм; неподвижная фаза – силикон CE-30 (5%) на Chromaton N-AW-HMDC (0.125–0.160 мм), газ носитель-гелий (50 мл/мин), температура колонки 50–220 °C. Масс-спектры измерены с помощью прибора «Finnigan 4021» с энергией ионизирующих электронов 70 эВ и температурой камеры ионизации 200 °C. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C зарегистрированы на спектрометрах «Bruker Advance 500» с рабочей частотой 125.78 МГц для ¹³C и 500.17 МГц для ¹H. При регистрации спектров ЯМР ¹H и ¹³C в качестве внутреннего стандарта использовали SiMe₄ и CDCl₃, соответственно. Химические сдвиги (δ) даны в м.д. Элементный состав соединений определяли с помощью прибора «CARLO ERBA-1106». Вы-

ходы продуктов определяли методом ГЖХ-анализа продуктов гидролиза реакционной массы с использованием внутреннего стандарта.

Общая методика восстановления алкиниламинов.

В установленный на магнитной мешалке стеклянный реактор объемом 50 мл в атмосфере аргона последовательно загружали при 23 °С 2160 мг (8 ммоль) NbCl_5 , бензол (12 мл) и DME (12 мл), порошок магния (144 мг, 6 ммоль) и перемешивали при комнатной температуре в течение 40 мин, после чего к реакционной смеси при комнатной температуре был добавлен 4-(нон-2-ин-1-ил)морфолин **1a** (418 мг, 2.0 ммоль) и реакционную смесь перемешивали при 40 °С в течение 7 ч. Затем содержимое реактора разбавили 20 мл Et_2O и при охлаждении реактора в ледяной бане разлагали 25%-ным раствором KOH (15 мл). Водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром, экстракт соединяли с органическим слоем, эфирные вытяжки сушили над безводным CaCl_2 , отфильтровывали и упаривали в вакууме.

4-(нон-2-ен-1-ил)морфолин 2a выделяли перегонкой при 126–127 °С (2.4 мм рт. ст.) и идентифицировали путем анализа спектров ЯМР ^{13}C и ^1H . Выход продукта реакции (321 мг, 76%) определяли методом ГЖХ с использованием внутреннего стандарта (*n*-гексадекан). Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 0.83$ (т, $J = 6$ Гц, 3H, $\text{C}(13)\text{H}_3$), 1.22–1.25 (м, 6H, $\text{C}(10\text{--}12)\text{H}_2$), 1.26–1.30 (м, 2H, $\text{C}(4)\text{H}_2$), 1.98–2.02 (кв, $J = 7$ Гц, 2H, $\text{C}(3)\text{H}_2$), 2.39 (с, 4H, $\text{C}(6,7)\text{H}_2$), 2.94 (д, $J = 7$ Гц, 2H, $\text{C}(5)\text{H}_2$), 3.64–3.66 (м, 4H, $\text{C}(8,9)\text{H}_2$), 5.36–5.40 (м, 1H, $\text{C}(1)\text{H}$), 5.49–5.53 (м, 1H, $\text{C}(2)\text{H}$). Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 13.99$ ($\text{C}(13)$), 22.55 ($\text{C}(12)$), 27.45 ($\text{C}(3)$), 28.87 ($\text{C}(10)$), 29.43 ($\text{C}(4)$), 31.65 ($\text{C}(11)$), 55.43 ($\text{C}(5)$), 53.59 ($\text{C}(6,7)$), 66.94 ($\text{C}(8,9)$), 125.33 ($\text{C}(1)$), 133.67 ($\text{C}(2)$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ): m/z , % = 211 (3) [M^+], 126 (5), 87 (100), 86 (40), 57 (30), 40 (15). Вычислено $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{NO}$, (%): C, 73.88; H, 11.92; N, 6.63. Найдено, %: C, 74.03; H, 12.08; N, 6.77.

Аналогичным методом с использованием 358 мг 1-(гепт-2-ин-1-ил)пиперидина (**1b**) (2 ммоль) получен **(Z)-1-(гепт-2-ен-1-ил)пиперидин (2b)** (304 мг, 84%). в виде бесцветного масла, $T_{\text{кип}}$ 107–110 °С при 3.4 мм рт. ст.

Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 0.88$ (т, $J = 7$ Гц, 3H, $\text{C}(11)\text{H}_3$), 1.31 (с, 4H, $\text{C}(4,10)\text{H}_2$), 1.41 (м, 2H, $\text{C}(12)\text{H}_2$), 1.55–1.59 (м, 4H, $\text{C}(8,9)\text{H}_2$), 2.03 (кв, $J = 6$ Гц, 2H, $\text{C}(3)\text{H}_2$), 2.36 (с, 4H, $\text{C}(6,7)\text{H}_2$), 2.95 (д, $J = 6$ Гц, 2H, $\text{C}(5)\text{H}_2$), 5.43–5.53 (м, 1H, $\text{C}(1,2)\text{H}$).

Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 13.93$ ($\text{C}(11)$), 22.68 ($\text{C}(10)$), 24.37 ($\text{C}(12)$), 25.99 ($\text{C}(8,9)$), 27.16 ($\text{C}(3)$), 31.73 ($\text{C}(4)$), 54.51 ($\text{C}(6,7)$), 55.88 ($\text{C}(5)$), 126.43 ($\text{C}(1)$), 132.71 ($\text{C}(2)$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ): m/z , % = 181 (7) [M^+], 138 (4), 124 (10), 98 (29), 84 (100), 55 (30), 41 (15). Вычислено $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}$, (%): C, 79.49; H, 12.79; N, 7.72. Найдено, %: C, 79.45; H, 12.92; N, 7.52.

Аналогичным методом с использованием 362 мг (2 ммоль) 4-(гепт-2-ин-1-ил)морфолина (**1c**) получен **(Z)-4-(гепт-2-ен-1-ил)морфолин (2c)** (326 мг, 89%). $T_{\text{кип}}$ 109–111 °С при 5 мм рт. ст. в виде бесцветного масла. Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 0.89$ (с, 3H, $\text{C}(11)\text{H}_3$), 1.21–1.25 (м, 4H, $\text{C}(4,10)\text{H}_2$), 2.04–2.07 (м, 2H, $\text{C}(3)\text{H}_2$), 2.45 (с, 4H, $\text{C}(6,7)\text{H}_2$), 3.01 (д, $J = 6$ Гц, 2H, $\text{C}(5)\text{H}_2$), 3.72 (с, 4H, $\text{C}(8,9)\text{H}_2$), 5.42–5.46 (м, 1H, $\text{C}(1)\text{H}$), 5.55–5.59 (м, 1H, $\text{C}(2)\text{H}$). Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 13.94$ ($\text{C}(11)$), 22.29 ($\text{C}(10)$), 27.20 ($\text{C}(3)$), 31.68 ($\text{C}(4)$), 53.46 ($\text{C}(5)$), 53.59 ($\text{C}(6,7)$), 66.98 ($\text{C}(8,9)$), 125.26 ($\text{C}(1)$), 133.79 ($\text{C}(2)$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ): m/z , % = 183 (10) [M^+], 140 (4), 110 (28), 87 (100), 57 (70), 41 (21). Вычислено $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NO}$, (%): C, 72.08; H, 11.55; N, 7.64. Найдено, %: C, 72.22; H, 11.56; N, 7.37.

Аналогичным методом с использованием 330 мг (2 ммоль) 4-(3-циклопропилпроп-2-ин-1-ил)морфолина (**1d**) получен **(Z)-4-(3-циклопропилаллил)морфолин (2d)** (267 мг, 80%). в виде бесцветного масла. $T_{\text{кип}}$ 91–93 °С при 4 мм рт. ст.

Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 0.26$ –0.28 (м, 2H (A), $\text{C}(4,10)\text{H}_2$), 0.68–0.71 (м, 2H (B), $\text{C}(4,10)\text{H}_2$), 1.26–1.30 (м, 2H, $\text{C}(4)\text{H}_2$), 1.49–1.57 (м, 1H, $\text{C}(3)\text{H}$), 2.44 (с, 4H, $\text{C}(6,7)\text{H}_2$), 3.08 (д, $J = 7$ Гц, 2H, $\text{C}(5)\text{H}_2$), 3.66–3.67 (м, 4H, $\text{C}(8,9)\text{H}_2$), 5.29–5.34 (м, 1H, $\text{C}(1)\text{H}$), 4.87 (т, $J = 10$ Гц, 1H, $\text{C}(2)\text{H}$). Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 6.46$ ($\text{C}(4,10)$), 9.76 ($\text{C}(3)$), 53.61 ($\text{C}(6,7)$), 55.84 ($\text{C}(5)$), 66.98 ($\text{C}(8,9)$), 123.39 ($\text{C}(1)$), 137.76 ($\text{C}(2)$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ): m/z , % = 167 (10) [M^+], 138 (33), 87 (70), 79 (87), 56 (69), 40 (100). Вычислено $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}$, (%): C, 71.81; H, 10.25; N, 8.37. Найдено, %: C, 71.98; H, 10.35; N, 8.35.

Аналогичным методом с использованием 402 мг (2 ммоль) 4-(3-фенилпроп-2-ин-1-ил)морфолина (**1e**) получен **(Z)-4-(3-фенилаллил)морфолин (2e)** (305 мг, 75%) в виде бесцветного масла, $T_{\text{кип}}$ 130–132 °С при 1 мм рт. ст. Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 0.26$ –0.28 (м, 2H (A), $\text{C}(4,10)\text{H}_2$), 0.68–0.71 (м, 2H

(В), C(4,10)H₂), 1.26–1.30 (м, 2H, C(4)H₂), 1.49–1.57 (м, 1H, C(3)H), 2.44 (с, 4H, C(6,7)H₂), 3.08 (д, $J = 7$ Гц, 2H, C(5)H₂), 3.66–3.67 (м, 4H, C(8,9)H₂), 5.29–5.34 (м, 1H, C(1)H), 4.87 (т, $J = 10$ Гц, 1H, C(2)H). Спектр ¹³C ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 6.46$ (C(4,10)), 9.76 (C(3)), 53.61 (C(6,7)), 55.84 (C(5)), 66.98 (C(8,9)), 123.39 (C(1)), 137.76 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ): m/z , % = 203 (20) [M⁺], 172 (4), 144 (12), 117 (72), 112 (100), 91 (33), 56 (32). Вычислено C₁₃H₁₇NO, (%): C, 76.81; H, 8.43; N, 6.89; O, 7.87. Найдено, %: C, 76.90; H, 8.37; N, 7.01.

Аналогичным способом из 398 мг (2 ммоль) 1-(3-фенилпроп-2-ин-1-ил)пиперидина **1f** был получен **(Z)-1-(3-фенилаллил)пиперидин (2f)** (293 мг, 73%) в виде бесцветного масла, $T_{\text{кип}}$ 122–124 °C при 1 мм рт. ст. Спектр ¹H ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 0.26$ –0.28 (м, 2H (А), C(4,10)H₂), 0.68–0.71 (м, 2H (В), C(4,10)H₂), 1.26–1.30 (м, 2H, C(4)H₂), 1.49–1.57 (м, 1H, C(3)H), 2.44 (с, 4H, C(6,7)H₂), 3.08 (д, $J = 7$ Гц, 2H, C(5)H₂), 3.66–3.67 (м, 4H, C(8,9)H₂), 5.29–5.34 (м, 1H, C(1)H), 4.87 (т, $J = 10$ Гц, 1H, C(2)H). Спектр ¹³C ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 6.46$ (C(4,10)), 9.76 (C(3)), 53.61 (C(6,7)), 55.84 (C(5)), 66.98 (C(8,9)), 123.39 (C(1)), 137.76 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ): m/z , % = 167 (10) [M⁺], 138 (33), 87 (70), 79 (87), 56 (69), 40 (100). Вычислено C₁₄H₁₉N, (%): C, 83.53; H, 9.51; N, 6.96. Найдено, %: C, 83.61; H, 9.47; N, 7.12.

Аналогичным способом из 362 мг (2 ммоль) 4-(гепт-2-ин-1-ил)морфолина **3a** после дейтеро-

лиза реакционной массы был выделен **(Z)-4-(гепт-2-ен-1-ил-2,3-d₂)морфолин (3c)** (303 мг, 82%) в виде бесцветного масла. $T_{\text{кип}}$ 118–120 °C при 2.4 мм рт. ст.

Спектр ¹H ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 0.91$ (т, $J = 6$ Гц, 3H, C(11)H₃), 1.23–1.28 (м, 4H, C(4,10)H₂), 2.07 (т, $J = 6$ Гц, 2H, C(3)H₂), 2.47 (с, 4H, C(6,7)H₂), 3.03 (с, 2H, C(5)H₂), 3.73 (с, 4H, C(8,9)H₂). Спектр ¹³C ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 13.96$ (C(11)), 22.32 (C(10)), 27.07 (C(3)), 31.68 (C(4)), 53.59 (C(6,7)), 55.34 (C(5)), 66.99 (C(8,9)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ): m/z , % = 185 (7) [M⁺], 156 (1), 128 (6), 112 (19), 87 (100), 57 (70), 57 (70), 42 (13). Вычислено C₁₁H₁₉D₂NO, (%): C, 71.30; N, 7.56. Найдено, %: C, 71.46; N, 7.42.

Аналогичным случаем из 402 мг (2 ммоль) 4-(3-фенилпроп-2-ин-1-ил)морфолина **3a** был получен **(Z)-4-(3-фенилаллил-2,3-d₂)морфолин (3e)** (316 мг, 77%) в виде бесцветного масла. $T_{\text{кип}}$ 118–120 °C при 2.4 мм рт. ст. Спектр ¹H ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 0.91$ (т, $J = 6$ Гц, 3H, C(11)H₃), 1.23–1.28 (м, 4H, C(4,10)H₂), 2.07 (т, $J = 6$ Гц, 2H, C(3)H₂), 2.47 (с, 4H, C(6,7)H₂), 3.03 (с, 2H, C(5)H₂), 3.73 (с, 4H, C(8,9)H₂). Спектр ¹³C ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 13.96$ (C(11)), 22.32 (C(10)), 27.07 (C(3)), 31.68 (C(4)), 53.59 (C(6,7)), 55.34 (C(5)), 66.99 (C(8,9)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ): m/z , % = 205 (21) [M⁺], 204 (14), 146 (9), 119 (73), 113 (100), 86 (19), 56 (32). Вычислено C₁₃H₁₅D₂NO, (%): C, 76.06; N, 6.82. Найдено, %: C, 76.13; N, 6.95.

Литература

1. Ohff A., Pulst S., Peulecke N., Arndt P., Burlakov V. V., Rosenthal U. Unusual reactions of titanocene- and zirconocene-generating complexes // *Synlett.*— 1996.— V.2.— Pp.111–118.
2. Rosenthal U., Burlakov V. V., Arndt P., Baumann W., Spannenberg A. The titanocene complex of bis(trimethylsilyl)acetylene: synthesis, structure, and chemistry // *Organometallics.*— 2003.— V.22.— Pp.884–900.
3. Shur V. B., Bernadyuk S. Z., Burlakov V. V., Andrianov V. G., Yanovsky A. I., Struchkov Y. T., Vol'pin M. E. Synthesis and X-ray structure determination of an organometallic titanoxane [Cp₂TiC(Ph)CH(Ph)]₂O. Evidence for the formation of a titanocene complex with tolane // *J. Organomet. Chem.*— 1983.— V.243.— Pp.157–163.
4. Shur V. B., Burlakov V. V., Vol'pin M. E. Complex of titanocene with tolane. Isolation, spectral characteristics, reactivity // *J. Organomet. Chem.*— 1988.— V.347.— Pp.77–83.
5. Broene R. D., Buchwald S. L. Zirconocene complexes of unsaturated organic molecules: new vehicles for organic synthesis // *Science.*— 1993.— V.261.— Pp.1696–1701.

References

1. Ohff A., Pulst S., Peulecke N., Arndt P., Burlakov V. V., Rosenthal U. [Unusual reactions of titanocene- and zirconocene-generating complexes]. *Synlett.*, 1996, vol.2, pp.111–118.
2. Rosenthal U., Burlakov V. V., Arndt P., Baumann W., Spannenberg A. [The titanocene complex of bis(trimethylsilyl)acetylene: synthesis, structure, and chemistry]. *Organometallics*, 2003, vol.22, pp.884–900.
3. Shur V. B., Bernadyuk S. Z., Burlakov V. V., Andrianov V. G., Yanovsky A. I., Struchkov Y. T., Vol'pin M. E. [Synthesis and X-ray structure determination of an organometallic titanoxane [Cp₂TiC(Ph)CH(Ph)]₂O. Evidence for the formation of a titanocene complex with tolane]. *J. Organomet. Chem.*, 1983, vol.243, pp.157–163.
4. Shur V. B., Burlakov V. V., Vol'pin M. E. Complex of titanocene with tolane. Isolation, spectral characteristics, reactivity // *J. Organomet. Chem.*— 1988.— V.347.— Pp.77–83.
5. Broene R. D., Buchwald S. L. [Zirconocene complexes of unsaturated organic molecules: new vehicles for organic synthesis]. *Science*, 1993, vol.261, pp.1696–1701.

6. Kawaji T., Shohji N., Miyashita K., Okamoto S. Non-Cp titanium alkoxide-based homolytic ring-opening of epoxides by an intramolecular hydrogen abstraction in β -titanoxy radical intermediates // *Chem. Commun.*— 2011.— V.47.— Pp.7857-7859.
7. Rosenthal U., Burlaakov V. V., Bach M. A., Beweries T. Five-membered metallacycles of titanium and zirconium – attractive compounds for organometallic chemistry and catalysis // *Chem. Soc. Rev.*— 2007.— V.36.— Pp.719-728.
8. Fukuhara K., Okamoto S., Sato F. Asymmetric synthesis of allyl- and α -allenylamines from chiral imines and alkynes via $(\eta^2\text{-imine})\text{Ti}(\text{O-i-Pr})_2$ Complexes // *Org. Lett.*— 2003.— V.5.— Pp.2145-2148.
9. Lysenko I. L., Hyung K. K., Lee G., Cha J. K. Low-valent titanium-mediated stereoselective alkylation of allylic alcohols // *J. Am. Chem. Soc.*— 2008.— V.130.— Pp.15997-16002.
10. Tarselli M. A., Micalizio G. C. Aliphatic imines in titanium-mediated reductive cross-coupling: unique reactivity of $\text{Ti}(\text{O-i-Pr})_4/n\text{-BuLi}$ // *Org. Lett.*— 2009.— V.11.— Pp.4596-4599.
11. Hanamoto T., Yamada K. Generation and Reactions of Trifluoromethylethenyl Titanium (II) Species // *J. Organomet. Chem.*— 2009.— V.74.— Pp.7559-7561.
12. Balaich G., Rothwell I. P. Regio- and stereoselective formation and isomerization of 1,3-cyclohexadienes catalyzed by titanium aryloxide compounds // *J. Am. Chem. Soc.*— 1993.— V.115.— Pp.1581-1583.
13. Johnson E. S., Balaich G. J., Rothwell I. P. Regio- and stereoselective synthesis of the 1,3-cyclohexadiene nucleus by $[2+2+2]$ cycloaddition reactions catalyzed by titanium aryloxide compounds // *J. Am. Chem. Soc.*— 1997.— V.119.— Pp.7685-7693.
14. Nishihara Y., Miyasaka M., Okamoto M., Takahashi H., Inoue E., Tanemura K., Takagi K. Zirconocene-mediated highly regio- and stereoselective synthesis of multisubstituted olefins starting from 1-alkynylboronates // *J. Am. Chem. Soc.*— 2007.— V.129.— Pp.12634-12635.
15. Curtis M. D., Real J. J. Monomeric and dimeric niobium (II) and niobium (III) cyclopentadienyl carbonyl and alkyne complexes // *Organometallics.*— 1985.— V.4.— Pp.940-942.
16. Curtis M. D., Real J., Kwon D. Monocyclopentadienyl complexes of niobium (III) and tantalum(III). Structures of $[\text{Cp}'\text{NbCl}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-Cl})_2$ and $\text{Cp}'\text{NbCl}_2(\text{ArCCAr})$ ($\text{Ar} = p\text{-tolyl}$) // *Organometallics.*— 1989.— V.8.— Pp.1644-1651.
17. Galindo A., Gomez M., Gomez-Sal P., Martin A., del Rio D., Sanchez F. Alkyl Alkyne Mono((trimethylsilyl)cyclopentadienyl) Niobium Complexes. Synthesis and chemical behavior in insertion processes. X-ray crystal structures of $[\text{NbCp}'(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{Me}_3\text{SiCCSiMe}_3)]$ and $[\text{NbCp}'(\text{NAr})\{\eta^4\text{-CH}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{CH}(\text{SiMe}_3)\}]$, ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$, $\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$). DFT studies of the model complexes $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{R}_2(\text{HCCH})]$ ($\text{R} = \text{Cl}, \text{Me}$) // *Organometallics.*— 2002.— V.21.— Pp.293-304.
18. Green M. L. H., Jousseume B. Alkyl Alkyne mono((trimethylsilyl)cyclopentadienyl) niobium complexes. synthesis and chemical behavior in insertion processes. X-ray crystal structures of $[\text{NbCp}'(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{Me}_3\text{SiCCSiMe}_3)]$ and
6. Kawaji T., Shohji N., Miyashita K., Okamoto S. [Non-Cp titanium alkoxide-based homolytic ring-opening of epoxides by an intramolecular hydrogen abstraction in β -titanoxy radical intermediates]. *Chem. Commun.*, 2011, vol.47, pp.7857-7859.
7. Rosenthal U., Burlaakov V. V., Bach M. A., Beweries T. [Five-membered metallacycles of titanium and zirconium – attractive compounds for organometallic chemistry and catalysis]. *Chem. Soc. Rev.*, 2007, vol.36, pp.719-728.
8. Fukuhara K., Okamoto S., Sato F. [Asymmetric synthesis of allyl- and α -allenylamines from chiral imines and alkynes via $(\eta^2\text{-imine})\text{Ti}(\text{O-i-Pr})_2$ Complexes]. *Org. Lett.*, 2003, vol.5, pp.2145-2148.
9. Lysenko I. L., Hyung K. K., Lee G., Cha J. K. [Low-valent titanium-mediated stereoselective alkylation of allylic alcohols]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, vol.130, pp.15997-16002.
10. Tarselli M. A., Micalizio G. C. [Aliphatic imines in titanium-mediated reductive cross-coupling: unique reactivity of $\text{Ti}(\text{O-i-Pr})_4/n\text{-BuLi}$]. *Org. Lett.*, 2009, vol.11, pp.4596-4599.
11. Hanamoto T., Yamada K. [Generation and Reactions of Trifluoromethylethenyl Titanium (II) Species]. *J. Organomet. Chem.*, 2009, vol.74, pp.7559-7561.
12. Balaich G., Rothwell I. P. [Regio- and stereoselective formation and isomerization of 1,3-cyclohexadienes catalyzed by titanium aryloxide compounds]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, vol.115, pp.1581-1583.
13. Johnson E. S., Balaich G. J., Rothwell I. P. [Regio- and stereoselective synthesis of the 1,3-cyclohexadiene nucleus by $[2+2+2]$ cycloaddition reactions catalyzed by titanium aryloxide compounds]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, vol.119, pp.7685-7693.
14. Nishihara Y., Miyasaka M., Okamoto M., Takahashi H., Inoue E., Tanemura K., Takagi K. [Zirconocene-mediated highly regio- and stereoselective synthesis of multisubstituted olefins starting from 1-alkynylboronates]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, vol.129, pp.12634-12635.
15. Curtis M. D., Real J. J. [Monomeric and dimeric niobium (II) and niobium (III) cyclopentadienyl carbonyl and alkyne complexes]. *Organometallics*, 1985, vol.4, pp.940-942.
16. Curtis M. D., Real J., Kwon D. [Monocyclopentadienyl complexes of niobium (III) and tantalum(III). Structures of $[\text{Cp}'\text{NbCl}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-Cl})_2$ and $\text{Cp}'\text{NbCl}_2(\text{ArCCAr})$ ($\text{Ar} = p\text{-tolyl}$)]. *Organometallics*, 1989, vol.8, pp.1644-1651.
17. Galindo A., Gomez M., Gomez-Sal P., Martin A., del Rio D., Sanchez F. [Alkyl Alkyne Mono((trimethylsilyl)cyclopentadienyl) Niobium Complexes. Synthesis and chemical behavior in insertion processes. X-ray crystal structures of $[\text{NbCp}'(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{Me}_3\text{SiCCSiMe}_3)]$ and $[\text{NbCp}'(\text{NAr})\{\eta^4\text{-CH}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{CH}(\text{SiMe}_3)\}]$, ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$, $\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$). DFT studies of the model complexes $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{R}_2(\text{HCCH})]$ ($\text{R} = \text{Cl}, \text{Me}$)]. *Organometallics*, 2002, vol.21, pp.293-304.
18. Green M. L. H., Jousseume B. [Alkyl Alkyne mono((trimethylsilyl)cyclopentadienyl) niobium complexes. synthesis and chemical behavior in insertion processes. X-ray crystal structures of $[\text{NbCp}'(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{Me}_3\text{SiCCSiMe}_3)]$ and

- insertion processes. X-ray crystal structures of $[\text{NbCp}'(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{Me}_3\text{SiCCSiMe}_3)]$ and $[\text{NbCp}'(\text{NAr})\{\eta^4\text{-CH}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{CH}(\text{SiMe}_3)\}]$, ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$, $\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$). DFT studies of the model complexes $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{R}_2(\text{HCCH})]$ ($\text{R} = \text{Cl}, \text{Me}$) // *J. Organomet. Chem.*— 1980.— V.193.— Pp.339-344.
19. Serrano R., Royo P. J. Niobium(III) complexes containing acetylene, isocyanide, phosphine or phosphite ligands // *Organomet. Chem.*— 1983.— V.247.— Pp.33-37.
 20. Antinolo A., Martinez-Ripoll M., Mugnier Y., Otero A., Prashar S., Rodriguez A.M. ansa-Niobocene Complexes: Synthesis and characterization of novel complexes $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2]\text{NbCl}_2$ and $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2]\text{NbCl}(\text{RC}=\text{CR})$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$). X-ray crystal structure of $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2]\text{NbCl}(\text{MeCCMe})$ // *Organometallics*.— 1996.— V.15.— Pp.3241-3243.
 21. Antinolo A., do Garcia-Lie S., de Ilarduya J. M., Otero A. J. Synthesis and reactivity of bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)-niobium compounds with cumulene ligands // *Organomet. Chem.*— 1987.— V.335.— Pp.85-90.
 22. Garcca-Yebra C., Carrero F., Lopez-Mardomingo C., Fajardo M., Rodriguez A., Antinolo A., Otero A., Lucas D., Mugnier Y. New niobocene alkyne complexes: synthesis and characterization of neutral and cationic niobium complexes with functionalized alkynes. X-ray crystal structure of $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2(\text{Cl})(\eta^2(\text{C}, \text{C})\text{-R}_1\text{CCR}_2)]$ ($\text{R}_1=\text{CCPh}$, $\text{R}_2=\text{Ph}$ (2b); $\text{R}_1=\text{CH}_2\text{CHC}(\text{CH}_3)_2$, $\text{R}_2=\text{Ph}$ (3b)) // *Organometallics*.— 1999.— V.18.— Pp.1287-1298.
 23. Kataoka Y., Takai K., Oshima K., Utimoto K. Reduction of acetylenes to (Z)-olefins by means of low-valent niobium or tantalum // *Tetrahedron Lett.*— 1990.— V.31.— Pp.365-368.
 24. Kataoka Y. // Generation and Synthetic Applications of Niobium- and Tantalum-Alkyne Complexes.— 1992.
 25. Kadikova R. N., Ramazanov I. R., Gabdullin A. M., Mozgovoi O. S., Dzhemilev U. M. Niobium- and zirconium-catalyzed reactions of substituted 2 alkynylamines with Et_2Zn // *RSC Advances*.— 2021.— V.11.— Pp.4631-4638.
 26. Sangeeta S. S., Vermani O.P., Narula A.K. Synthesis and structural studies of complexes of niobium(III) chloride with ditertiary phosphines // *Indian Journal of Chemistry*.— 1996.— V.35A.— Pp.60-62.
 27. Siemeling U., Gibson V. C. Synthesis and characterization of the paramagnetic niobium (III) complex $[\text{Nb}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_2]$ and its reaction with carbon monoxide // *Journal of Organometallic Chemistry*.— 1992.— V.424.— Pp.159-161.
 28. Sultanov R. M., Ismagilov R. R., Popod'ko N. R., Tulyabaev A. R., Dzhemilev U. M. TaCl_5 -catalyzed reaction of 1-alkenes with *n*-alkyl Grignard reagents // *Journal of Organometallic Chemistry*.— 2013.— V.724.— Pp.51-56.
 29. Sultanov R. M., Dzhemilev U. M., Samoilova E. V., Ismagilov R. R., Khalilov L. M., Popod'ko N. R. Two routes of tantalum-catalyzed alkene carbomagnesiation with ethyl Grignard reagents // *Journal of Organometallic Chemistry*.— 2012.— V.715.— Pp.5-8.
 30. [NbCp'(NAr)]{ $\eta^4\text{-CH}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{CH}(\text{SiMe}_3)\}$], ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$, $\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$). DFT studies of the model complexes $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{R}_2(\text{HCCH})]$ ($\text{R} = \text{Cl}, \text{Me}$)]. *J. Organomet. Chem.*, 1980, vol.193, pp.339-344.
 19. Serrano R., Royo P. J. [Niobium(III) complexes containing acetylene, isocyanide, phosphine or phosphite ligands]. *Organomet. Chem.*, 1983, vol.247, pp.33-37.
 20. Antinolo A., Martinez-Ripoll M., Mugnier Y., Otero A., Prashar S., Rodriguez A.M. [ansa-Niobocene Complexes: Synthesis and characterization of novel complexes $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2]\text{NbCl}_2$ and $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2]\text{NbCl}(\text{RC}=\text{CR})$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$). X-ray crystal structure of $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2]\text{NbCl}(\text{MeCCMe})$]. *Organometallics*, 1996, vol.15, pp.3241-3243.
 21. Antinolo A., do Garcia-Lie S., de Ilarduya J. M., Otero A. J. [Synthesis and reactivity of bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)-niobium compounds with cumulene ligands]. *Organomet. Chem.*, 1987, vol.335, pp.85-90.
 22. Garcca-Yebra C., Carrero F., Lopez-Mardomingo C., Fajardo M., Rodriguez A., Antinolo A., Otero A., Lucas D., Mugnier Y. [New niobocene alkyne complexes: synthesis and characterization of neutral and cationic niobium complexes with functionalized alkynes. X-ray crystal structure of $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2(\text{Cl})(\eta^2(\text{C}, \text{C})\text{-R}_1\text{CCR}_2)]$ ($\text{R}_1=\text{CCPh}$, $\text{R}_2=\text{Ph}$ (2b); $\text{R}_1=\text{CH}_2\text{CHC}(\text{CH}_3)_2$, $\text{R}_2=\text{Ph}$ (3b))]. *Organometallics*, 1999, vol.18, pp.1287-1298.
 23. Kataoka Y., Takai K., Oshima K., Utimoto K. [Reduction of acetylenes to (Z)-olefins by means of low-valent niobium or tantalum]. *Tetrahedron Lett.*, 1990, vol.31, pp.365-368.
 24. Kataoka Y. [Generation and Synthetic Applications of Niobium- and Tantalum-Alkyne Complexes], 1992.
 25. Kadikova R. N., Ramazanov I. R., Gabdullin A. M., Mozgovoi O. S., Dzhemilev U. M. [Niobium- and zirconium-catalyzed reactions of substituted 2 alkynylamines with Et_2Zn]. *RSC Advances*, 2021, vol.11, pp.4631-4638.
 26. Sangeeta S. S., Vermani O.P., Narula A.K. [Synthesis and structural studies of complexes of niobium(III) chloride with ditertiary phosphines]. *Indian Journal of Chemistry*, 1996, vol.35A, pp.60-62.
 27. Siemeling U., Gibson V. C. [Synthesis and characterization of the paramagnetic niobium (III) complex $[\text{Nb}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_2]$ and its reaction with carbon monoxide]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1992, vol.424, pp.159-161.
 28. Sultanov R. M., Ismagilov R. R., Popod'ko N. R., Tulyabaev A. R., Dzhemilev U. M. [TaCl_5 -catalyzed reaction of 1-alkenes with *n*-alkyl Grignard reagents]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2013, vol.724, pp.51-56.
 29. Sultanov R. M., Dzhemilev U. M., Samoilova E. V., Ismagilov R. R., Khalilov L. M., Popod'ko N. R. [Two routes of tantalum-catalyzed alkene carbomagnesiation with ethyl Grignard reagents]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2012, vol.715, pp.5-8.