

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

На правах рукописи



Трифорова Евгения Александровна

**СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ
ЦИКЛОГЕКСАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ**

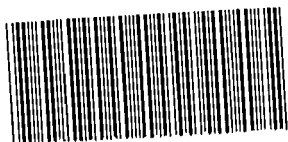
02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

29 АПР 2015

Москва – 2015



005568166

Работа выполнена в лаборатории π -комплексов переходных металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Научный руководитель:

Перекалин Дмитрий Сергеевич
кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории π -комплексов переходных металлов ИНЭОС РАН

Официальные оппоненты:

Опруненко Юрий Федорович
доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник
Федерального государственного
образовательного учреждения высшего
профессионального образования «Московский
государственный университет имени М.В.
Ломоносова»

Ройгерштейн Дмитрий Михайлович
кандидат химических наук, доцент
Государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования города Москвы «Московский
городской педагогический университет»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт органической
химии имени Н.Д. Зелинского Российской
академии наук (ИОХ РАН)

Защита диссертации состоится 21 мая 2015 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.250.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН.
Автореферат разослан «14» апреля 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.250.01
кандидат химических наук



Ольшевская В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одной из важных задач современной химии является эффективный и экономичный синтез соединений со сложной структурой, необходимых для высокотехнологичных областей экономики. Эта задача может быть решена с помощью каталитических реакций, которые позволяют в одну стадию превратить простые исходные вещества в целевые продукты. Важным классом катализаторов для таких реакций являются циклопентаденильные комплексы рутения. Они широко применяются для разнообразных трансформаций алкенов и алкинов, а также в синтезе карбо- и гетероциклов. В то же время, аналогичные циклогексаденильные комплексы рутения и их каталитические свойства остаются практически неизученными из-за отсутствия общих методов синтеза таких соединений.

Цель работы. Целью настоящего диссертационного исследования является создание простого и универсального метода синтеза циклогексаденильных комплексов рутения, а также изучение их свойств и каталитической активности.

Научная новизна и практическая ценность.

Предложены новые рутениевые катализаторы $[(C_5R_5)Ru(C_{10}H_8)]^+$ ($R = H, Me$) для циклотримеризации алкинов и нитрилов. Установлено, что введение метильных групп в циклопентаденильный лиганд принципиально изменяет характер взаимодействия комплексов рутения $[CpRu(MeCN)_3]^+$ и $CpRu(cod)Cl$ с алкинами.

Разработано два новых метода синтеза циклогексаденильных комплексов рутения с аренами $[(Chd)Ru(arene)]^+$ ($Chd = C_6H_7, C_6H_3Me_4$), а также предложены подходы к получению полусэндвичевых соединений $[(Chd)RuL_3]^+$. На основе предложенных методов синтезирован широкий круг неизвестных ранее циклогексаденильных комплексов.

Исследована каталитическая активность полученных соединений в реакциях трансформаций алкинов и показано, что нафталиновый комплекс

$[(C_6H_3Me_4)Ru(C_{10}H_8)]^+$ проявляет умеренную активность в реакции циклотримеризации.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования, от постановки задачи и выполнения синтетической работы, до анализа и опубликования полученных результатов.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на международной конференции «Catalysis in Organic Synthesis» (Москва, 2012), международной конференции «20th EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry» (Сент-Эндрюс, Шотландия, 2013), международном симпозиуме «Modern Trends in Organometallic Chemistry and Catalysis», посвященном 90-летию со дня рождения академика М.Е. Вольпина (Москва, 2013) и на международной конференции «Химия элементоорганических соединений и полимеров», посвященной 60-летию ИНЭОС РАН (Москва, 2014).

Публикации. Результаты работы изложены в 5 статьях в рецензируемых научных журналах и 4 тезисах докладов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Работа изложена на 137 страницах, содержит 9 рисунков, 72 схемы и 2 таблицы. Библиография включает 246 ссылок.

Диссертационное исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-32044) и гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук (№ МК-4261.2014.3).

Исследование структур синтезированных соединений было выполнено в лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН к.х.н. Ю. В. Нелюбиной. Элементные анализы были выполнены в лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН Бараконской И. Г., ЯМР-спектры были получены в лаборатории ядерного магнитного резонанса ИНЭОС РАН. Автор выражает искреннюю благодарность перечисленным выше сотрудникам, а также всем сотрудникам лаборатории π -Комплексов переходных металлов за активное участие в обсуждениях и полезных дискуссиях в ходе выполнения работы

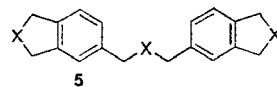
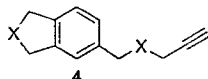
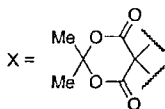
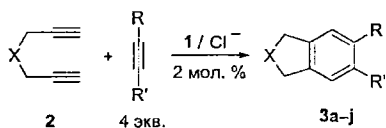
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Каталитическая активность циклопентаденильных комплексов рутения

1.1 Каталитическая активность комплексов $[(C_5R_5)Ru(C_{10}H_8)]^+$ ($R = H, Me$) в реакции циклотримеризации алкинов

Комплексы $(C_5R_5)Ru(cod)Cl$ ($R = H, Me, cod = 1,5$ -циклооктадиен) относятся к наиболее эффективным катализаторам циклотримеризации алкинов с образованием ароматических соединений. Предполагается, что реальной каталитической частицей этого процесса является координационно ненасыщенный хлорид $[(C_5R_5)RuCl]$, образующийся из $(C_5R_5)Ru(cod)Cl$. Недавно в нашей лаборатории было показано, что частицы $[CpRuCl]$ могут быть сгенерированы из легкодоступного и стабильного на воздухе лабильного нафталинового комплекса $[CpRu(C_{10}H_8)]^+$ (1). Поэтому мы решили исследовать каталитическую активность комплекса $[CpRu(C_{10}H_8)]^+$ (1) в реакции циклотримеризации алкинов.

Мы обнаружили, что реакция динна 2 с 1-гексином (1 экв.) в CH_2Cl_2 в присутствии комплекса 1 (2 мол. %) и Cl^- (2 мол. %) протекает со 100% конверсией за 1 ч, давая индан 3a с выходом 47% (схема 1). Побочными продуктами этой реакции являются димер 4 (30%) и тример 5 (16%) исходного динна 2. Использование четырехкратного избытка 1-гексина и постепенное прибавление раствора динна в реакционную смесь позволяет подавить образование 4 и 5 (выходы 9% и 4%, соответственно) и получить целевой индан 3a с выходом 85%. Дальнейшие реакции проводились в оптимизированных условиях (с использованием 4 эквивалентов соответствующего алкина). По такой методике нами был получен инданов 3a-1 с выходами 54–87% (схема 1).



R	R'	вещество, ВЫХОД (%)
Bu	H	3a, 85 (47) ^a
Hex	H	3b, 87
Ph	H	3c, 76
SiMe ₃	H	3d, 54
Et	Et	3e, 37 (65) ^b
H	H	3f, 56
(CH ₂) ₄ C≡CH	H	3g, 80
(CH ₂) ₃ OH	H	3h, 75
CH ₂ OH	H	0
CH ₂ NHMe	H	0
CH ₂ NMeBoc	H	3i, 67
CH ₂ OMe	H	3j, 63
CH ₂ OAc	H	3k, 69
CH ₂ Br	H	0
Hex	Br	0
(CH ₂) ₂ Br	H	3l, 70

^a в реакции с 1 экв. 1-гексина. ^b в реакции с 10 экв. 3-гексина.

Схема 1

Важно отметить, что реакция сотримеризации протекает на воздухе и при комнатной температуре. Циклотримеризация проходит также в присутствии других галогенид- и псевдогалогенид-анионов, причем скорость реакции уменьшается в ряду $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{N}_3^- > \text{CN}^- \gg \text{F}^-$.

Нами изучено влияние некоторых функциональных групп в алкине на процесс циклотримеризации. Оказалось, что удаленная от тройной связи функциональная группа не затрудняет реакцию. Так, взаимодействие диина 2

с пент-1-ин-5-олом гладко дает арен **3h** (выход 75%, таблица 1). Напротив, при взаимодействии диина **2** с пропаргиловым спиртом целевой продукт не образуется; вместо этого в реакционной смеси были обнаружены тримеры пропаргилового спирта 1,2,4- $C_6H_3(CH_2OH)_3$ и 1,3,5- $C_6H_3(CH_2OH)_3$ (схема 2). Аналогично протекает реакция с *N*-метилпропаргиламином, *N,N*-диметилпропаргиламином и метиловым эфиром пропиоловой кислоты. По-видимому, функциональная группа в α -положении к тройной связи координируется с атомом рутения, меняя направление реакции. Сходные закономерности были выявлены для галоген-замещенных алкинов.

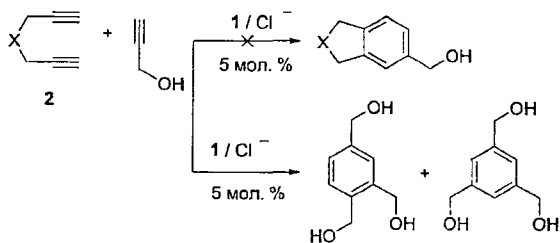


Схема 2

Защищенные функциональные группы в пропаргильном положении алкина не затрудняют процесс циклотримеризации: так, нам удалось получить продукт сотримеризации диина **2** с Вос-защищенным производным *N*-метилпропаргиламина **3i** (67%), а также с метилпропаргильным эфиром **3j** (63%) и пропаргилацетатом **3k** (69%) (таблица 1).

Нами была также исследована активность катализатора $1/Cl^-$ в реакции сотримеризации диinov с алкенами и нитрилами, приводящей к образованию 1,3-циклогексадиенов и пиридинов, соответственно. Алкены вступают в процесс сотримеризации медленно, поэтому для подавления побочного процесса тримеризации диина необходимо использование большого избытка алкена. Нам было показано, что взаимодействие 2,5-дигидрофурана (20 экв.) с дином **2** в присутствии 5 мол. % катализатора $1/Cl^-$ приводит к образованию продукта **6** с выходом 67% (схема 3). В то же время в

аналогичной реакции бутилвинилового эфира с диеном **2** продукт соотримеризации получить не удастся. Взаимодействие диена **2** с двумя эквивалентами малонитрила в присутствии 5 мол. % катализатора **1**/Cl⁻ при 70 °С гладко дает пиридин **7** (92%). Напротив, в реакции соотримеризации диена **2** с фумаронитрилом, хлоронитрилом и ацетонитрилом конверсия диена не наблюдалась.

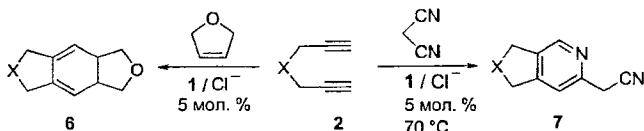


Схема 3

Таким образом, комплекс **1** в присутствии аниона Cl⁻ эффективно катализирует циклотримеризацию алкинов. Он обладает активностью, сопоставимой с широко распространенным катализатором Cr^{*}Ru(cod)Cl. Однако катализатор **1** не устойчив к некоторым функциональным группам в алкине. По-видимому, наличие пяти электронодонорных и экранирующих рутениевый центр метильных заместителей в Cr^{*} лиганде катализатора увеличивает стабильность и селективность каталитически активной частицы [Cr^{*}RuCl] по сравнению с частицей [CrRuCl]. Поэтому, мы исследовали каталитическую активность пентаметилциклопентадиенильного комплекса рутения [Cr^{*}Ru(C₁₀H₈)]⁺ (**8**).

Оказалось, что при комнатной температуре замещение нафталина в **8** происходит значительно медленнее, чем в незамещенном комплексе **1**, поэтому для генерации каталитически активной частицы [Cr^{*}RuCl] требуется нагревание до 70 °С. Нами было обнаружено, что в присутствии **8** (2 мол. %) и Cl⁻ диен **2** реагирует с пропаргиловым спиртом, давая индан **3m** с выходом в 94% (схема 4). Аналогичная реакция с фумаронитрилом привела к образованию пиридина **9** с выходом 47%. Обе реакции не удавалось провести с незамещенным комплексом **1** в качестве катализатора.

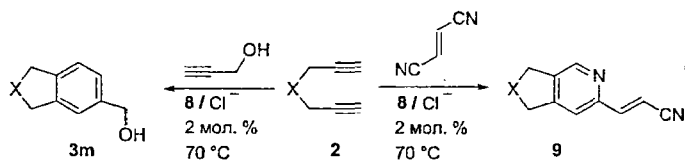


Схема 4

По-видимому, толерантность **8** к функциональным группам в субстрате схожа с широко используемым комплексом $Cp^*Ru(cod)Cl$, так как он способен генерировать такую же каталитически активную частицу $[Cp^*RuCl]$. Важно отметить, что комплекс **8** является более удобным катализатором, чем $Cp^*Ru(cod)Cl$, так как он стабилен на воздухе и легкодоступен из $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ в одну стадию.

1.2 Каталитическая активность комплексов $CpRu(cod)Cl$ и $[CpRu(MeCN)_3]^+$ в реакции сочетания фенилацетилена с $AcOH$

Значительные различия в реакционной способности циклопентаденильных комплексов рутения по сравнению с пентаметилциклопентаденильными аналогами были обнаружены нами при изучении рутений-катализируемой реакции сочетания фенилацетилена в присутствии $AcOH$.

Ранее было показано, что циклооктадиеновый комплекс $Cp^*Ru(cod)Cl$ катализирует сочетание двух молекул фенилацетилена в присутствии $AcOH$ с образованием 1,4-дифенил-1-ацетокси-1,3-бутадиена (**10**, схема 5) с выходом 90%. Эта реакция протекает с промежуточным образованием рутенацикла $Cp^*Ru(C_6H_5)_2Cl$ (**12b**). Мы обнаружили, что аналогичная реакция сочетания в присутствии неметиллированного комплекса $CpRu(cod)Cl$ дает целевой диен **10** лишь с выходом 11%. При этом основным продуктом (выход 58%) является необычный биядерный комплекс рутения $CpRu(\mu-\sigma, \eta^3, \eta^3, \sigma-C_6H_3Ph_3)RuCp$ (**11**, схема 5) с мостиковым лигандом $C_6H_3Ph_3$.

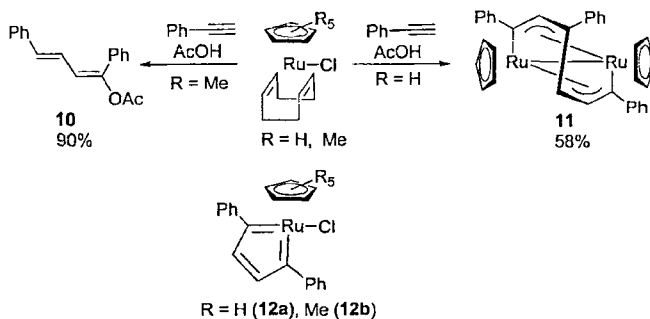


Схема 5

Несмотря на то, что механизм данной реакции не изучен, можно предположить, что сначала из $\text{CpRu}(\text{cod})\text{Cl}$ образуется рутенацикл $\text{CpRu}(\text{C}_4\text{H}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}$ (12a). Интермедиат 12a с незамещенным циклопентадиенильным лигандом труднее протонируется, чем его более донорный аналог 12b, и, соответственно, не образует целевого продукта 10. Кроме того, интермедиат 12a пространственно менее затруднен по сравнению с 12b, что облегчает его дальнейшую реакцию со вторым фрагментом $[\text{CpRu}]$ и фенилацетиленом, приводящую к образованию 11.

Реакция ацетонитрильного комплекса $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_3]^+$ с фенилацетиленом и AcOH в ТГФ также дает 11 (выход 38%). Однако аналогичная реакция в ацетонитриле протекает с образованием производного дигидроиндена 13 (выход 65%) в результате необычного отщепления Cp лиганда (Схема 6).

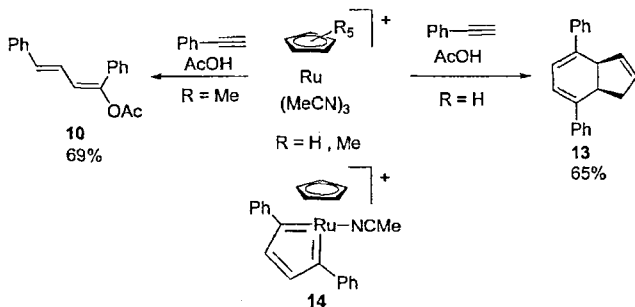


Схема 6

Расположение фенильных заместителей в **13** позволяет предположить, что это соединение образуется при разложении промежуточно образующегося металлацикла **14**. По-видимому, сильная координирующая способность ацетонитрила облегчает отрыв циклопентадиенильного лиганда от металлацикла **14**. Необходимо отметить, что реакция образования **13** легко протекает уже при комнатной температуре. Сходный процесс был описан ранее только для циклопентадиенил-карборанильных комплексов и титаноценов. Напротив, Cr^* -лиганд не отщепляется от комплекса $\text{Cr}^*\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}$ в аналогичных условиях: реакция фенилацетилена с AcOH в присутствии $[\text{Cr}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]^+$ в ацетонитриле дает диен **10** с выходом 69%.

Предполагаемый механизм отщепления Cr лиганда в комплексе $[\text{CrRu}(\text{MeCN})_3]^+$ был изучен при помощи DFT расчетов. Ключевой стадией в этом механизме является образование интермедиата с η^4 -координацией циклопентадиенильного лиганда через переходное состояние с барьером 10.8 ккал/моль. Важно отметить, что смена способа координации лиганда Cr является предполагаемой стадией некоторых каталитических реакций. Однако обычно при этом не происходит отщепление циклопентадиенила, наблюдаемое в данном случае.

Строение соединений **11** и **13** было подтверждено при помощи РСА (рис. 1 и 2). В целом геометрия комплекса **11** находится в соответствии с предполагаемой $\sigma, \eta^3: \eta^3, \sigma$ -координацией мостикового лиганда $\text{C}_6\text{H}_3\text{Ph}_3$. Расстояние между двумя атомами рутения Ru1-Ru2 в **11** составляет 2.728 Å, что свидетельствует о наличии одинарной связи, которая требуется для достижения металлами 18-электронной конфигурации.

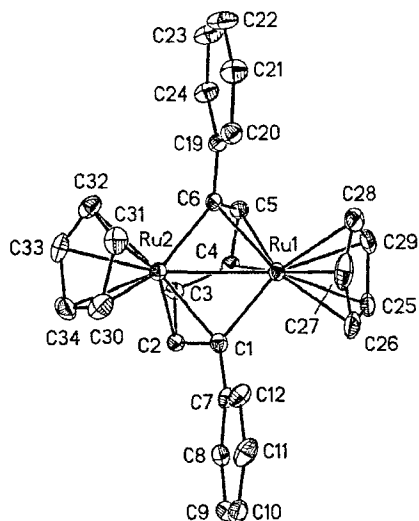


Рисунок 1. Структура комплекса 11. Атомы водорода не показаны для упрощения восприятия.

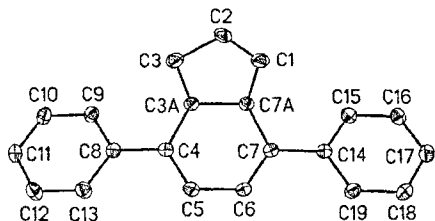


Рисунок 2. Структура соединения 13. Атомы водорода не показаны для упрощения восприятия.

Таким образом, CpRu и Cp*Ru комплексы проявляют значительно различающуюся реакционную способность в реакциях с алкинами. В то время как пентаметилциклопентадиенильные комплексы Cp*Ru(cod)Cl и [Cp*Ru(MeCN)₃]⁺ катализируют сочетание фенилацетилена с присоединением уксусной кислоты, их незамещенные циклопентадиенильные аналоги CpRu(cod)Cl и [CpRu(MeCN)₃]⁺, напротив,

вступают в стехиометрические превращения, прерывающие каталитический цикл. Подобные превращения Sr-комплексов могут служить объяснением их в целом более низкой каталитической активности по сравнению с аналогичными пентаметилциклопентадиенильными комплексами. С другой стороны, несмотря на большую активность в катализе Sr*-комплексов, высокая цена и сложность синтеза пентаметилциклопентадиена делает поиск новых, более доступных и эффективных катализаторов актуальной задачей. Поэтому, далее мы перешли к исследованию химии циклогексадиенильных комплексов.

2. Синтез циклогексадиенильных комплексов рутения

2.1 Синтез циклогексадиенильных комплексов рутения из $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Ru}(\text{MeCN})_3]^+$

Обычно циклогексадиенильные комплексы получают нуклеофильным присоединением к дикатионам $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\eta^6\text{-arene})]^{2+}$. Однако эта реакция несовместима со многими функциональными группами в арене и часто осложняется побочным процессом образования нейтральных частиц $(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)\text{Ru}(\eta^6\text{-arene})$ в результате дальнейшего восстановления целевых продуктов $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Ru}(\eta^6\text{-arene})]^+$.

Нами был предложен метод получения циклогексадиенильных комплексов рутения замещением лабильных ацетонитрильных лигандов в катионе $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Ru}(\text{MeCN})_3]^+$ (15). Родоначальный комплекс 15 был синтезирован в две стадии из дикатиона $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{2+}$ (16, схема 7).

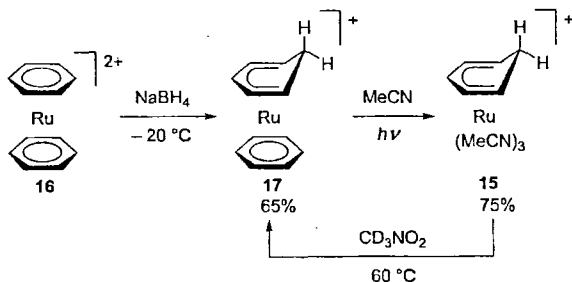


Схема 7

Необходимо отметить, что **15** не устойчив к окислению и разлагается за несколько дней на воздухе даже в твердом состоянии. В атмосфере аргона катион **15** стабилен в твердом состоянии, однако в растворе нитрометана диспропорционирует с образованием исходного бензольного комплекса **17**.

Чтобы изучить возможность применения комплекса **15** в качестве синтона фрагмента $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Ru}]^+$, мы исследовали замещение ацетонитрильных лигандов на различные нуклеофилы. Неожиданно оказалось, что взаимодействие **15** с $\text{Ti}[\text{C}_5\text{H}_5]$ дает бензольный комплекс $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ (**18**; 54%) в результате формального отщепления гидрида от ожидаемого продукта $(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)$ (схема 8). С другой стороны, менее активный ацетил-замещенный циклопентадиенид-анион $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_4\text{COMe}]$ реагирует с катионом **15** с образованием циклогексадиенильного комплекса $(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COMe})$ (**19**) с выходом 67%. Аналогичная реакция с трикарболлид-анионом $[\text{7-}^1\text{BuNH-7,8,9-C}_3\text{B}_8\text{H}_{10}]^-$ (который изолюбален циклопентадиенид-аниону) дает 12-вершинный *клозо*-рутенакарборан 1-($\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7$)-12- $^1\text{BuNH-1,2,4,12-RuC}_3\text{B}_8\text{H}_{10}$ (**20**) с выходом 85%. Координация с атомом рутения при этом сопровождается типичной низкотемпературной полиэдрической перегруппировкой карборанового каркаса. Строение **20** было дополнительно подтверждено при помощи РСА.

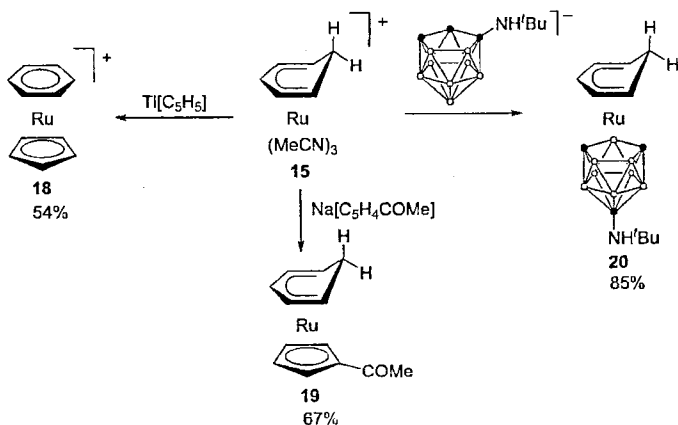


Схема 8

Мы показали, что нагревание комплекса **15** в присутствии аренов приводит к замещению лабильных ацетонитрильных лигандов с образованием комплексов $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Ru}(\text{arene})]^+$ (**21a-f**) с выходами 53-93% (схема 9). Эта реакция совместима со многими функциональными группами: например, нами были получены комплексы с *p*-толуидином (**21d**), бензо-15-краун-5 (**21e**) и с этиловым эфиром *N*-ацетилфенилаланина (**21f**). Однако, нагревание **15** в присутствии тиофена не позволяет получить соответствующий π -комплекс, что, по-видимому, связано с координацией рутения по атому серы. Арены с электроноакцепторными заместителями, например *o*-дихлорбензол и бензойная кислота, не замещают ацетонитрильные лиганды в катионе **15**. В этом случае при продолжительном нагревании комплекс **15** разлагается с образованием бензольного комплекса $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ (**17**). В целом, катион $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Ru}]^+$ обладает меньшим сродством к аренам, чем его циклопентадиенильный аналог $[\text{CpRu}]^+$, который образует стабильные комплексы с тиофеном, *o*-дихлорбензолом и бензойной кислотой. Строение комплекса **21e** было подтверждено при помощи РСА.

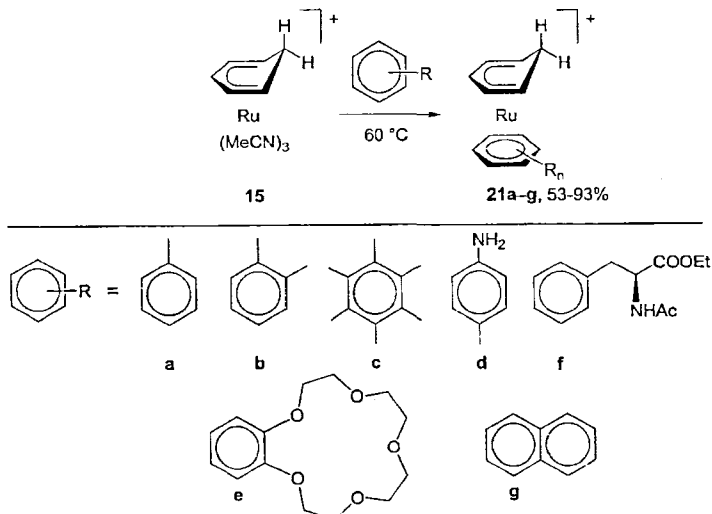


Схема 9

Ранее нами было показано, что нафталиновый комплекс $[\text{CpRu}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]^+$ (1) является удобным прекурсором для синтеза различных сэндвичевых и полусэндвичевых соединений. Мы предположили, что его циклогексаденильный аналог $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]^+$ (21g) может быть использован аналогичным образом. Оказалось, что нафталиновый комплекс 21g легко подвергается сольволизу в полярных растворителях, что, к сожалению, затрудняет исследование его реакций и каталитической активности. При помощи квантово-химического расчета было показано, что фрагмент $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Ru}]^+$ является менее аренофильным, чем $[\text{CpRu}]^+$ из-за более слабого орбитального взаимодействия, что, по-видимому, и приводит к снижению стабильности циклогексаденильных комплексов по сравнению с циклопентаденильными аналогами. Мы предположили, что введение метильных заместителей в циклогексаденильный лиганд позволит повысить стабильность целевых комплексов с аренами и избежать побочного процесса элиминирования атома водорода. Поэтому далее мы перешли к исследованию 6,6-дизамещенных циклогексаденильных комплексов.

2.2 Синтез тетраметилциклогексаденильных комплексов рутения из $[(\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\text{RuCl}_2]_2$

Мы разработали метод синтеза тетраметилциклогексаденильных комплексов рутения на основе реакции легкодоступного октаденильного комплекса $[(\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\text{RuCl}_2]_2$ (22) с 1,3,5,5-тетраметилциклогексадиеном (23) и аренами в присутствии TlPF₆. По этому методу нами был получен ряд тетраметилциклогексаденильных комплексов с различными аренами 24а-е с выходами около 50% (схема 10). Интересно, что полициклические арены (нафталин и пирен), а также тиофен реагируют с хлоридом 22 уже при комнатной температуре, в то время как для синтеза бензольного комплекса 24а требуется нагревание при 60 °С.

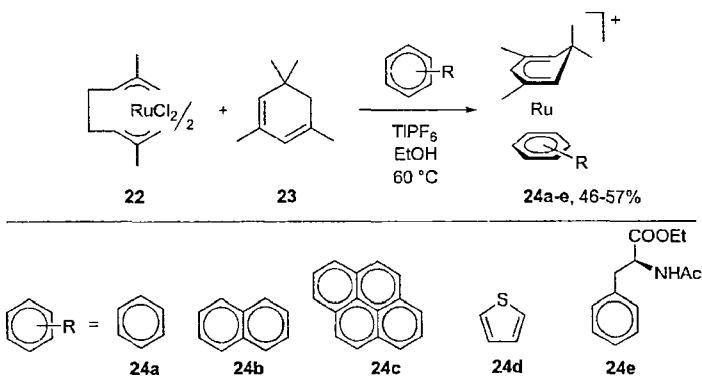


Схема 10

Оказалось, что взаимодействие хлорида **22** с диеном **23** и пространственно-затрудненными или электроно-акцепторными аренами осложняется побочным процессом образования мезитиленового катиона $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)]^+$ (**24f**, схема 11). Так, реакция с дуролом и хлорбензолом приводит к смеси целевых продуктов **24g** или **24f** с мезитиленовым комплексом **24f**. Предположительно, в отсутствие подходящего арена в реакционной смеси образуется бисциклогексаденильный сэндвичевый комплекс $\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)_2$ (**25**), в котором затем происходит разрыв связи C–Me с образованием мезитиленового продукта **24f**. И действительно, сэндвич **25** был выделен при добавлении K_2CO_3 к реакционной смеси для нейтрализации присутствующей в ней кислоты. Последующее протонирование **25** с помощью HBF_4 дает **24f** с выходом 68%. Несколько примеров подобной активации C–C связи в циклогексаденильных комплексах рутения было описано ранее.

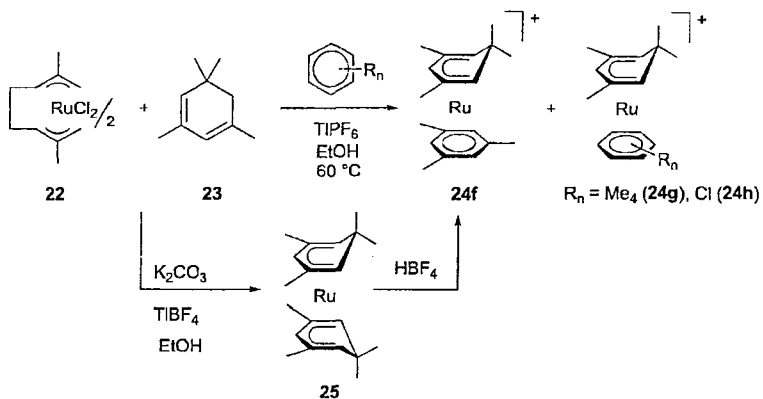


Схема 11

Для расширения области применения нашего метода мы исследовали взаимодействие хлорида $[(\mu-\eta^3:\eta^3-C_{10}H_{16})RuCl_2]_2$ (**22**) с другими диенами в присутствии аренов и $TiPF_6$. Мы показали, что хлорид **22** реагирует со стерически затрудненными циклопентадиенами C_5Me_5H и $C_5Ph_3H_3$ в присутствии нафталина с образованием циклопентаденильных комплексов **8** и **26** с выходом около 35% (схема 12). Менее пространственно затрудненный ацетил-циклопентаденид-анион реагирует с **22**, давая продукт **27** со значительно более низким выходом (10%). В случае незамещенного циклопентадиена, метилциклопентадиена и хлороциклопентадиена целевые катионные комплексы не образуются вообще. По-видимому, снижение выхода целевых циклопентаденильных продуктов (по сравнению с тетраметилциклогексаденильными комплексами) связано с побочным процессом образования рутеноценов. Действительно, присутствие $Sr^{*2}Ru$ среди продуктов реакции **26** с $Sr^{*}H$ и нафталином было подтверждено при помощи масс-спектрометрии.

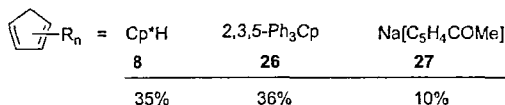
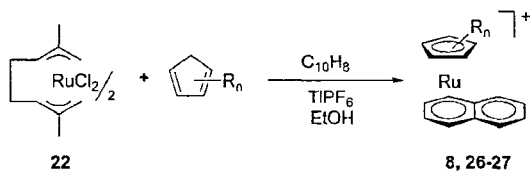


Схема 12

Интересно, что в отсутствии диена реакция хлорида **22** с пара-ксилолом и TlPF₆ дает комплекс [(η⁵-C₁₀H₁₇)Ru(η⁶-C₆H₄Me₂)]⁺ (**28**) с выходом 41% (схема 13). По-видимому, диметил-изобутил-замещенный пентадиенильный лиганд образуется в результате изомеризации диметилоктадиенильного лиганда.

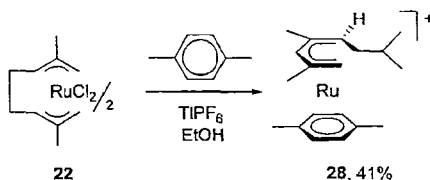


Схема 13

Строение полученных нами комплексов [24b]PF₆ и [28]BPh₄ было подтверждено при помощи PCA (рис. 3). Как и ожидалось, атом рутения в катионе **24b** сдвинут от мостиковых атомов нафталинового лиганда, что приводит к удлинению связей Ru-C1 и Ru-C6 (средняя длина 2.310 Å) по сравнению с остальными связями Ru-C_{нафталин} (в среднем 2.227 Å). Такие значения длин связи характерны и для других нафталиновых комплексов рутения, в частности, [(C₅R₅)Ru(C₁₀H₈)]⁺. Координированная часть циклогексадиенильного лиганда в **24b** почти планарна и параллельна

нафталиновому лиганду. Напротив, пентаденильный лиганд в катионе **28** значительно отклоняется от планарности наклонен на 11.2° относительно плоскости п-ксилола.

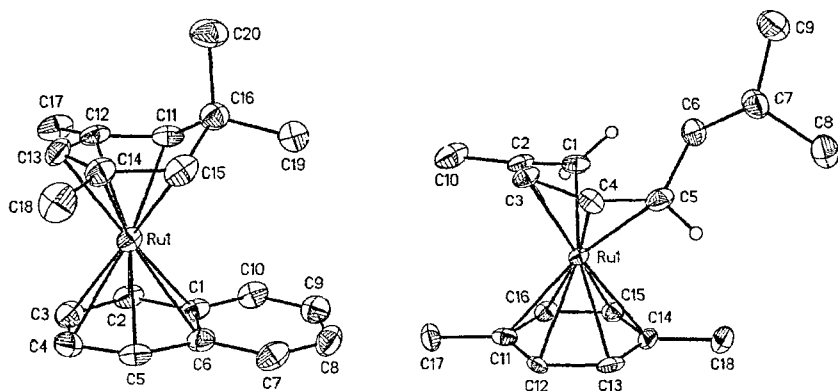


Рисунок 3. Структура катионов **24b** и **28**. Атомы водорода не показаны для упрощения восприятия.

2.3 Замена нафталина в тетраметилциклогексадиенильном комплексе $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]^+$

С целью синтеза циклогексадиенильных полусэндвичевых комплексов $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{RuL}_3]^+$ и $(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{RuL}_2\text{Hal}$ мы изучили замещение нафталина в полученном нами комплексе $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]^+$ (**24b**).

Мы обнаружили, что катион $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]^+$ (**24b**) реагирует с 2-электронными лигандами L, давая катионные комплексы $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{RuL}_3]^+$ (**29a-d**; L = MeCN, ^tBuNC, P(OEt)₃, 1,3,5-триаза-7-фосфаадамтан) с выходами 68–97% (схема 14). Оказалось, что скорость реакции зависит от размера лиганда: в то время как небольшие MeCN и ^tBuNC реагируют уже при комнатной температуре, для проведения реакции с более объемными лигандами P(OEt)₃ и 1,3,5-триаза-7-фосфаадамтаном требуется нагревание реакционной смеси при 60 °С. Еще более пространственно затрудненные лиганды Ph₃P и Ph₃Sb вытесняют нафталин из

комплекса **24b**, давая смесь неидентифицируемых продуктов. Вне зависимости от природы входящего лиганда вытеснение нафталина в комплексе **24b** протекает быстрее, чем в его циклопентадиенильном аналоге $[\text{CpRu}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]^+$ (**1**). Мы показали, что катион **24b** также реагирует с хлорид-анионом в присутствии $\text{P}(\text{OMe})_3$ или dppr при комнатной температуре, давая незаряженные комплексы $(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{Ru}(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Cl}$ (**30a**) или $(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{Ru}(\text{dppr})\text{Cl}$ (**30b**), соответственно.

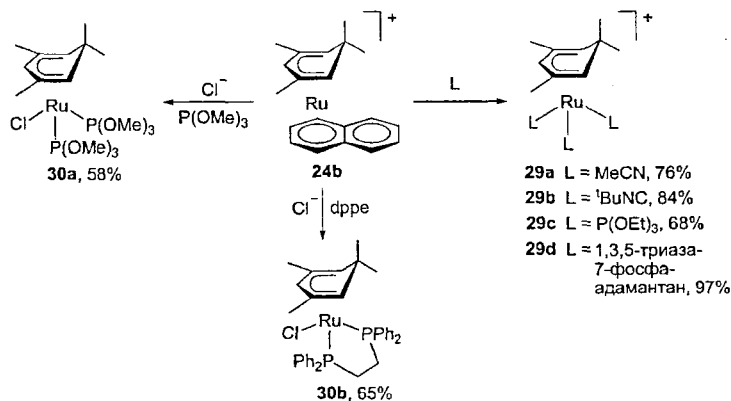


Схема 14

Строение комплексов $[\text{29d}]\text{PF}_6$ и **30a** было подтверждено при помощи РСА (рис. 4). Координация циклогексаденильного лиганда в хлориде **30a** является несимметричной, по-видимому, из-за транс-влияния фосфитного лиганда. В частности, связь Ru1–C6 (2.358 Å), расположенная напротив атома P2, длиннее, чем формально эквивалентная связь Ru–C2 (2.203 Å). В катионе **29d** наблюдалась более симметричная координация циклогексаденильного лиганда: диапазон длин связей Ru–C оказался более узким (длины связей Ru–C составили 2.260–2.281 Å).

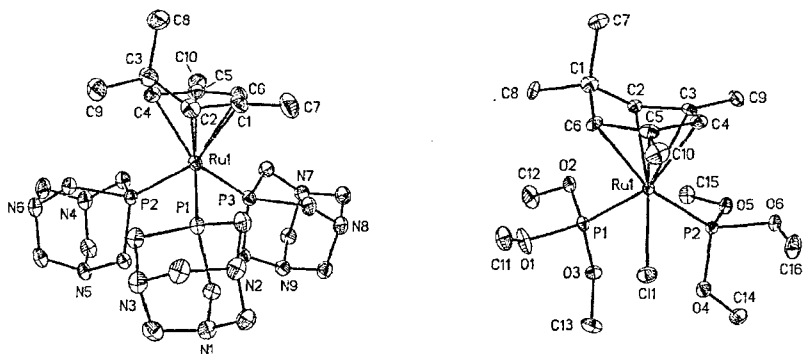


Рисунок 4. Структура катионов **29d** и **30a**. Атомы водорода не показаны для упрощения восприятия.

Нафталиновый лиганд в катионе **24b** также замещается на σ -электронные лиганды, а именно бензол, 1,4-диметоксибензол и циклопентадиен с образованием комплексов $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ (**24a**), $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{Ru}(1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OMe})_2)]^+$ (**31**), и $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{Ru}(\text{C}_7\text{H}_8)]^+$ (**32**) (схема 15). Вытеснение нафталина бензолом при комнатной температуре протекает очень медленно (конверсия составила 50% за 1 неделю), но значительно ускоряется при 60 °С (100% конверсия за 24 часа). С другой стороны, в аналогичной реакции с более стерически затрудненным дуролом не достигается полной конверсии **24b** в продукт даже после 96 часов нагревания при 60 °С. Важно отметить, что, в отличие от его циклопентадиенильного аналога $[\text{CpRu}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]^+$ (**1**), замещение нафталина в комплексе **24b** не ускоряется при облучении видимым светом. Таким образом, можно заключить, что ареновые комплексы $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{Ru}(\text{arene})]^+$ удобнее получать из диметилоткадиенил хлорида рутения $[(\mu\text{-}\eta^3\text{-}\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\text{RuCl}_2]_2$ (**22**), а не из нафталинового комплекса **24b**.

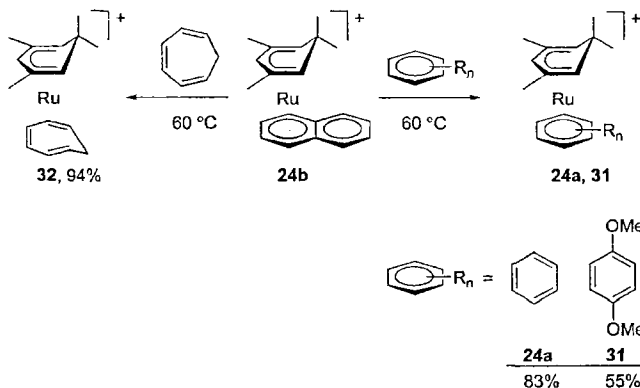


Схема 15

3. Каталитическая активность циклогексадиенильных комплексов рутения

Мы предположили, что полученные нами циклогексадиенильные комплексы $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]^+$ (**24b**) и $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{Ru}(\text{MeCN})_3]^+$ (**29a**), как и их циклопентадиенильные аналоги, могут выступать в роли катализаторов различных превращений алкинов. Однако было обнаружено, что комплекс **24b** не катализирует еновую реакцию между 3-гексином и N-тозил-аллиламином, гидратацию фенилацетилена в присутствии бипиридина, а также присоединение уксусной кислоты к фенилацетилену.

Тем не менее, в присутствии аниона Cl^- комплекс **24b** катализирует циклотримеризацию N,N-ди(пропаргил)тозиламида (**33**) с 1-октином или 4-пентином с образованием ароматических производных **34a,b** (схема 16). Однако, по сравнению с циклопентадиенильным аналогом $[\text{CpRu}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]^+$ (**1**), в случае комплекса **24b** для достижения полной конверсии динна **33** требовались увеличенные загрузки катализатора (5% вместо 2%) и более продолжительное время реакции (2-6 часов). Необходимо отметить, что в случае соотримеризации динна **33** с незащищенным пропаргильным спиртом

или малонитрилом в присутствии комплекса **24b** не наблюдалось конверсии исходного диина, что свидетельствует о невысокой устойчивости катализатора **24b** к функциональным группам в алкине.

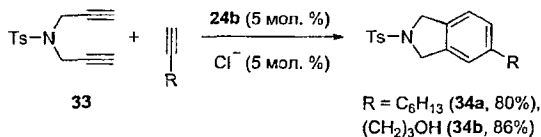


Схема 16

Каталитическая активность триацетонитрильного соединения $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ (**29a**), аналога известного катализатора $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$, была исследована в еновой реакции между 3-гексином и метил-10-ундеценоатом. К сожалению, комплекс **29a** оказался каталитически не активным: вместо продукта из реакционной смеси был выделен исключительно исходный метил-10-ундеценоат. Аналогично, катион **29a** не проявил активности в реакции гидросилилирования алкинов. Предположительно, невысокая каталитическая активность циклогексаденильных комплексов связана с недостаточным сродством фрагмента $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{Ru}]^+$ к различным π -лигандам, в частности к алкинам.

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый метод синтеза циклогексаденил-ареновых комплексов рутения $[(C_6H_7)Ru(arene)]^+$ с помощью реакции замещения лабильных ацетонитрильных лигандов в катионе $[(C_6H_7)Ru(MeCN)_3]^+$. На основе экспериментальных и теоретических данных установлена меньшая прочность связи Ru-arene в циклогексаденильных комплексах по сравнению с циклопентаденильными аналогами.

2. Предложен общий метод синтеза замещенных циклогексаденильных комплексов рутения $[(C_6H_3Me_4)Ru(arene)]^+$ на основе реакции легкодоступного октаденильного комплекса $[(C_{10}H_{16})RuCl_2]_2$ с тетраметилциклогексадиеном и аренами.

3. Показано, что нафталиновый комплекс $[(C_6H_3Me_4)Ru(C_{10}H_8)]^+$ является удобным предшественником для синтеза полусэндвичевых соединений $[(C_6H_3Me_4)RuL_3]^+$.

4. Продемонстрирована высокая каталитическая активность нафталиновых комплексов рутения $[(C_5R_5)Ru(C_{10}H_8)]^+$ и $[(C_6H_3Me_4)Ru(C_{10}H_8)]^+$ в реакции циклотримеризации алкинов. Предложенные катализаторы толерантны к большинству функциональных групп.

5. Установлено, что введение метильных групп в циклопентаденильный лиганд принципиально изменяет характер взаимодействия комплексов рутения $[CpRu(MeCN)_3]^+$ и $CpRu(cod)Cl$ с алкинами. На основе DFT-расчетов предложен механизм необычного отщепления Cp-лиганда от незамещенных циклопентаденильных комплексов.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. D. S. Perekalin, E. E. Karslyan, E. A. Trifonova, A. I. Kononov, N. L. Loskutova, Y. V. Nelyubina, A. R. Kudinov, "Synthesis of ruthenium half-sandwich complexes by naphthalene replacement in $[\text{CpRu}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]^+$ ", *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 481–493.
2. D. S. Perekalin, E. A. Trifonova, V. V. Novikov, Y. V. Nelyubina, A. R. Kudinov, "Reactions of the cyclopentadienyl ruthenium complexes $(\text{C}_5\text{R}_5)\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}$ and $[(\text{C}_5\text{R}_5)\text{Ru}(\text{MeCN})_3]^+$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) with phenylacetylene and acetic acid: unexpected difference in reactivity of CpRu and Cp^*Ru complexes", *J. Organomet. Chem.* **2013**, 737, 21–25.
3. E. A. Trifonova, N. L. Loskutova, D. S. Perekalin, Y. V. Nelyubina, A. R. Kudinov, "Synthesis and reactivity of the cyclohexadienyl ruthenium complex $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Ru}(\text{MeCN})_3]^+$ with labile acetonitrile ligands", *Mendeleev Commun.* **2013**, 23, 133–134.
4. D. S. Perekalin, E. A. Trifonova, Y. V. Nelyubina, A. R. Kudinov, "Synthesis of cyclohexadienyl ruthenium arene complexes by replacement of acetonitrile ligands in $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Ru}(\text{MeCN})_3]^+$ ", *J. Organomet. Chem.* **2014**, 754, 1–4
5. E. A. Trifonova, D. S. Perekalin, N. L. Loskutova, Y. V. Nelyubina, A. R. Kudinov, "Synthesis of the cyclohexadienyl ruthenium arene complexes $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{Ru}(\eta^6\text{-arene})]^+$ from the dimethyloctadienyl ruthenium chloride $[(\mu\text{-}\eta^3\text{-}\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\text{RuCl}_2]_2$ ", *J. Organomet. Chem.* **2014**, 770, 1–5.
6. D. S. Perekalin, E. A. Trifonova, N. L. Loskutova, A. R. Kudinov, "Novel ruthenium catalyst for cyclotrimerization of alkynes", International Conference "Catalysis in Organic Synthesis". – Москва, Россия. – 2012. – P203.
7. E. A. Trifonova, N. L. Loskutova, D. S. Perekalin, A. R. Kudinov, "Synthesis and reactivity of cyclohexadienyl ruthenium(II) complexes", 20th EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry. – Saint Andrews, UK. – 2013. – P32B.
8. E. A. Trifonova, N. L. Loskutova, D. S. Perekalin, A. R. Kudinov, "Cyclohexadienyl ruthenium(II) complexes: synthesis and reactivity", International Symposium "Modern Trends in Organometallic Chemistry and Catalysis". – Moscow, Russia. – 2013. – P91.
9. Е. А. Трифонова, Н. Л. Лоскутова, Д. С. Перекалин, И. Г. Бараковская, А. Р. Кудинов, "Синтез сэндвичевых комплексов рутения с циклогексадиенильным лигандом", Химия Элементоорганических Соединений и Полимеров. – Москва, Россия. – 2014.– P208.

Подписано в печать: 01.04.2015

Заказ № 10690 Тираж - 120 экз.

Печать трафаретная.

Типография «11-й ФОРМАТ»

ИНН 7726330900

115230, Москва, Варшавское ш., 36

(499) 788-78-56

www.autoreferat.ru