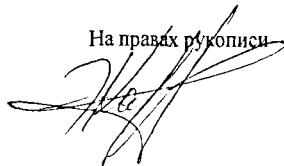


УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
им. А.Н. НЕСМЕЯНОВА РАН



На правах рукописи



КАРСЛЯН ЭДУАРД ЭДУАРДОВИЧ

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАФТАЛИНОВОГО КОМПЛЕКСА
[CpRu(C₁₀H₈)]⁺ В КАЧЕСТВЕ СИНТОНА ФРАГМЕНТА [CpRu]⁺**

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

- 2 ДЕК 2010

Москва – 2010

Работа выполнена в лаборатории π -комплексов переходных металлов Учрежден Российской академии наук Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

Научные руководители:

кандидат химических наук
доктор химических наук, профессор

Перекалин Дмитрий Сергеевич
Кудинов Александр Рудольфович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Пасынский Александр Анатольевич
(ИОНХ РАН, Москва)

кандидат химических наук

Корлюков Александр Александрович
(ИНЭОС РАН, Москва)

Ведущая организация:

Учреждение Российской академии наук
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Защита диссертации состоится 1 декабря 2010 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.250.01 при Учреждении Российской академии наук Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва 119991, ГСП-1, В-334, ул. Вавилова, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 119991, г. Москва, ул. Вавилова д. 28, ИНЭОС РАН.

Автореферат разослан 29 октября 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 002.250.01 при ИНЭОС РАН, к.х.н.



Ларина Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Сэндвичевые и полусэндвичевые соединения занимают центральное место в химии π -комплексов переходных металлов. Исследование закономерностей, определяющих их образование, строение и реакционную способность является одной из приоритетных задач металлоорганической химии. Наиболее распространенными и изученными являются соединения, содержащие циклопентадиенильный лиганд.

Настоящая диссертационная работа направлена на развитие химии циклопентадиенильных комплексов рутения. Интерес исследователей к их изучению связан с необычными физико-химическими и каталитическими свойствами. Было показано, что нейтральные полусэндвичевые комплексы CpRuL могут служить эффективными катализаторами образования C–C и C–O связей в реакциях циклоприсоединения, аллилирования, гидратации непредельных соединений и др. (B.M. Trost et al., *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 2067). Отличительными особенностями таких катализаторов являются их высокая активность и селективность, низкая стоимость по сравнению с Rh/Ir-аналогами, а также повышенная устойчивость по сравнению с производными железа.

Особое внимание исследователей привлекают катионные ареновые комплексы $[\text{CpRu}(\eta^6\text{-arene})]^+$. Фрагмент $[\text{CpRu}]^+$ является электроноакцепторным, и, как следствие, активирует координированный ареновый лиганд для участия в реакциях нуклеофильного ароматического замещения. Химическая стабильность комплексов $[\text{CpRu}(\eta^6\text{-arene})]^+$, а также легкость регенерации модифицированного арена под действием УФ-облучения способствовали успешному применению таких соединений в тонком органическом синтезе (F.C. Pigge et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 2887).

В связи с выше сказанным, создание новых подходов к синтезу циклопентадиенильных комплексов рутения является актуальной задачей металлоорганической химии.

Цель работы. Целью настоящего исследования является разработка нового метода синтеза циклопентадиенильных комплексов рутения на основе реакции замещения нафталина в катионе $[\text{CpRu}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]^+$, а также исследование их строения и реакционной способности.

Научная новизна и практическая ценность. В результате исследований показано, что нафталиновый лиганд в комплексе $[\text{CrRu}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]^+$ (**1**) вытесняется под действием галогенид-ионов. Проведение реакции в присутствии n - и π -донорных лигандов позволяет синтезировать комплексы типа CrRuL_2Hal . Разработан новый метод синтеза рутеноценов из катиона **1** в фотохимических условиях. Открыта реакция обмена нафталинового лиганда в комплексе **1** на арены в термических и фотохимических условиях, на основе которой создан новый подход к синтезу катионов $[\text{CrRu}(\eta^6\text{-arene})]^+$, содержащих арены как с донорными, так и с акцепторными заместителями. Найдено, что скорость замещения нафталина в комплексе **1** повышается при увеличении координирующей способности растворителя и нуклеофильности противоиона. Разработан простой и эффективный метод селективного введения рутениевых меток в структуру ароматических аминокислот в биологических условиях. На примере комплексов с замещенными нафталинами изучена гаптотропная перегруппировка катиона $[\text{CrRu}]^+$. С применением метода разложения энергии показано, что связь Ru-arene в катионных ареновых комплексах $[\text{CrRu}(\eta^6\text{-arene})]^+$ имеет преимущественно ковалентный характер.

Практическая ценность работы определяется предложенными в ней удобными препаративными методиками синтеза полусэндвичевых и ареновых комплексов рутения с циклопентадиенильным лигандом, многие из которых ранее были неизвестны. Синтезированные соединения могут найти применение в органическом синтезе, катализе, а также биологических исследованиях.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на Международной конференции «Topical Problems of Organometallic and Coordination Chemistry» (Нижний Новгород, 2008), Международной конференции «International Conference on Organometallic and Coordination Chemistry» (Нижний Новгород, 2010), Всероссийской конференции «Итоги и перспективы химии элементоорганических соединений» (Москва, 2009), XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2009), Международной конференции «XVIII EuCheMS International Conference on Organometallic Chemistry» (Гетеборг, 2009), XIX Менделеевской конференции молодых ученых (Санкт-Петербург, 2009), а также на молодежном конкурсе ИНЭОС РАН (2009).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы изложено в 4 научных статьях и 7 тезисах докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, выводов, экспериментальной части и списка литературы (266 ссылок). Материал изложен на 122 страницах и включает 21 рисунок, 141 схему и 1 таблицу.

Рентгеноструктурные исследования синтезированных соединений выполнены в центре РСИ ИНЭОС РАН (А.О. Борисовой, к.х.н. Ю.В. Нелюбиной, д.х.н. К.А. Лысенко), ЯМР-исследования – в лаборатории ЯМР (к.х.н. П.В. Петровским), а элементный анализ – в лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН. Автор выражает искреннюю благодарность перечисленным выше сотрудникам, а также всем сотрудникам лаборатории π -комплексов переходных металлов за помощь в работе и полезные советы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Комплексы рутения с циклопентадиенильным лигандом широко используются в органическом синтезе, катализе и биологических исследованиях. В настоящее время для синтеза таких соединений используются в основном два синтетических подхода, основанные на замещении лабильных лигандов в комплексах $\text{CpRu}(\text{COD})\text{Cl}$ и $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_3]^+$ на σ - и π -лиганды (E. Singleton et al., *Organometallics*, **1986**, *5*, 2199; K. Kirchner, *Monatsch. Chem.*, **2000**, 1241).

Недавно был разработан удобный метод синтеза нафталинового комплекса $[\text{CpRu}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)]^+$ (1) (E.P. Kündig, F.R. Monnier, *Adv. Synth. Cat.*, **2004**, *346*, 901). Этот комплекс реагирует с ацетонитрилом уже при комнатной температуре, образуя $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_3]^+$ (A.M. McNair, K.R. Mann, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 2519). Легкость замещения нафталинового лиганда в катионе 1 связана с уменьшением энергии активации перехода $\eta^6 \rightarrow \eta^4$ (схема 1). Данная особенность характерна для большинства комплексов металлов с конденсированными аренами (D.A. Sweigart, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 561), и поэтому такие комплексы широко используются в качестве синтонов

металлоорганических фрагментов ($[\text{Cr}(\text{CO})_3]$, $[\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$, $[\text{CpFe}]^+$, $[(\text{C}_4\text{Me}_4)\text{Co}]^+$, $[\text{Cp}^*\text{Rh}]^{2+}$ и др.).

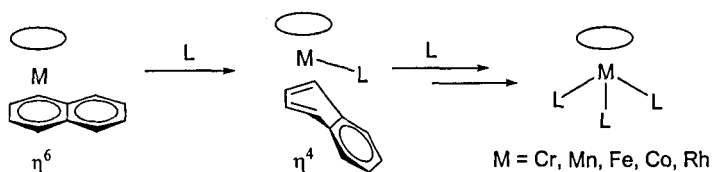


Схема 1

В настоящей работе мы исследовали реакции замещения нафталина в комплексе **1** на π - и π -лиганды в термических и фотохимических условиях. Это позволило нам разработать новый эффективный метод синтеза катионных и нейтральных циклопентадиенильных комплексов рутения.

1.1. Синтез комплексов типа CpRuL_2X .

Нами обнаружено, что взаимодействие катиона **1** с галогенид-ионами приводит к образованию нерастворимых соединений состава $[\text{CpRuHal}]_4$ (**3a-c**) (схема 2). Мы предполагаем, что соединения **3a-c** имеют тетрамерную структуру и образуются при олигомеризации нестабильных $14\bar{e}$ -электронных частиц $[\text{CpRuHal}]$ (**2a-c**).

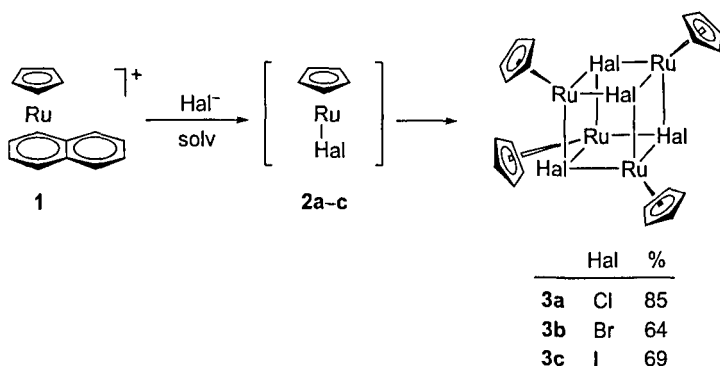


Схема 2

Структура галогенидов **3a-c** была предложена нами на основании сходства с родственным комплексом $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$, для которого тетрамерное

строение установлено методом РСА. Проведенные нами DFT-расчеты (PBE/L2) подтверждают более высокую термодинамическую стабильность тетрамерной структуры $[\text{CpRuCl}]_4$ (**3a**) по сравнению с мономерной $[\text{CpRuCl}]$ (**2a**) (на 95.3 ккал/моль).

При проведении реакции вытеснения нафталина в катионе **1** в присутствии *n*-донорных лигандов нам удалось перехватить промежуточно образующиеся галогениды **2a–c**, что позволило синтезировать полусэндвичевые комплексы с такими лигандами, как CO (**4a**), *трет*-бутилизонитрил (**4b**), фосфиты и фосфины (**4c–h**), а также азотсодержащие гетероциклические лиганды (**4i,j**) (схема 3). Реакция образования нейтральных комплексов **4a–j** является необратимой, и поэтому нет необходимости использовать большой избыток лигандов, в отличие от ранее известных методов.

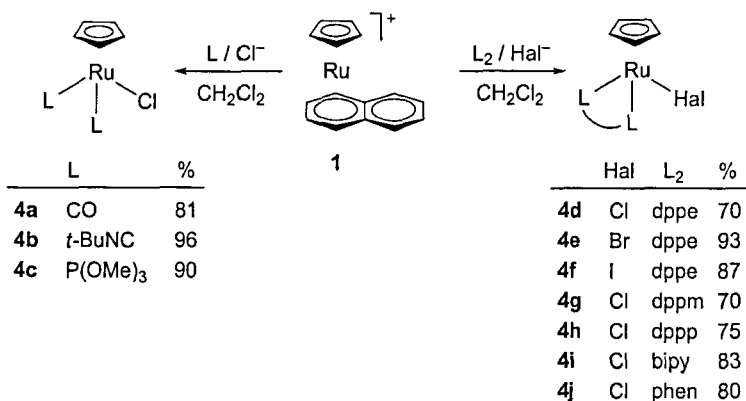
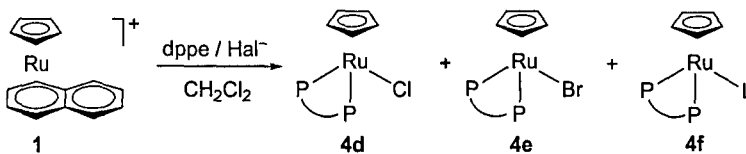


Схема 3

К сожалению, нам не удалось синтезировать фторидный комплекс $\text{CpRu}(\text{dppe})\text{F}$. Реакция катиона **1** с CsF в присутствии 1,2-(дифенилфосфино)этана (dppe) в THF привела к образованию сложной смеси продуктов.

На примере модельной реакции катиона **1** с Hal^- в присутствии dppe нами показано, что скорость вытеснения нафталинового лиганда уменьшается в ряду $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Так, реакция катиона **1** с dppe в присутствии избытка эквивалентных количеств Cl^- , Br^- и I^- приводит к образованию смеси трех комплексов **4d–f** в соотношении 3.7:1.5:1 (схема 4).



Соотношение **4d** : **4e** : **4f** = 3.7 : 1.5 : 1.0

Схема 4

Это согласуется с результатами квантово-химических расчетов энергии активации E_a реакции вытеснения нафталина в катионе **1** под действием галогенид-ионов. Нами были определены E_a лимитирующей стадии перехода $\eta^6 \rightarrow \eta^4$ нафталинового лиганда. Как видно из рис. 1, значения E_a возрастают в ряду $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ (Cl 12.4, Br 13.5, I 13.8 ккал/моль), что и объясняет уменьшение скорости реакции. Это может быть обусловлено увеличением стерических препятствий при атаке атома рутения галогенид-ионом.

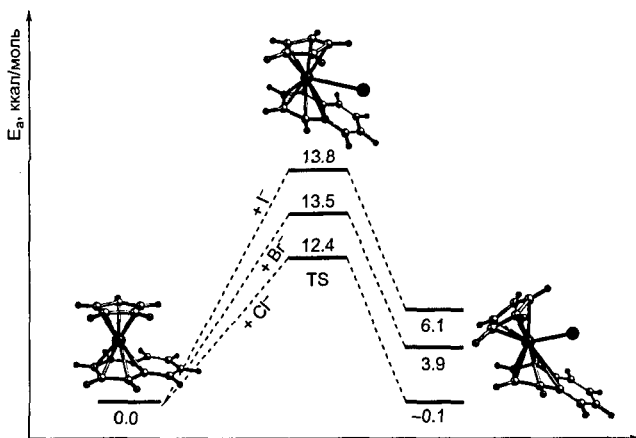


Рис. 1. Энергетический профиль реакции $[\text{CpRu}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)]^+$ с Hal^- (PBE/L2//BP86/def2-TZVP/PCM) в CH_2Cl_2 .

Нами обнаружено, что в этой реакции вместо π -донорных лигандов можно использовать также диены. Так, взаимодействием катиона **1** с Hal^- в присутствии 1,5-циклооктадиена были синтезированы комплексы $\text{CpRu}(\eta^4\text{-}$

COD)Hal (**5a–c**) (схема 5). В случае синтеза хлорида **5a** в качестве источника СГ удобно использовать LiCl в THF, что упрощает выделение и очистку целевого продукта.

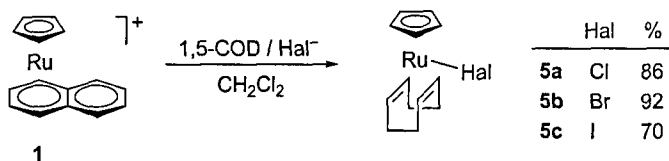


Схема 5

Комплекс **5a** широко используется в качестве катализатора реакций образования С–С связей, например, в реакциях [2+2+2]-тримеризации алкинов. Однако известный метод его синтеза является достаточно сложным и включает работу с высокотоксичным *N,N*-диметилгидразином. Наш подход лишен этих недостатков, и поэтому может использоваться в качестве простого и эффективного метода синтеза хлорида **5a**.

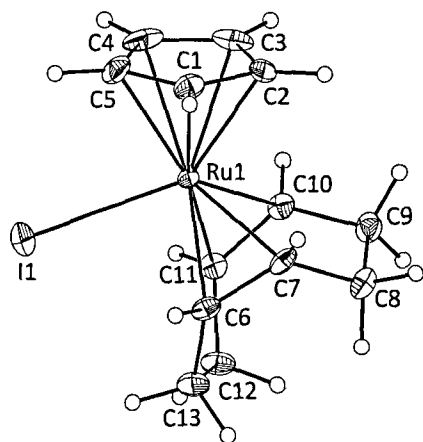


Рис. 2. Структура комплекса **5c**.
(2.734 Å; P.J. Fagan et al., *Organometallics*, 1990, 9, 1843).

Структура йодида **5c**, исследованная с помощью метода РСА, приведена на рис. 2. Расстояния от атома рутения до атомов углерода C6, C7, C10, C11 составляют 2.21–2.25 Å, что близко к соответствующим расстояниям в [Cp*Ru(η⁴-COD)Cl] (2.20–2.24 Å; S.P. Nolan, *Organometallics*, 1995, 14, 5290). Расстояние от атома рутения до плоскости циклопентадиенильного лиганда (1.85 Å) короче, чем в [Cp*Ru(η⁴-COD)Cl] (1.88 Å). Длина связи Ru···I (2.765 Å) близка к аналогичной в [Cp*Ru(η⁴-C₄H₆)I] (2.734 Å; P.J. Fagan et al., *Organometallics*, 1990, 9, 1843).

Аналогичной реакцией **1** с 1,4-дифенилбутадиеном был получен нейтральный комплекс **6** со связью Ru–Br (схема 6).

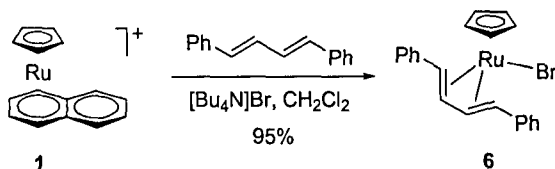


Схема 6

Нами обнаружено, что нафталиновый лиганд в комплексе **1** вытесняется не только галогенидами, но и псевдогалогенид-ионами. Так, реакцией катиона **1** с азидом калия в THF в присутствии фосфиновых лигандов нами были синтезированы нейтральные комплексы **7a–c** (схема 7).

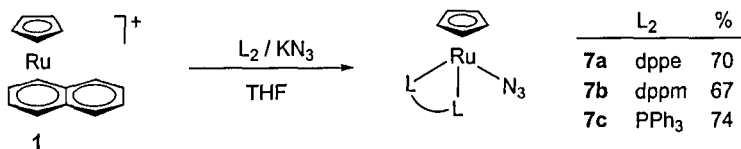


Схема 7

1.2. Синтез комплексов типа [CpRuL₃]⁺.

В отличие от галогенид-ионов, нейтральные лиганды вытесняют нафталиновый лиганд в катионе **1** крайне медленно. Так, конверсия в реакции катиона **1** и P(OMe)₃ (10 экв.) в CH₂Cl₂ с образованием комплекса [CpRu(P(OMe)₃)₃]⁺ (**8a**) составила 10% за 72 часа. Замена CH₂Cl₂ на более сильно координирующийся ацетон увеличила конверсию до 18%. При дальнейшем варьировании растворителя и противоиона нам не удалось достичь высокой конверсии за приемлемое время. Тем не менее, мы обнаружили, что скорость реакции вытеснения нафталинового лиганда увеличивается при облучении реакционной смеси видимым светом. Использование люминесцентных ламп высокой мощности (650 Вт) и проведение реакции в координирующихся растворителях (ацетон, THF/CH₂Cl₂) позволило сократить время реакции до 3–6 часов и довести конверсию до 100%. В этих условиях были синтезированы катионные комплексы **8a–c** и трис(пиразолил)боратный комплекс **9** (схема 8; в качестве противоионов во всех описываемых в настоящей работе катионных комплексах использовались BF₄⁻ и PF₆⁻).

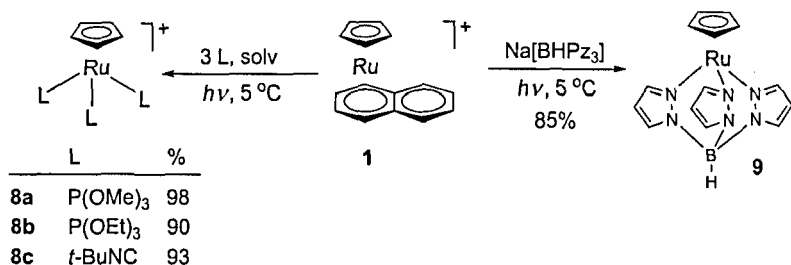


Схема 8

1.3. Синтез замещенных рутеноценов.

Мы обнаружили, что при облучении видимым светом катион **1** реагирует с циклопентадиеном и пентаметилциклопентадиеном с образованием рутеноцена (**10a**) и пентаметилрутеноцена (**10b**), соответственно (Схема 18). Предположительно, реакция протекает через образование нестабильного диенового комплекса $[\text{CpRu}(\eta^4\text{-C}_5\text{R}_5\text{H})]^+$ (**11**) с последующим выбросом H^+ . Важно отметить, что, несмотря на более высокую донорность Cp^*H , скорость реакции катиона **1** с Cp^*H заметно ниже, чем с CpH . По-видимому, это связано со стерическими трудностями, обусловленными наличием пяти метильных групп в Cp^*H (схема 9).

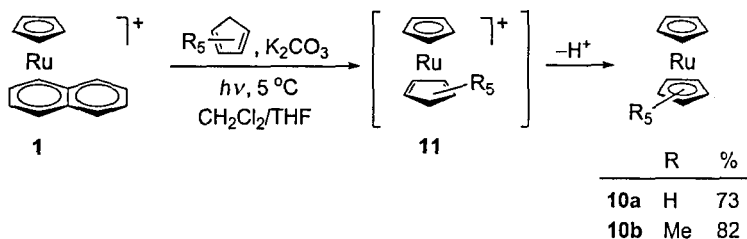


Схема 9

Для получения рутеноценов из катиона **1** можно также использовать циклопентадиенид-анионы. Таким путем нами были синтезированы формил (**10c**) и ацетилрутеноцен (**10d**) (схема 10).

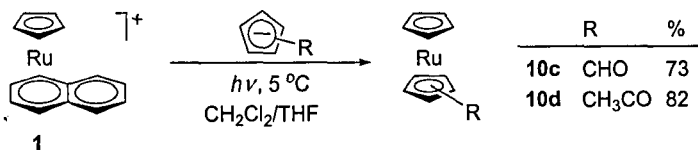


Схема 10

Взаимодействием катиона **1** с α -фелландреном мы предполагали синтезировать нейтральный циклогексаденильный комплекс **12** (схема 11, на схеме изображен один из возможных изомеров **12**). Однако оказалось, что в реакционной смеси комплекс **12** под действием выделяющейся *in situ* кислоты быстро отщепляет гидрид-ион с образованием катиона **13**.

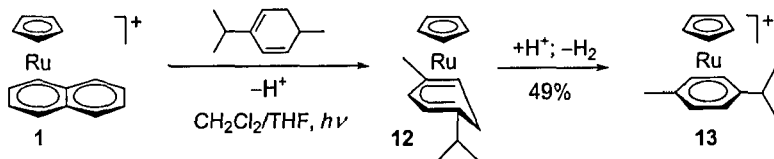


Схема 11

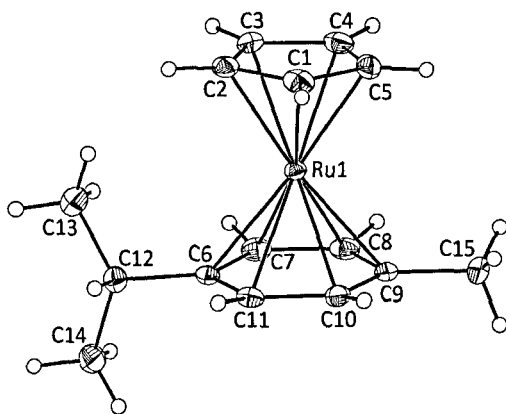


Рис. 3. Структура катиона **13**.

Структура катиона **13**, исследованная с помощью метода PCA, приведена на рис. 3. В целом, она похожа на $[\text{CpRu}(\eta^6\text{-Ph-C}\equiv\text{C-Ph})]^+$ (**14**; P. Valerga et al., *Organometallics*, 2000, 5384). Расстояние $\text{Ru}\cdots\text{Cp}$ (1.817 Å) в **13** равно аналогичному в **14** (1.816 Å). Расстояния от Ru до плоскости аренового лиганда в **13** (1.704 Å) и **14** (1.702 Å) также практически одинаковы. Угол между плоскостями Cp и арена составляет 2.9°.

1.4. Фотохимический обмен арена в $[\text{CpRu}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)]^+$.

1.4.1. Синтез комплексов $[\text{CpRu}(\eta^6\text{-arene})]^+$ в органических растворителях. Поскольку катион **1** реагирует с неароматическими π - и π -лигандами, мы предположили возможность прямого обмена нафталина на другие арены с образованием новых ареновых комплексов $[\text{CpRu}(\eta^6\text{-arene})]^+$. Действительно, в условиях облучения видимым светом комплекс **1** реагирует с избытком *para*-ксилола (8 экв.) в растворе CH_2Cl_2 с образованием катиона $[\text{CpRu}(\eta^6\text{-1,4-C}_6\text{H}_4\text{Me}_2)]^+$ (**15a**), однако конверсия за 3 часа облучения составляет всего 5%. При замене противоиона PF_6^- на более нуклеофильные BF_4^- и CF_3SO_3^- нам удалось увеличить конверсию до 26% и 40%, соответственно. Замена CH_2Cl_2 на более сильно координирующиеся Me_2CO и THF (в виде смеси 1:1 THF/ CH_2Cl_2) позволяет достичь полной конверсии за 3 часа облучения. Вероятно, в данном случае скорость реакции возрастает из-за уменьшения E_a перехода $\eta^6 \rightarrow \eta^4$ за счет стабилизации промежуточно образующихся η^4 -интермедиатов путем образования связи противоиона или растворителя с металлом.

При использовании ацетона или смеси THF/ CH_2Cl_2 в качестве растворителя нами были синтезированы ареновые комплексы, содержащие как донорные (**15a-f**, **16**, **17**), так и акцепторные заместители в бензольном кольце (**15g**) (схема 12). Однако в случае *para*-дихлорбензола, из-за наличия двух сильных электроноакцепторных заместителей в арене, реакция образования обмена арена не происходит, а преимущественно наблюдается разложение катиона **1**.

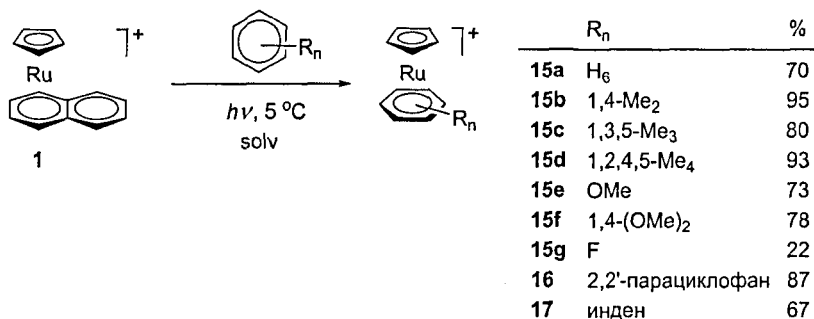


Схема 12

Следует подчеркнуть, что в бензольном комплексе $[\text{CpRu}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]^+$ обмен арена возможен только при УФ-облучении в ацетоне.

Строение всех полученных комплексов было доказано методом ЯМР ^1H и элементным анализом. В спектрах ЯМР ^1H наблюдается характерный сигнал цикlopентадиенильного лиганда в области 4.5–5.5 м.д. Сигналы кольцевых протонов аренового лиганда при координации металла смещаются в область более сильных полей на 1.0–1.5 м.д., что предположительно связано с ослаблением кольцевого магнитного тока π -системы арена из-за прямого донирования электронов π -системы на орбитали атома металла.

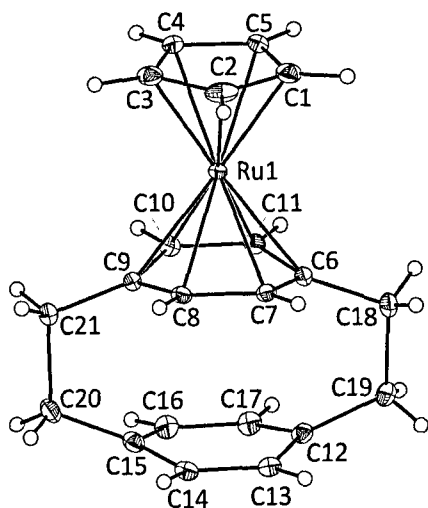


Рис. 4. Структура катиона 16

Структура катиона 16, исследованная с помощью метода РСА, приведена на рис. 4. Расстояние $\text{Ru}\cdots\text{Cp}$ в 16 (1.816 Å) равно аналогичному в цимольном комплексе 13 (1.817 Å). При координации металла происходит удлинение C–C связей в арене на 0.01–0.02 Å. Так, сумма длин связей координированного кольца составляет 8.494 Å, а аналогичная сумма для некоординированного составляет 8.391 Å. Интересно отметить, что связи C6–C18 (1.505 Å) и C9–C21 (1.503 Å) короче, чем C12–C19 и C15–C20 (1.514 Å). Предположительно, это

связано с увеличением длин С-С связей в координированном арена, а также увеличением гиперконъюгации мостиковых CH₂-групп и аренового кольца.

При облучении катиона **1** с избытком 1,3,5-циклогептатриена или циклооктатетраена нами были синтезированы η⁶-триеновые комплексы **18** и **19** (схема 13):

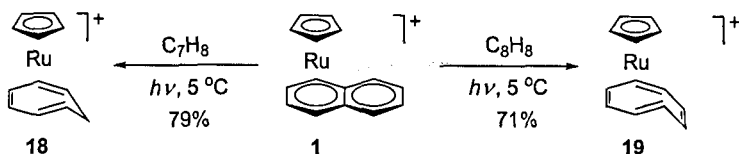


Схема 13

1.4.2. Синтез ареновых комплексов в воде.

При использовании органических растворителей электроноакцепторные арены (например, *para*-дихлорбензол) не вступают в фотохимическую реакцию обмена арена с катионом **1**. Известно, что наиболее высокая скорость замещения арена наблюдается при проведении реакции в спиртах (MeOH, EtOH) и в воде. Нами обнаружено, что комплексы с электроноакцепторными аренами можно синтезировать при использовании воды в качестве растворителя. При этом необходимо использовать водорастворимый комплекс [1]BF₄. Реагирующие арены также должны быть водорастворимыми. Действительно, катион **1** реагирует с бензойной и фталевой кислотами, а также ацетофеноном с образованием комплексов **15h,i** и **20** (схема 14):

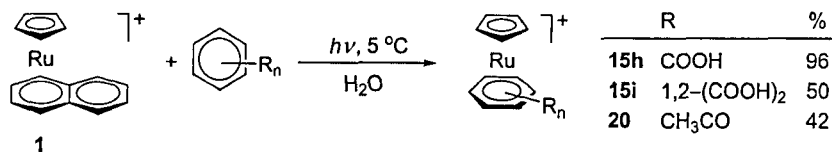


Схема 14

Эксперименты ЯМР ¹H показали, что катион **1** в D₂O реагирует даже с такими электроноакцепторными аренами, как хлор- (**15j**) и бромбензойные кислоты (**15k,l**) (схема 15). Однако из-за низкой растворимости исходных кислот реакция идет достаточно медленно (конверсия 50–60% за 12 часов).

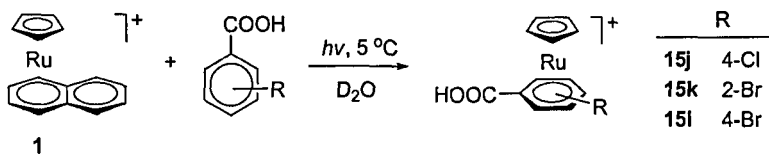


Схема 15

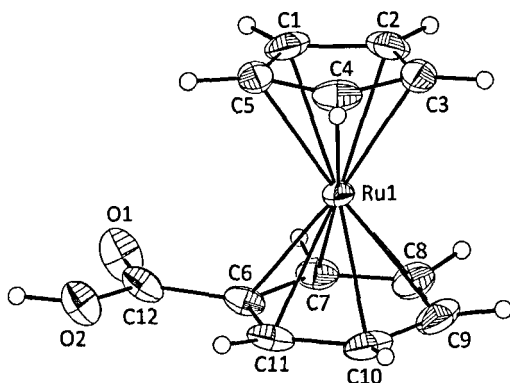


Рис. 5. Структура катиона **15h**.

Структура катиона **15h**, исследованная с помощью метода PCA, приведена на рис. 5. В целом, она похожа на $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R}')\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{COOH})]^+$ ($\text{R}' = \text{CH}_2\text{OH}$, **21**; К.Т. Holman et al., *Organometallics*, **2008**, *27*, 1823). Интересно, что расстояния $\text{Ru}\cdots\text{C}_5$ в **15h** (1.807 Å) и **21** (1.803 Å) практически одинаковы. Расстояния от Ru до плоскости аренового лиганда в **15h** и **21** также одинаковы (1.695 Å). Карбоксильная группа отогнута в сторону атома металла от плоскости аренового лиганда на 5.9° и участвует в образовании водородной связи с другой молекулой катиона **15h** ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 1.622 Å). Между циклопентадиенильным и ареновым лигандами соседних молекул наблюдается стэкинг-взаимодействие с кратчайшим расстоянием 3.342 Å.

1.4.3. Синтез комплексов с ароматическими аминокислотами.

Нам было интересно изучить возможность введения фрагмента $[\text{CpRu}]^+$ в структуру простейших ароматических аминокислот. Действительно, оказалось, что комплекс **1** реагирует в мягких условиях с фенилаланином, тирозином и триптофаном с образованием катионов **22a-c** (схема 16). Реакция протекает за

2–3 часа с практически количественным выходом даже при отсутствии инертной атмосферы, что упрощает синтез и выделение продуктов.

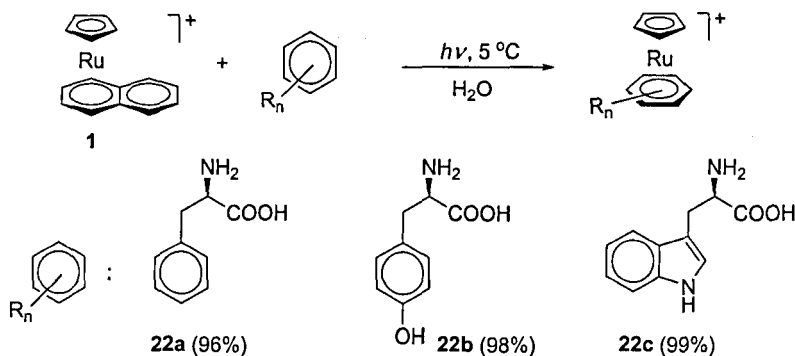


Схема 16

Важно отметить, что фрагмент $[\text{CpRu}]^+$ не затрагивает функциональные группы аминокислот (NH_2 , COOH , OH) с образованием полусэндвичевых комплексов со связями Ru-N и Ru-O . Поэтому, в отличие от ранее используемых методов, в нашем случае не требуется защита этих групп.

Кроме того, нами было показано, что реакция катиона **1** с фенилаланином приводит к образованию целевого комплекса **22a** в присутствии большинства природных неароматических аминокислот (аланин, аргинин, аспарагиновая кислота, глутаминовая кислота, глутамин, гистидин, лейцин, изолейцин, лизин, пролин, серин, треонин, валин), моносахаридов (глюкоза, галактоза) и нуклеотидов (аденозинтрифосфат натрия).

Мы предполагаем, что столь высокая хемоселективность реакции обусловлена сольватацией групп NH_2 , COOH и OH в воде за счет образования водородных связей. Единственная функциональная группа, которая блокирует образование аренового комплекса – это тиольная группа SH , содержащаяся, например, в природной аминокислоте – цистеине. Это связано с высокой прочностью и легкостью образования связи Ru-S , а также низкой степенью сольватации SH -группы в водном растворе.

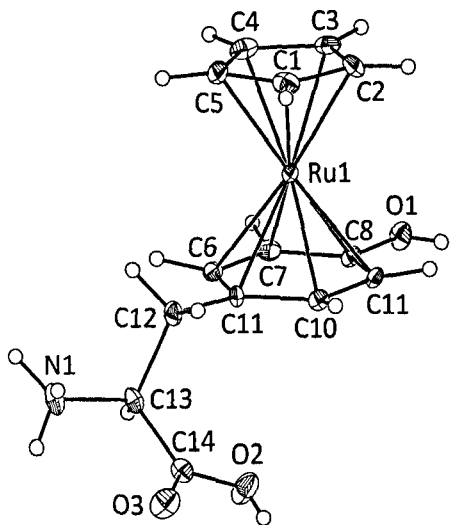


Рис. 6. Структура дикатиона $[22b-H]^{2+}$. (сред. 2.192 Å). Аналогичный эффект был обнаружен в дикатионном рутениевом комплексе тирозина $[(\eta^6\text{-цимол})Ru(\eta^6\text{-тирозин})]^{2+}$ (W.S. Sheldrick, J.M. Wolff, *Chem. Ber.*, 1997, 130, 981).

Возможность введения фрагмента $[CpRu]^+$ в структуру ароматических аминокислот позволяет использовать данный подход для селективного введения рутениевых меток в белки, содержащих такие аминокислоты. Это представляет интерес с точки зрения разработки новых методов анализа структуры и свойств белковых молекул.

1.4.4. Взаимодействие $[CpRu(\eta^6-C_{10}H_8)]^+$ с катионом 1-нафтиламмония.

Как уже отмечалось выше, бензольный комплекс $[CpRu(\eta^6-C_6H_6)]^+$ не обменивает ареновый лиганд при облучении видимым светом. Поэтому, реакция обмена нафталинового лиганда на неконденсированный арен в катионе 1 является необратимой. В то же время, обмен нафталина на другой конденсированный арен должен быть обратим. В качестве примера обратимой реакции мы изучили обмен нафталина на катион 1-нафтиламмония $C_{10}H_7NH_3^+$ (23, в виде водорастворимой соли с анионом BF_4^-). Можно предположить, что

Для протонированной формы 22b, дикатиона $[22b-H]^{2+}$ (в виде соли с $[SiF_6]^{2-}$) было проведено рентгеноструктурное исследование (рис. 6). Расстояние $Ru \cdots Cp$ (1.812 Å) в дикатионе $[22b-H]^{2+}$ близко к аналогичному в комплексе 1 (1.811 Å). Атом C8 отогнут от плоскости кольца координированного арена на 4.0° , что связано с сопряжением OH-группы и бензольного кольца. Этот эффект вызывает удлинение связи $Ru-C8$ (2.269 Å) на 0.08 Å по сравнению с остальными связями $Ru-C_{арене}$

выпадение нафталина в осадок при проведении этой реакции в воде может сдвигать равновесие в сторону образования целевого продукта.

Для лиганда **23** возможно существование двух изомерных дикатионных комплексов **24a** и **24b**, которые отличаются положением аммонийной группы. Катион **24a**, в котором атом рутения координирован по незамещенному кольцу, термодинамически более выгоден, чем **24b**, что связано с дестабилизирующим влиянием электроноакцепторной группы NH_3^+ . Согласно DFT-расчетам (BP86/6-31G**+(C,H,N);def2-TZVP(Ru)/PCM), константы равновесия между **24b** и **24a** в CH_2Cl_2 и H_2O составляют 5.6 ($\Delta E = -4.04$ ккал/моль) и 4.7 ($\Delta E = -3.60$ ккал/моль), соответственно.

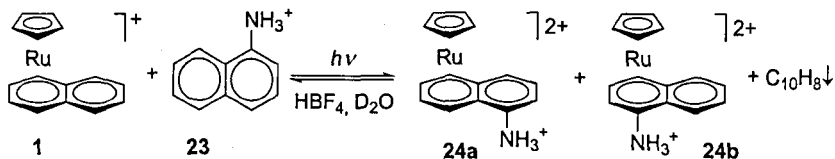


24a



24b

Образование комплексов **24a,b** реакцией катиона **1** с лигандом **23** термодинамически невыгодно из-за электроноакцепторного характера группы NH_3^+ . Действительно, согласно DFT-расчетам, даже в случае образования наиболее стабильного изомера **24a** в CH_2Cl_2 или H_2O значения констант равновесия составляют 1.2×10^{-2} ($\Delta E = +2.44$ ккал/моль) и 2.2×10^{-6} ($\Delta E = +7.20$ ккал/моль), соответственно. Несмотря на это, облучение **1** и **23** (1:1) в D_2O (в присутствии HBF_4) в течение 6 часов привело к образованию равновесной смеси **1** и дикатионов **24a,b** с соотношением 5:5:1 (схема 17), что объясняется смещением равновесия благодаря выпадению нафталина в осадок. Кислота использовалась для предотвращения депротонирования группы NH_3^+ в образующихся комплексах **24a,b**. Последующее облучение в течение 6 часов не изменило соотношение комплексов, что свидетельствует о достижении равновесия. Экспериментальное значение константы равновесия между **24a/24b** оказалось очень близким к полученному из DFT-расчетов ($K_{\text{эксп}} \approx 5$, $K_{\text{расч.}} = 4.7$).



Соотношение **1** : **24a** : **24b** = 5 : 5 : 1

Схема 17

Таким образом, наш эксперимент подтвердил возможность смещения равновесия при использовании воды в обратимых реакциях обмена нафталина в комплексе 1.

1.5. Термический обмен арена в $[\text{CpRu}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)]^+$.

Нагревание комплекса 1 с избытком бензола (10 экв.) в 1,2-дихлорэтано в течение 6 часов привело к образованию катиона **15a** с конверсией 10%. При замене растворителя на более сильно координирующий нитрометан конверсия составила 33% за 6 часов. Полной конверсии нам удалось достичь путем добавления небольшого количества ацетонитрила (10 экв.). Предположительно, реакция ускоряется за счет промежуточного образования сольватного комплекса $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$. В таких условиях нами были получены катионы **15a-d,m** (схема 18). В частности был получен гексаметилбензолый комплекс **15m**, который не удается получить в фотохимических условиях.

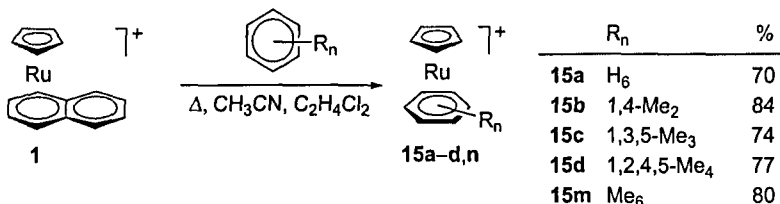


Схема 18

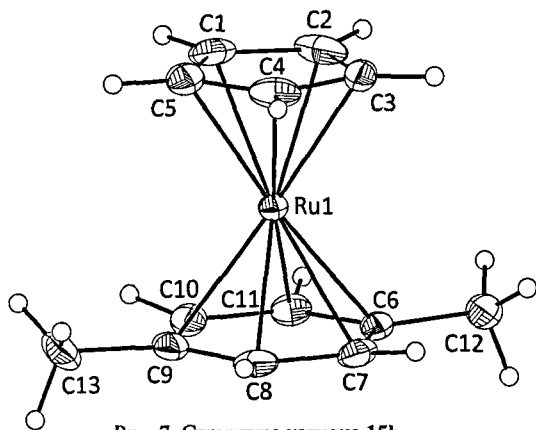


Рис. 7. Структура катиона **15b**.

Структура катиона **15b**, исследованная с помощью метода РСА, приведена на рис. 7. Расстояние $\text{Ru}\cdots\text{Cp}$ в **15b** (1.816 Å) равно аналогичному в $[\text{CpRu}(\eta^6\text{-сумене})]^+$ (**13**) (1.817 Å). Расстояния от Ru до плоскости аренового лиганда в **15b** (1.699 Å) и **13** (1.704 Å) практически одинаковы.

1.6. Закономерности реакций обмена арена в комплексе $[\text{CpRu}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)]^+$.

Нами найдено, что при повышении нуклеофильности противоиона в ряду $[\text{B}(3,5\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]^- < \text{PF}_6^- \ll \text{BF}_4^- < \text{CF}_3\text{SO}_3^-$, увеличивается скорость замещения нафталина в катионе **1**. Рост координирующей способности растворителя также приводит к увеличению скорости реакции ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 \ll \text{THF}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{Me}_2\text{CO} < \text{H}_2\text{O}$). Как уже отмечалось выше, это связано со стабилизацией промежуточно образующихся η^4 -интермедиатов путем образования связи противоиона или растворителя с атомом металла.

Поскольку фрагмент $[\text{CpRu}]^+$ является акцепторным, можно предположить, что скорость реакции замещения нафталина в комплексе **1** будет возрастать при увеличении числа донорных заместителей во входящем арене ($\text{C}_6\text{H}_6 < \text{C}_6\text{H}_5\text{Me} < 1,4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}_2 < 1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3 < 1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4 < \text{C}_6\text{HMe}_5 < \text{C}_6\text{Me}_6$). Действительно, оказалось, что комплекс **1** реагирует с *para*-ксилолом быстрее, чем с бензолом. Однако при переходе от ксилола к мезитилу, скорость реакции обмена не выросла, а наоборот упала до уровня бензола. Это связано с тем, что стерический эффект трех метильных групп нивелирует их благоприятный донорный эффект. В случае дуrolа и гексаметилбензола еще большие стерические затруднения приводят к дальнейшему замедлению скорости реакции. На основании экспериментальных данных можно сделать вывод, что скорость реакции обмена возрастает в следующем ряду $\text{C}_6\text{Me}_6 \ll 1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4 < 1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3 \approx \text{C}_6\text{H}_6 < 1,4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}_2$. Таким образом, зависимость скорости реакции от входящего арена определяется суперпозицией электронного и стерического эффектов.

1.7. Природа связи Ru–арене в комплексах $[\text{CpRu}(\eta^6\text{-арене})]^+$.

Для оценки влияния донорных заместителей на прочность связи Ru–арене нами были проведены квантово-химические расчеты ареновых комплексов с использованием анализа разложения энергии (energy decomposition analysis, сокр. EDA). Согласно модели EDA, энергию взаимодействия ΔE_{int} между двумя фрагментами можно разделить на три компоненты:

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{orb}}$$

E_{elstat} – это энергия электростатического взаимодействия, ΔE_{Pauli} представляет собой энергию отталкивания заполненных электронных оболочек, а ΔE_{orb} –

стабилизирующего орбитального взаимодействия. Отношение $\Delta E_{elstat}/\Delta E_{orb}$ характеризует электростатический/ковалентный характер связи.

EDA-анализ показал, что связь Ru–arene в комплексах $[CpRu(\eta^6\text{-arene})]^+$ имеет преимущественно ковалентный характер (~55%) (табл. 1). При увеличении числа донорных групп в кольце (Me, OMe) прочность связи Ru–arene увеличивается (рис. 8), причем этот прирост обусловлен в основном увеличением электростатического притяжения (44.0–45.8%, рис. 9). Орбитальное взаимодействие и отталкивание Паули меняются незначительно.

Таблица 1. EDA анализ связи $[CpRu]^+$ –arene. Энергия приведена в ккал/моль.

arene	ΔE_{int}	ΔE_{elstat}	ΔE_{orb}	ΔE_{Pauli}
C_6H_6	-85.05	-133.16 (44.0%)	-169.44 (56.0%)	217.55
C_6H_5Me	-88.00	-136.84 (44.5%)	-170.66 (55.5%)	219.50
1,4- $C_6H_4Me_2$	-90.87	-140.15 (44.9%)	-171.97 (55.1%)	221.24
1,3,5- $C_6H_3Me_3$	-93.47	-143.24 (45.3%)	-173.12 (54.7%)	222.89
1,2,4,5- $C_6H_2Me_4$	-94.99	-143.72 (45.4%)	-172.79 (54.6%)	221.52
C_6HMe_5	-96.75	-145.13 (45.6%)	-172.79 (54.4%)	221.17
C_6Me_6	-98.69	-147.04 (45.8%)	-173.71 (54.2%)	222.06
1,4- $C_6H_4(OMe)_2$	-92.32	-135.91 (44.4%)	-169.53 (55.6%)	213.13

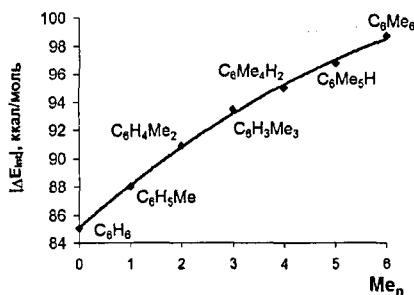


Рис. 8. Энергия взаимодействия Ru–arene.

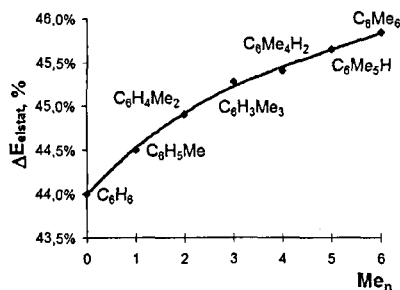


Рис. 9. Вклад электростатического взаимодействия.

1.8. Гаптотропные перегруппировки.

Как было показано на примере 1-нафтиламмония, выпадение нафталина при проведении реакций обмена арена в воде способствует образованию новых ареновых комплексов даже с электроноакцепторными заместителями. Мы использовали данный эффект для синтеза комплексов с нафталинкарбоновой кислотой. Оказалось, что катион **1** обменивает нафталиновый лиганд на анион нафталин-2-карбоновой кислоты с образованием равновесной смеси двух изомерных нейтральных комплексов **25a** и **25b** с соотношением 2.75:1. Выпадение нафталина позволяет достичь конверсии 100% всего за 12 часов облучения. После добавления HBF_4 к реакционной смеси и последующего облучения в течение еще 1 часа был выделен чистый протонированный комплекс $[\mathbf{25aH}]^+$, не содержащий изомера $[\mathbf{25bH}]^+$ (схема 19).

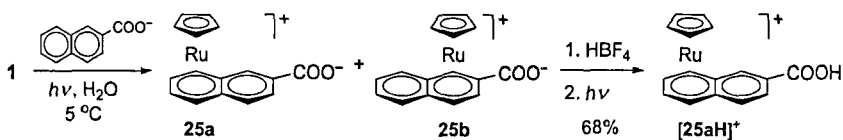


Схема 19

По-видимому, при протонировании смеси нейтральных комплексов **25a** и **25b** и последующем облучении происходит перегруппировка образующегося катиона $[\mathbf{25bH}]^+$ в более термодинамически выгодный изомер $[\mathbf{25aH}]^+$ (схема 20). Более высокая стабильность последнего объясняется электроноакцепторным влиянием COOH -группы. Этот факт подтвердили данные EDA-анализа связи $[\text{CrRu}]^+ - [\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COOH}]$; энергия этой связи в катионе $[\mathbf{25aH}]^+$ (78.1 ккал/моль) больше, чем в $[\mathbf{25bH}]^+$ (77.1 ккал/моль).

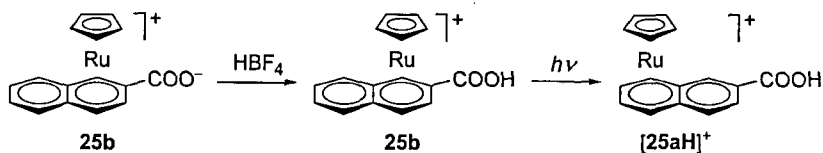


Схема 20

Мы обнаружили, что процесс изомеризации обратим. Так, депротонирование $[25aH]^+$ под действием K_2CO_3 приводит к образованию **25a**, а последующее облучение в течение 1 часа приводит к образованию равновесной смеси **25a** и **25b** с первоначальным соотношением 1:2.75 (схема 21). Интересно, что без облучения перегруппировка **25a** в **25b** не идет.

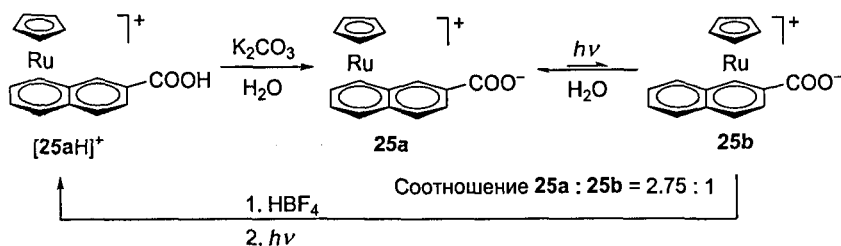


Схема 21

Движущей силой этих превращений является различный электроноакцепторный эффект карбоксильной $COOH$ и карбоксилатной COO^- групп.

ВЫВОДЫ

1. Предложено использовать нафталиновый комплекс $[\text{CpRu}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)]^+$ (**1**) в качестве удобного синтона фрагмента $[\text{CpRu}]^+$.
2. Показано, что нафталиновый лиганд в этом комплексе вытесняется под действием галогенид-ионов. Проведение реакции в присутствии π - и π -донорных лигандов позволяет синтезировать комплексы типа CpRuL_2Hal .
3. Разработан новый метод синтеза несимметрично замещенных рутеноценов.
4. Обнаружено, что катион **1** обменивает нафталиновый лиганд на другие арены в фотохимических и термических условиях. Скорость реакции увеличивается с повышением нуклеофильности противоиона и растворителя.
5. Согласно методу разложения энергии, связь Ru–arene в комплексах $[\text{CpRu}(\eta^6\text{-arene})]^+$ имеет преимущественно ковалентный характер (54–56%). Вклад электростатической составляющей (44–46%) возрастает с увеличением числа донорных заместителей в ареновом лиганде.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Э.Э. Карслян, А.И. Коновалов, Д.С. Перекалин, П.В. Петровский, А.Р. Кудинов. Новый метод синтеза замещенных рутеноценов. *Изв. АН, Сер. Хим.*, **2008**, 1997–1998.
2. Э.Э. Карслян, Д.С. Перекалин, П.В. Петровский, К.А. Лысенко, А.Р. Кудинов. Термический обмен арена в нафталиновом комплексе $[\text{CpRu}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)]^+$. *Изв. АН, Сер. Хим.*, **2008**, 2158–2160.
3. Э.Э. Карслян, Д.С. Перекалин, П.В. Петровский, А.О. Борисова, А.Р. Кудинов. Фотохимический обмен арена в нафталиновом комплексе $[\text{CpRu}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)]^+$. *Изв. АН, Сер. Хим.*, **2009**, 572–574.
4. D.S. Perekalin, E.E. Karslyan, P.V. Petrovskii, Yu.V. Nelyubina, K.A. Lyssenko, A.S. Kononikhin, E.N. Nikolaev, A.R. Kudinov. Synthesis of Ruthenium π -Complexes of Aromatic Amino Acids and Small Peptides. *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 8466–8470.

5. D.S. Perekalin, E.E. Karslyan, A.R. Kudinov. Ruthenium complexes with aromatic aminoacids. *International Conference on Organometallic and Coordination Chemistry, 2008, Russia, September 2–8, Y16.*
6. А.И. Коновалов, Э.Э. Карслян, Д.С. Перекалин, А.Р. Кудинов. Замещение нафталина в катионном комплексе $[\text{CpRu}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)]^+$. *Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2009", 2009, Москва, Апрель 14–17, с. 50.*
7. А.И. Коновалов, Э.Э. Карслян, Д.С. Перекалин, А.Р. Кудинов. Фотохимический обмен нафталина на различные σ - и π -лиганды в нафталиновом комплексе $\text{CpRu}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)^+$. *XIX Менделеевская конференция молодых ученых, 2009, Санкт-Петербург, 29 июня – 3 июля, с. 91.*
8. D.S. Perekalin, E.E. Karslyan, A.R. Kudinov. New method for synthesis of cyclopentadienyl ruthenium complexes based on substitution of the naphthalene ligand. *Chemistry of Organometallic Compounds: Results and Prospects, 2009, Moscow, September 28 – October 2, p. 224.*
9. E.E. Karslyan, D.S. Perekalin, A.I. Konovalov, A.R. Kudinov. Naphthalene substitution in ruthenium complex $[\text{CpRu}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)]^+$. *Chemistry of Organometallic Compounds: Results and Prospects, 2009, Moscow, September 28 – October 2, p. 253.*
10. D.S. Perekalin, E.E. Karslyan, K.A. Lyssenko, A.R. Kudinov. Efficient synthesis of ruthenium complexes via naphthalene replacement in $[\text{CpRu}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)]^+$. *XVIII EuCheMS International Conference on Organometallic Chemistry, 2009, Göttenburg, June 22–25, P-113.*
11. D.S. Perekalin, E.E. Karslyan, A.I. Konovalov, E.A. Trifonova, A.R. Kudinov. Synthesis of cyclopentadienyl ruthenium complexes via naphthalene substitution in $[\text{CpRu}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)]^+$. *International Conference on Organometallic and Coordination Chemistry, 2010, Russia, September 3–10, O20.*

Подписано в печать: 25.10.2010

Заказ № 4368 Тираж - 130 экз.

Печать трафаретная.

Типография «11-й ФОРМАТ»

ИНН 7726330900

115230, Москва, Варшавское ш., 36

(499) 788-78-56

www.autoreferat.ru