

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

На правах рукописи

АКМАЛОВ
Тимур Рикзаевич

**РУТЕНИЕВЫЕ КАРБЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ С ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ
ННС-ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ НЕСИММЕТРИЧНО ЗАМЕЩЕННЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛА. СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ**

1.4.3 – Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в Лаборатории экологической химии (№126) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Научный руководитель:

Осипов Сергей Николаевич

доктор химических наук, главный научный сотрудник Лаборатории экологической химии (№126) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Оглавление

1. Список сокращений.....	5
2. Введение.....	8
3. Обзор литературы.....	11
3.1. Введение.....	11
3.2. Структура и электронное строение <i>N</i> -гетероциклических карбенов.....	14
3.3. Комплексы рутения с <i>N,N'</i> - арильными заместителями.....	17
3.4. Комплексы рутения с <i>N</i> -алкил- <i>N'</i> -арильными заместителями.....	36
3.5. Комплексы рутения с <i>N</i> -алкильными заместителями, имеющие функциональные группы или гетероциклы.....	48
4. Обсуждение результатов.....	54
4.1. Синтез карбеновых комплексов рутения с несимметричными фторсодержащими ННС-лигандами на основе имидазола.....	55
4.2. Синтез рутениевых комплексов с фторсодержащими конформационно жесткими ННС-лигандами.....	60
4.3. Монотиолатные алкилиденовые комплексы рутения с трициклическими ННС-лигандами.....	72
4.4. Каталитическая активность фторсодержащих несимметричных рутениевых комплексов в реакциях метатезисной полимеризации циклооктадиена.....	76
5. Экспериментальная часть.....	82
5.1. Оборудование и реактивы.....	82
5.2. Синтез.....	82
5.3. Катализ.....	95
6. Заключение.....	97
7. Список литературы.....	99
8. Список научных публикаций.....	106

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н., проф. А. С. Перегудову, к.х.н. О. И. Артюшину, к.х.н. Т. В. Стрелковой, к.х.н. М. А. Белой за помощь в проведении ЯМР-исследований, д.х.н. С. Е. Нефедову за помощь в проведении и интерпретации РСА, д.х.н. М. Л. Грингольц за помощь в исследовании комплексов в метатезисной полимеризации, к.х.н. Т. П. Васильевой, к.х.н. С. М. Масоуду, аспиранту Д. А. Петропавловских за рекомендации по повышению качества диссертации, и всему коллективу лаборатории Экологической химии № 126 за помощь при выполнении настоящего диссертационного исследования.

1. Список сокращений

NHC – *N*-гетероциклические карбены

PCy₃ – трициклогексилфосфин

PPh₃ – трифенилфосфин

KHMDS – Бис(триметилсилил)амид калия

Mes – 2,4,6-триметилфенил

DIPP – 2,6-диизопропилфенил

RCM – метатезис с замыканием цикла

CM – кросс-метатезис

SM – гомо-метатезис

ROMP – метатезисная полимеризация с раскрытием цикла

ROM-CM – метатезис с раскрытием цикла-кросс-метатезис

RCEYM – ениновый метатезис с замыканием цикла

RO-RCM – метатезис с раскрытием-замыканием цикла

ARCM – асимметрический метатезис с замыканием цикла

AROСM – асимметрический кросс-метатезис с раскрытием цикла

REMP – метатезисная полимеризация с расширением цикла

ДЭАММ – диэтил(аллил)металлилмалонат

ДЭДАМ – диэтил(диаллил)малонат

ДЭДММ – диэтил(диметаллил)малонат

DATA- *N,N*-Диаллил-4-метилбензолсульфонамид

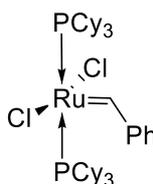
TON – число оборотов катализатора

dRRM – диастереоселективный метатезис с перегруппировкой кольца

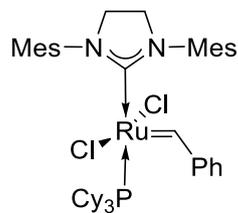
ARCM – асимметрический метатезис с замыканием цикла

BINAP – 2,2'-Бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафтил

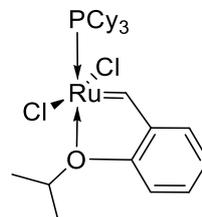
GI - Катализатор Граббса 1-го поколения



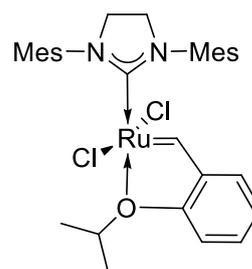
ГII - Катализатор Граббса 2-го поколения



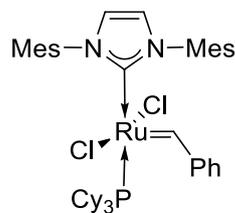
HGI - Катализатор Ховейды-Граббса 1-го поколения



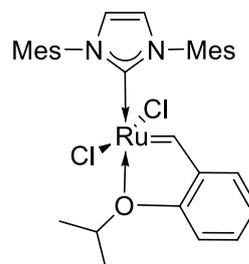
HGII - Катализатор Ховейды-Граббса 2-го поколения



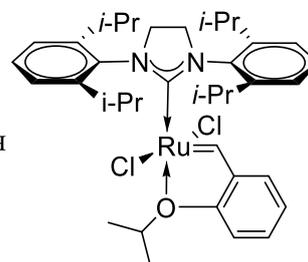
u-GII - Катализатор Граббса 2-го поколения



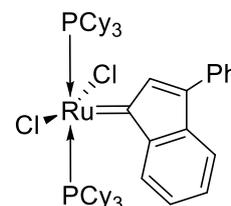
u-HGII - Катализатор Ховейды-Граббса 2-го поколения



HGII-SIPr - Катализатор Ховейды-Граббса 2-го поколения



IndI - фосфинсодержащий инденилиденовый комплекс рутения



2. Введение

Актуальность работы. За последние два десятилетия метатезис олефинов стал одним из наиболее эффективных и универсальных методов каталитического образования двойных углерод-углеродных связей. К настоящему времени известно большое количество различных типов катализаторов метатезиса на основе молибдена, вольфрама и рутения, однако именно рутениевые карбеновые комплексы Граббса получили наибольшее распространение благодаря высокой устойчивости к кислороду и влаге воздуха, а также оказались совместимы с широким спектром функциональных групп в исходных ненасыщенных субстратах.

За последние два десятилетия химия фтора стала важной областью междисциплинарных исследований, модернизирующих здравоохранение, пищевую промышленность и энергетику. Уникальная реакционная способность, физико-химические и биологические свойства фторированных соединений сегодня широко используются для разработки разнообразных инновационных технологий. В области дизайна катализаторов метатезиса влияние фторированных групп на их эффективность, главным образом, исследовано при модификации фосфиновых, бензилиденовых лигандов, а также при замене атомов хлора у рутения на перфторалкоксильные группы. При этом катализаторы с фторсодержащими NHC-лигандами остаются до сих пор малоизученными. Некоторые полезные свойства, обнаруженные для таких комплексов, включают повышенную растворимость, ускорение скорости метатезиса с замыканием цикла (RCM), а также возможность регенерации катализатора с помощью фторофильных двухфазных систем.

Целью диссертационного исследования является разработка эффективных методов синтеза новых карбеновых комплексов рутения с ненасыщенными NHC-лигандами на основе несимметрично замещенных производных имидазола, содержащих объемные фторированные группы в одном из *N*-арильных фрагментов, а также исследование их каталитической активности в реакциях олефинового гомо-метатезиса, метатезиса с замыканием цикла (RCM), а также в метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP).

Научная новизна. Разработаны эффективные способы синтеза серии новых несимметричных фторсодержащих лигандов и рутениевых катализаторов метатезиса на их основе. Впервые была исследована каталитическая активность конформационно жестких фторсодержащих комплексов рутения в реакции гомо-метатезиса с аллилбензолом, метатезиса с замыканием цикла и в метатезисной полимеризации с раскрытием цикла циклооктадиена.

Теоретическая значимость заключается в исследовании природы влияния стереоэлектронных эффектов ННС-лиганда при рутениевом центре на каталитическую активность комплексов в метатезисных превращениях.

Практическая значимость заключается в разработке эффективных методов синтеза карбеновых комплексов рутения с N,N' -диарильными имидазол-2-илиденовыми лигандами, содержащими объемную гексафторизопропилалкокси-группу в *орто*-положении одного из N -арильных заместителей, что приводит к высокой каталитической активности комплексов в олефиновом метатезисе.

Разработка эффективного способа получения конформационно жестких комплексов рутения трициклического строения с двумя геминальными трифторметильными группами приводит к высокой селективности в реакции гомо-метатезиса с аллилбензолом.

Наличие фторсодержащих групп в рутениевых комплексах способно положительным образом влиять на растворимость и устойчивость катализаторов метатезисных превращений для получения промышленно важных продуктов органической и полимерной химии.

Методология исследования включает в себя подбор оптимальных условий получения имидазолиевых и имидазолиниевых солей как предшественников ННС-лигандов для рутениевых комплексов. Оптимизации условий синтеза новых метатезис-активных рутениевых комплексов, их полная характеристика и исследование их каталитической активности в реакциях метатезиса олефинов. Для интерпретации результатов исследований использовались следующие методы: спектроскопия ядерно-магнитного резонанса, хромато-масс-спектрометрия, инфракрасной спектроскопия, элементный анализ, рентгеноструктурный анализ, а также дифференциальная сканирующая калориметрия.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Разработка эффективных способов получения фторсодержащих насыщенных и насыщенных N -гетероциклических лигандов и рутениевых комплексов на их основе;
2. Исследование каталитической активности комплексов в реакциях метатезиса с замыканием цикла, гомо-метатезиса и метатезисной полимеризации с раскрытием цикла.

Достоверность результатов диссертационного исследования обеспечивается воспроизводимостью методик эксперимента и физико-химическими методами анализа.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования: от постановки задач и разработки методов синтеза до выполнения синтетической работы, анализа и публикации полученных результатов.

Апробация работы. Основные результаты были представлены на международных и национальных научных конференциях: «27-th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry 4-th Conference-School for Young Researchers «Physicochemical Methods in Coordination Chemistry»» (Нижний Новгород, Россия, 2017 г.) и V Всероссийская конференция с международным участием по органической химии (Владикавказ, Россия, 2018 г.)

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 4 статьях в отечественных и иностранных научных журналах, рекомендованных ВАК и в 2 тезисов докладов научных конференций.

Структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, заключения, списка цитируемой литературы и списка научных публикаций. Диссертация изложена на 106 страницах; содержит 42 схем, 5 таблиц, 60 рисунков; библиография насчитывает 101 наименование.

3. Обзор литературы

3.1. Введение

N-гетероциклические карбены (NHC) в настоящее время повсеместно распространены и незаменимы во многих областях исследований. Современную химию переходных металлов и элементов основных групп невозможно представить без доступных *N*-гетероциклических карбенов с их индивидуальными электронными и стерическими свойствами, поэтому интерес к NHC (Рисунок 1) со временем только возрастает [1,2].

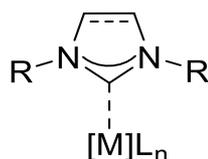


Рисунок 1. Общая структура NHC карбена в качестве лиганда в металлокомплексном катализе.

N-Гетероциклические карбены находят широкое применение в гомогенном катализе, органокатализе, в химии высокомолекулярных соединений и в фармацевтике [3-6]. Благодаря NHC возник также ряд интересных направлений, таких, как получение жидких кристаллов [7], координационных полимеров [8] и материалов для фотовольтаики [9] (Рисунок 2).

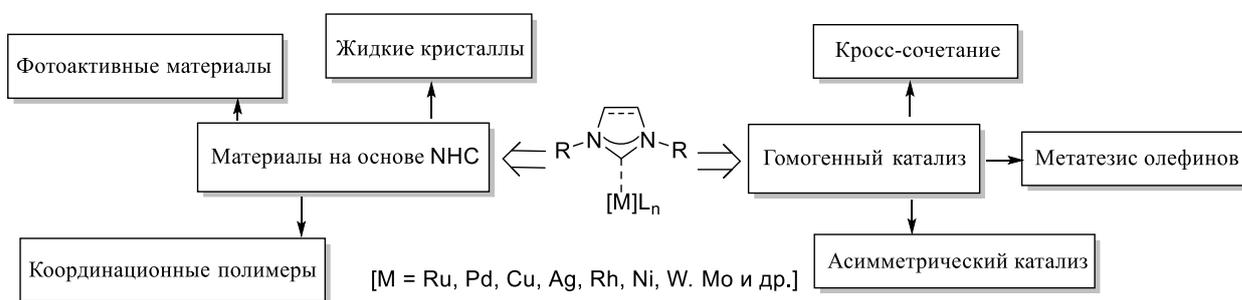


Рисунок 2. Основные области применения NHC карбенов.

Среди большого разнообразия NHC, карбены можно разделить на два основных класса – это классические и неклассические карбены. В настоящее время наибольшее применение находят классические NHC (Рисунок 3).

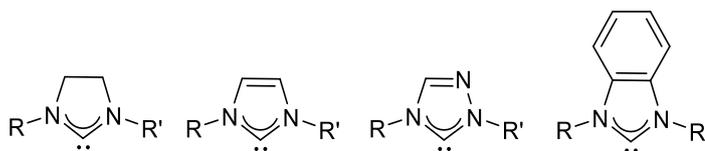


Рисунок 3. Примеры классических NHC карбенов.

Среди последних наиболее изученными являются симметричные карбены ($R = R'$) (Рисунок 4).

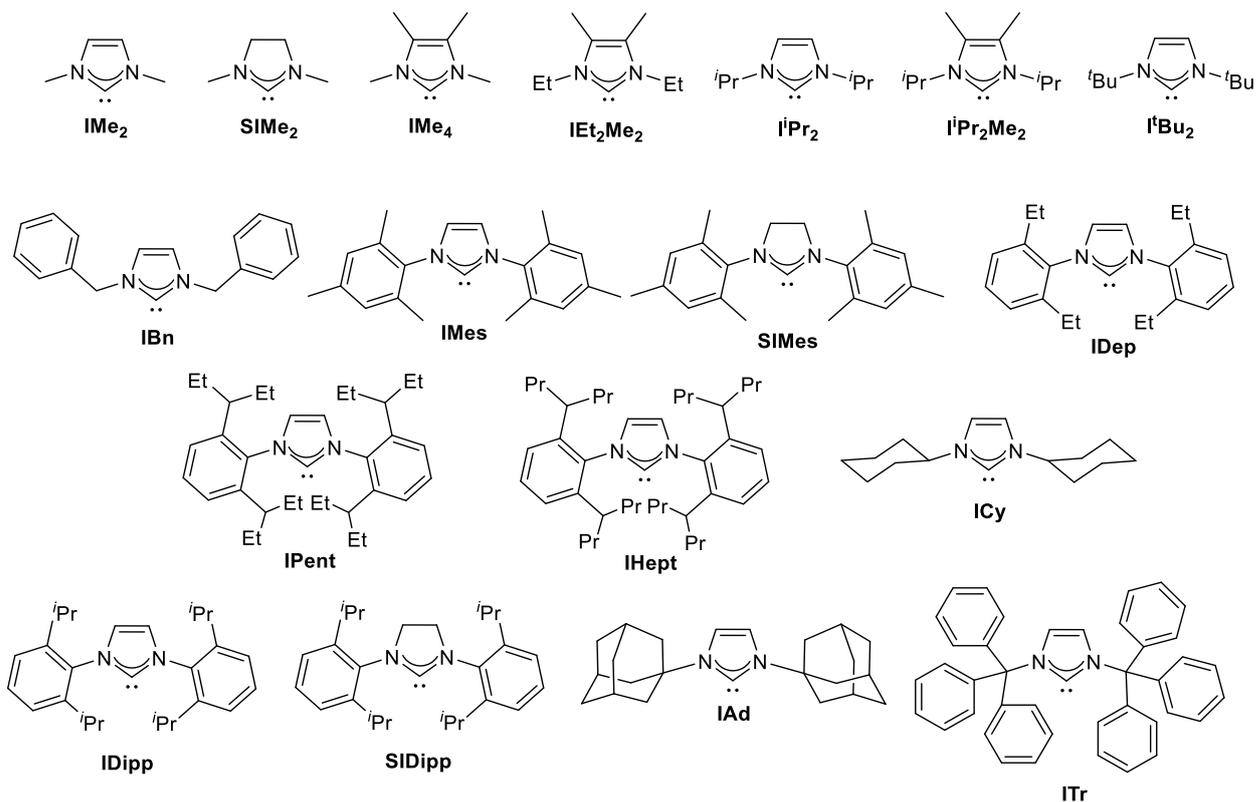


Рисунок 4. Часто используемые симметричные NHC карбены с сокращениями.

Стоит упомянуть также о неклассических NHC (Рисунок 5) и мезоионных («abnormal») карбенах (Рисунок 6), которые превосходят классические аналоги по донорной силе.

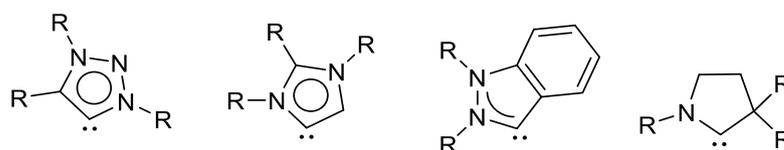


Рисунок 5. Примеры неклассических NHC карбенов.

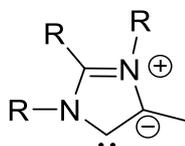


Рисунок 6. Пример мезоионного имидазолилдена.

Несимметричные NHC карбены (Рисунок 7) не получили пока широкого распространения из-за сложности их получения, но интересны тем, что металлокомплексы на их основе обладают высокой селективностью в реакциях гомогенного катализа. Электронные и структурные свойства несимметричных лигандов непосредственно влияют на свойства катализаторов.

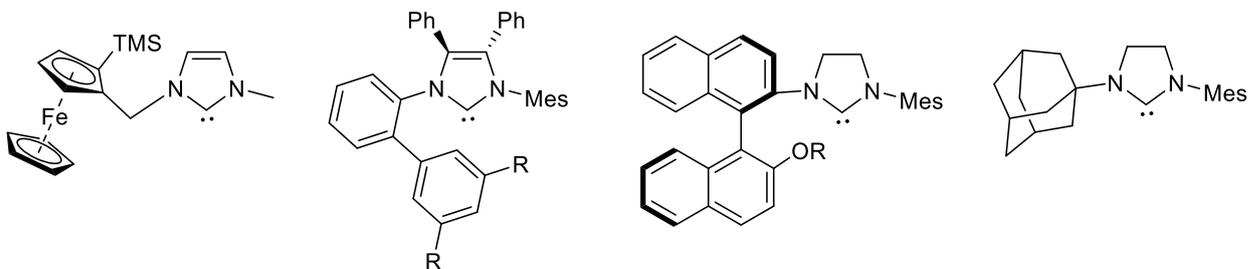


Рисунок 7. Примеры несимметричных NHC карбенов.

В литературе часто встречается сравнение NHC с фосфиновыми лигандами, где первые образуют более устойчивые комплексы с металлами, синтетически доступны, обладают высокой донорной способностью, малой токсичностью и простотой модификации [10,11].

N-Гетероциклические карбены (NHC) являются синглетными карбенами, в которых двухвалентный карбеновый центр соединен непосредственно, по крайней мере, с одним атомом азота в гетероцикле (или с другим гетероатомом) [12]. Их существование впервые предположил Н.-В. Wanzlick в начале 60-х годов прошлого века, а затем предложил практический способ их получения *in situ* [13]. Это открытие положило начало использованию NHC в качестве лигандов в металлоорганической химии [14,15]. Первоначальное представление химиков о карбенах, как о крайне нестабильных частицах, изменилось после публикации G. Bertrand в 1988 году о получении фосфинсилилового карбена [16]. В 1991 году А.А. Arduengo с коллегами выделили первый стабильный карбен – 1,3-ди(адамантил)имидазол-2-илиден (IAd) путем депротонирования хлорида 1,3-ди(адамантил)имидазолий гидридом натрия [17]. С тех пор было синтезировано огромное количество NHC, интерес к которым не угасает и по сей день. В этом обзоре будут описаны способы получения и каталитические свойства рутениевых комплексов на основе несимметричных *N*-гетероциклических карбенов.

3.2. Структура и электронное строение *N*-гетероциклических карбенов

Как правило карбены являются электрофильными частицами, однако НЧС являются электронно-насыщенными нуклеофильными молекулами, в которых карбеновый центр стабилизирован благодаря σ -электроноакцепторному и π -электронодонорному характеру связи атомов азота с карбеновым углеродным атомом (Рисунок 8).

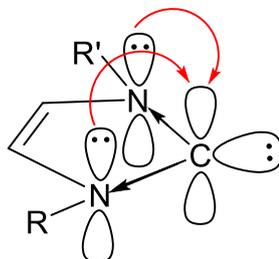


Рисунок 8. Электронная структура карбена.

Соседние электронодонорные и электроноакцепторные группы у атома азота стабилизируют структуру как индуктивно за счет снижения энергии занятой σ -орбитали, так и мезомерно путем подачи электронной плотности от атомов азота на вакантную p -орбиталь углерода. Циклическая природа НЧС также способствует синглетному состоянию карбена, при котором атом углерода находится близко к sp^2 -гибридизованному состоянию. Это основное состояние хорошо отражается в длинах связей C-N. Например, длина этой связи в соли имидазолия (IAdH) составляет 1,33 Å, а у его насыщенного аналога (IAdH₂) – 1.49 Å, т.е. связь C-N в IAd имеет частично двойной характер. Следует отметить, что заместители с $+I_{\text{эф}}$ и $+M_{\text{эф}}$ увеличивают электронную плотность НЧС, делая его лучшим донором, в то время, как заместители с $-I_{\text{эф}}$ и $-M_{\text{эф}}$ оказывают противоположный эффект. Данные принципы стабилизации карбенов применимы ко всем классам НЧС, но вклад каждого эффекта зависит от структуры молекулы. НЧС, полученные из гетероароматических соединений, обладают более высокой степенью стабилизации за счет их частичной ароматичности. Однако, существуют и неароматические карбены без двух соседних атомов азота, которые проявляют высокую стабильность [18]. Например, это НЧС, содержащие кроме азота другие гетероатомы – кислород (оксазолилидены) **1a** и серу (тиазолилидены) **1b**, а также циклические алкильные аминакарбены (СААС) **2**, полученные группой G. Bertrand [19], которые были выделены в стабильном состоянии (Рисунок 9).

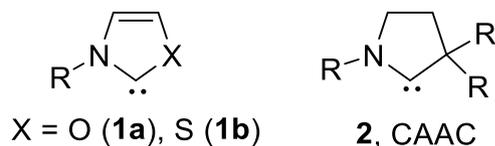


Рисунок 9. ННС с гетероатомом и одним атомом азота в цикле.

Благодаря сильным σ -электронодонорным свойствам ННС образуют более прочные связи с металлами, чем фосфиновые лиганды, что приводит к более устойчивым металлокомплексам. Другая причина высокой стабильности заключается в повышенной стерической защите координационной сферы металла, за счет объемных заместителей у атомов азота, которые более эффективно экранируют металлический центр, чем третичные фосфины.

Вторым важным параметром является стерический объем лиганда рядом с металлическим центром. По сравнению с электронными свойствами, стерика может быть легко оценена по структуре лиганда, с учетом расположения заместителей в пространстве. Примечательно, что стерический объем лиганда может препятствовать благоприятным электронным взаимодействиям ННС с металлическим центром. Например, связывание громоздкого лиганда может быть менее эффективным, чем это предсказано исключительно на основе электронных свойств, которое предотвращает оптимальное перекрывание орбиталей. С другой стороны, большой стерический объем лиганда может приводить к высокой регио- и стереоселективности в металлокомплексном катализе.

Стерические свойства ННС-лиганда могут быть количественно определены с помощью параметра $\%V_{bur}$, разработанного коллективом S. Nolan и L. Cavallo [20].

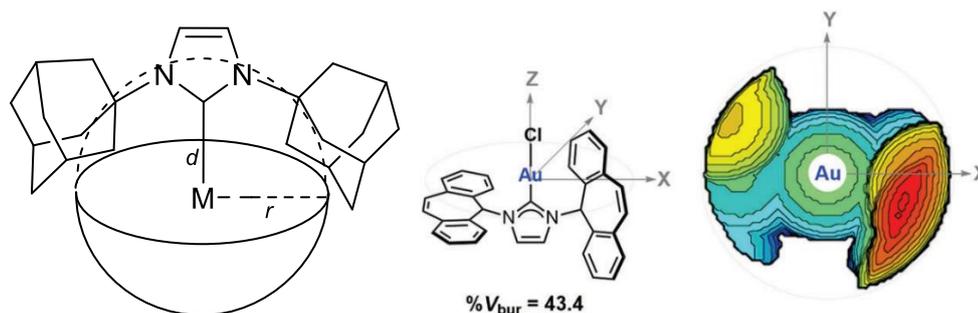


Рисунок 10. Схематическая модель расчета параметра $\%V_{bur}$ (слева) и пример построения стерической карты для комплекса [ITropAuCl] [21] (справа).

Как показано на рисунке 10, $\%V_{bur}$ определяется как процент заполнения лигандом сферы вокруг атома металла. Параметр «занятого объема» ($\%V_{bur}$) может быть определен на основе кристаллографических данных или теоретических расчетов с использованием как свободных карбенов, так и их комплексов с металлами. Как видно из рисунка 11, для

комплексов $[(\text{NHC})\text{AuCl}]$ с увеличением размеров лиганда параметр $\%V_{\text{bur}}$ также увеличивается [22].

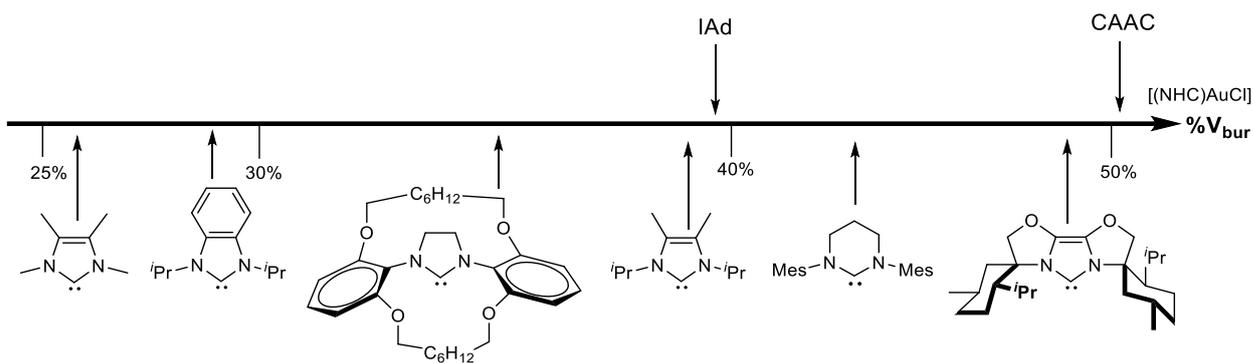


Рисунок 11. $\%V_{\text{bur}}$ для некоторых NHC комплексов золота.

Электронные свойства NHC чаще всего описывают с помощью электронного параметра Толмана (TEP) [23], который оценивает электронодонорную способность лиганда путем измерения частот колебаний в ИК-спектре. Чем электронообогащеннее лиганд, тем больше электронная плотность у металлического центра, таким образом, уменьшается длина связи и частота поглощения в ИК-спектре. Данные, полученные из ИК-спектров, будут надежными, если опыты проводились в одинаковых условиях, с одним и тем же металлом и в одинаковых растворителях (чаще в CH_2Cl_2). Параметр Толмана зависит от числа и типа гетероатомов и природы цикла. На рисунке 12 показан ряд NHC для карбонильного комплекса родия [24] $[(\text{NHC})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]$. В целом, электронодонорная способность NHC возрастает при наличии аннелированных ароматических колец и при увеличении размера цикла. Оказывает влияние также тип связи между C_4 и C_5 - атомами в пятичленном цикле NHC (насыщенные карбены более электронодонорны, чем ненасыщенные NHC).

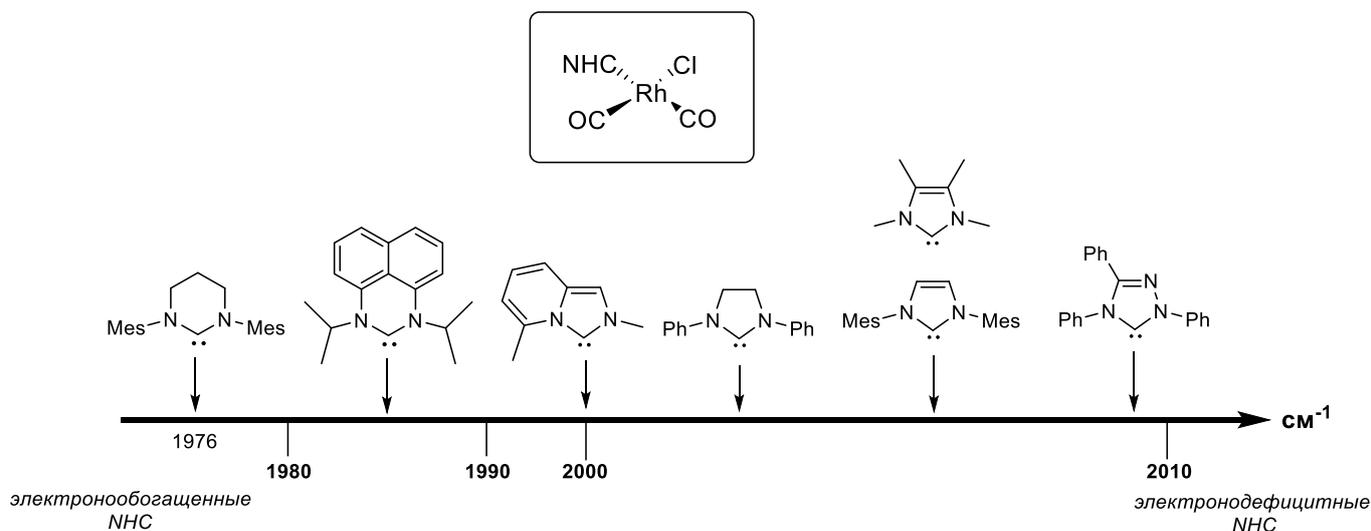


Рисунок 12. $\nu_{\text{CO}}(\text{cm}^{-1})$ для некоторых NHC карбонильных комплексов родия.

В конечном счете, картина связывания комплекса с ННС лигандом является результатом сложного взаимодействия множества факторов: тип металла, его степень окисления, общий заряд комплекса, стереоэлектронные взаимодействия, типы заместителей в цикле ННС и многое другое.

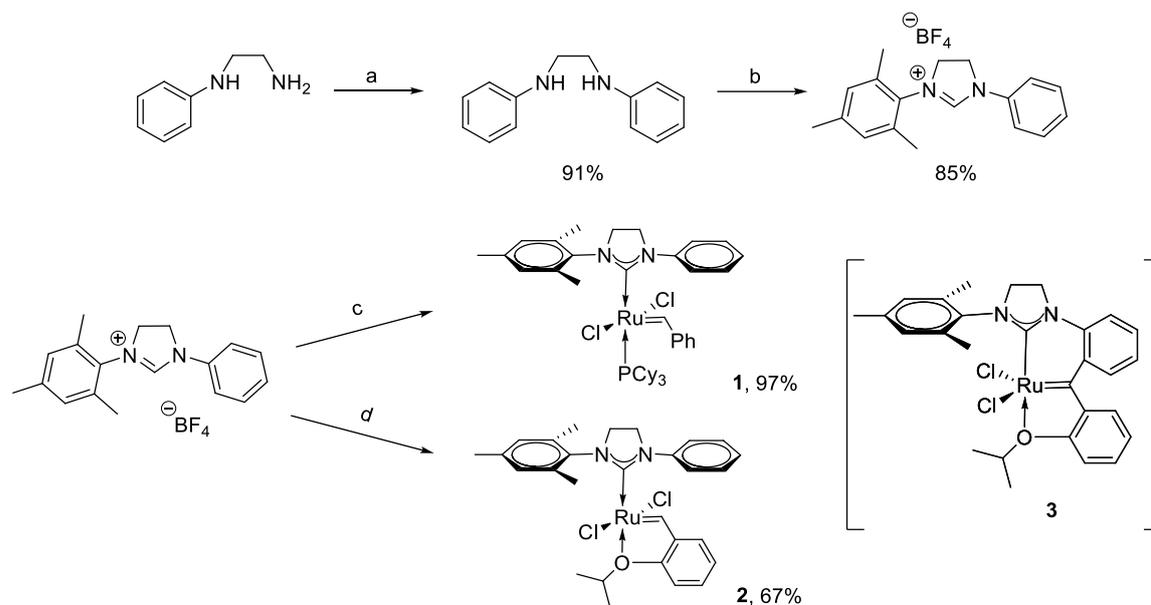
Реакции метатезиса олефинов, катализируемые соединениями переходных металлов, являются незаменимым синтетическим инструментом для создания новых углерод-углеродных связей, что используется как в органическом синтезе, так и в полимерной химии [25,26]. Большая популярность данной реакции в основном связана с разработкой рутениевых алкилиденовых комплексов, отличающихся высокой устойчивостью на воздухе, влагостойкостью и толерантностью к различным функциональным группам. Среди них наиболее интересными являются рутениевые комплексы метатезиса олефинов, содержащие несимметричные *N*-гетероциклические карбеновые лиганды, так как каталитические свойства карбеновых комплексов могут быть «тонко настроены» путем изменения стерических и электронных свойств лигандов.

Введение различных заместителей в ННС приводит к изменению стерических и электронных свойств, что существенным образом влияет на реакционную способность и селективность катализаторов в реакциях метатезиса олефинов. Действительно, комплексы рутения, координированные с несимметричными ННС лигандами, могут быть легко адаптированы для сложных или специфических реакций метатезиса, в которых их симметричные аналоги показывают низкую эффективность [27,28]. Кроме того, использование катализаторов, включающих бидентатные несимметричные ННС, позволило значительно улучшить как асимметричные, так и *Z*-селективные реакции метатезиса олефинов [29-31].

Данный обзор описывает типы и каталитическую активность комплексов рутения, содержащих несимметричные монодентатные пятичленные ННС. Особое внимание уделяется последним достижениям в области разработки данных несимметричных архитектур для целевых приложений метатезиса. Обзор разделен на главы согласно типу заместителя в *N*-гетероциклическом фрагменте.

3.3. Комплексы рутения с *N,N'*- арильными заместителями

Первые рутениевые комплексы **1,2** с монодентатными несимметричными лигандами, содержащими *N*-фенил и *N'*-мезитильные группы, были получены группой S. Blechert в 2007 году [32] (Схема 1). При этом **1** синтезирован действием катализатора **GI** на соль *N*-фенил-*N'*-мезитилимидазолия, а комплекс **2** – реакцией **1** с 2-изопропоксистирилом.



- a) $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$, (\pm)-binap, 2-броммеситилен, NaOtBu , PhMe, 80°C , 72 ч.,
 b) NH_4BF_4 , $\text{CH}(\text{OEt})_3$, HCOOH , 120°C , 18 ч., c) **1**, KOtAm , гексан, 50°C , 12 ч.,
 d) 2-изопропоксиацетон, CH_2Cl_2 , dba, binap.

Схема 1. Получение рутениевых комплексов **1** и **2**.

Комплексы **1** и **2** стабильны на воздухе, но в растворе CH_2Cl_2 комплекс **2** через несколько часов полностью превращался в комплекс **3**, который оказался каталитически не активным из-за образования внутримолекулярной карбен-ареновой связи между бензилиденовым атомом углерода и *орто*-углеродным атомом *N*-фенильного фрагмента. Внутримолекулярную C-H активацию можно наблюдать только в растворе в присутствии атмосферного кислорода. Данные результаты согласуются с предложенной авторами перicyклической реакцией и последующей стадией окисления с повторной ароматизацией (Схема 2). Геометрия мезомерной структуры **A** алкоксикомплекса **2** благоприятствует перicyклической реакции циклизации с образованием комплекса **B**. Эта стадия обратима, но последующее окисление кислородом воздуха сдвигает равновесие в сторону образования интермедиата **C**, который в результате элиминирования и последующей ароматизации окончательно дает продукт **3** через его мезомерную форму **D**.

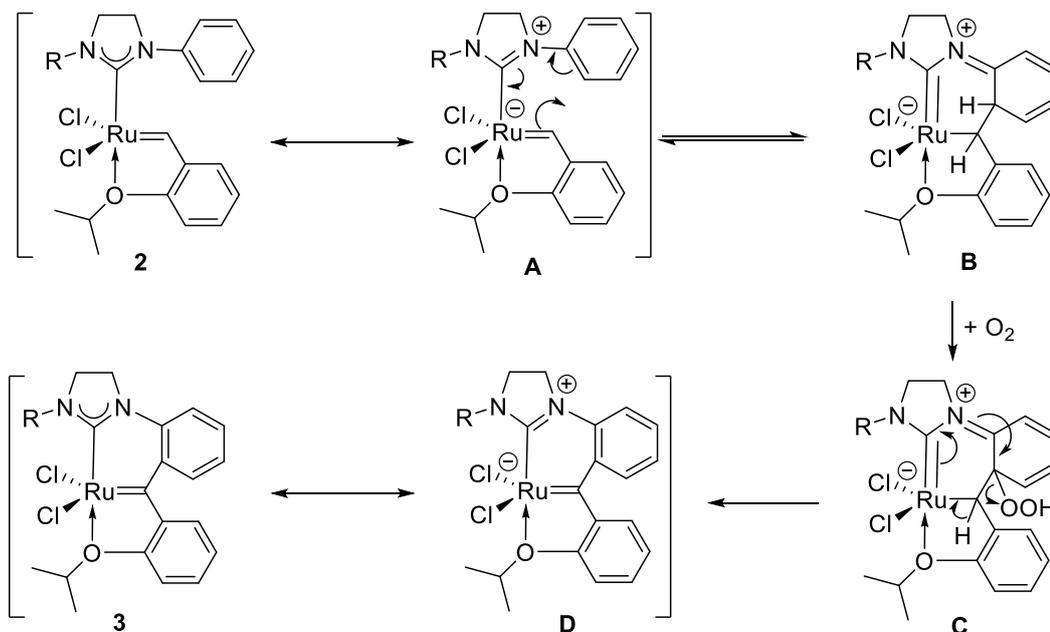


Схема 2. Предполагаемый механизм образования комплекса 3 (R = Mes).

Одновременно с S. Blechert группа R. Grubbs сообщила об аналогичных синтезах семейства *орто*-замещенных *N*-фторфенильных, *N'*-арильных комплексов **4-7** (Рисунок 13) [33,34].

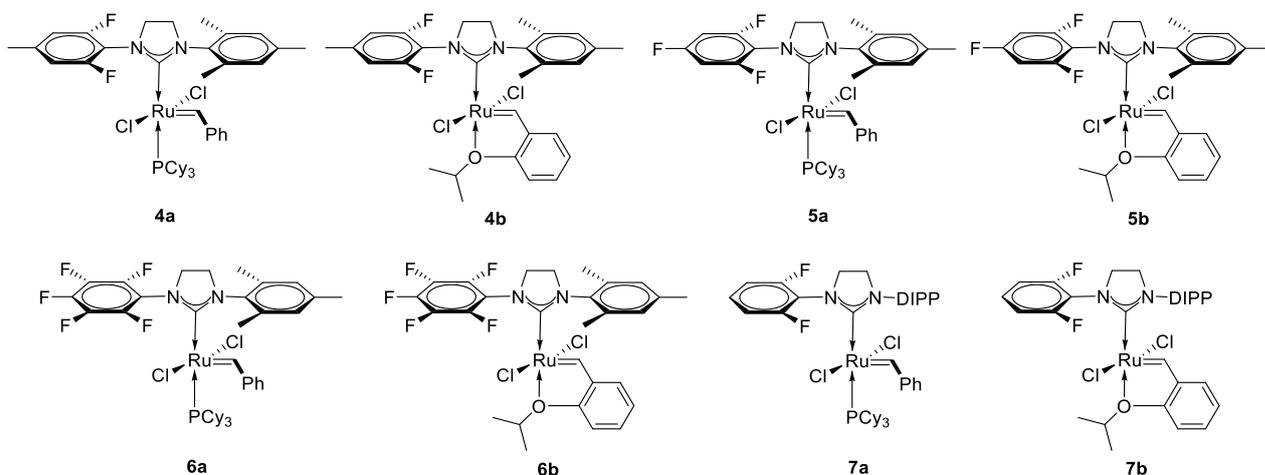


Рисунок 13. Рутениевые комплексы с фторсодержащими несимметричными ННС.

Если комплексы **4a-7a** синтезированы действием **GI** в присутствии сильного основания KNMDS на хлориды солей 3-арил-4,5-дигидроимидазолия **8** в бензоле, которые были получены согласно схеме 3, с выходами 46-80%, то комплексы типа Ховейды **4b-7b** получены с выходами 57-85% из комплексов **4a-6a** и 2-изопропоксистирила [33,34].

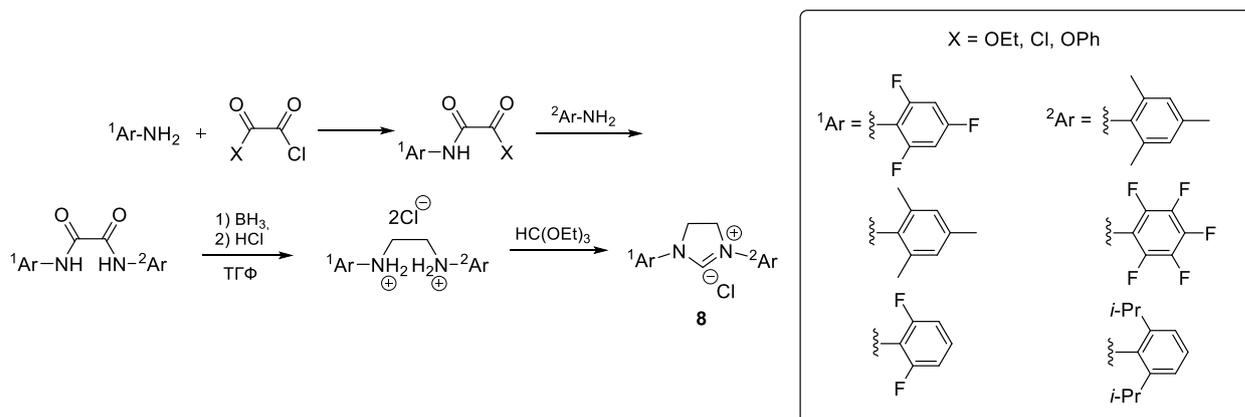


Схема 3. Синтез солей имидазолия **8** с фторсодержащими NHC.

Каталитическая активность полученных комплексов была протестирована в реакции внутримолекулярного метатезиса с замыканием цикла (RCM) с диэтилдиаллилмалонатом (ДЭДАМ) **9** (Схема 4), в качестве эталонов сравнения были выбраны коммерческие катализаторы **GII** и **HGII**.

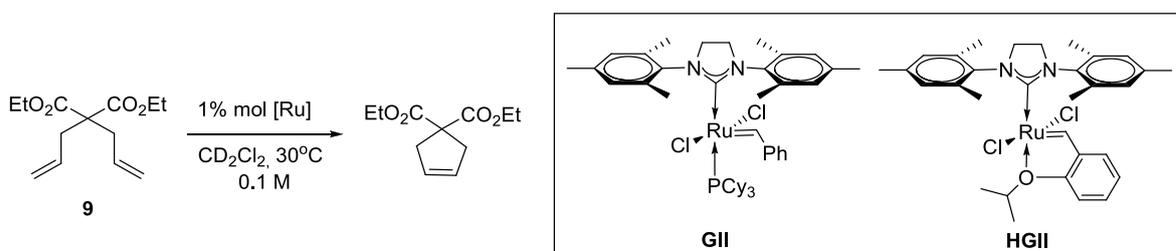


Схема 4. Реакция RCM с ДЭДАМ.

Согласно полученным результатам, комплексы **4a** и **5a** превосходили по активности **GII**. Комплекс **6a** продемонстрировал более высокую скорость инициирования, чем **GII**, но был оказался менее эффективным из-за побочной реакции его разложения. Комплексы **4b, 5b** и **6b** показали меньшую эффективность, чем эталон **HGII**. Наименее активными оказались DIPP-комплексы **7a** и **7b**.

Повышение каталитической активности у некоторых фторзамещенных комплексов можно объяснить взаимодействием между атомами Ru-F, которое положительно влияет на скорость реакции [35]. Аналогичные результаты наблюдались и в реакциях внутримолекулярного метатезиса стерически более затрудненных ДЭАММ **10** и ДЭДММ **11**, в которых лучшие каталитические свойства продемонстрировали фторсодержащие комплексы **4a** и **5a** (Схема 5).

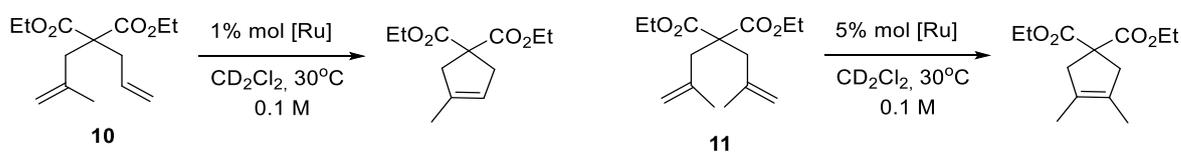


Схема 5. RCM с ДЭАММ и ДЭДММ.

В метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP) с 1,5 – циклооктадиеном **12** комплексы **5a** и **ГII** продемонстрировали высокую каталитическую активность (Схема 6).

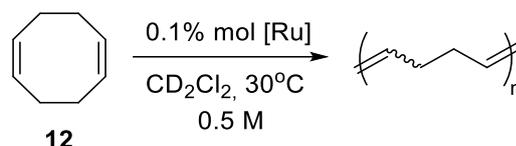
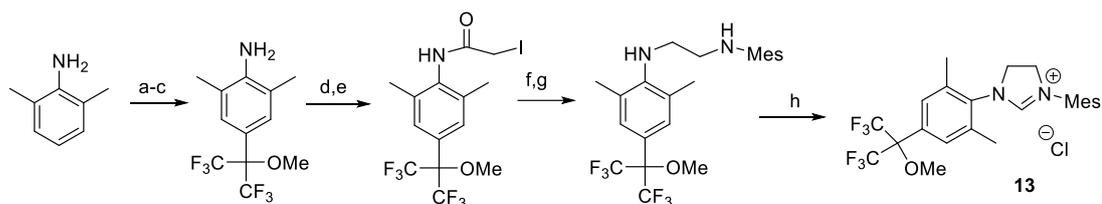
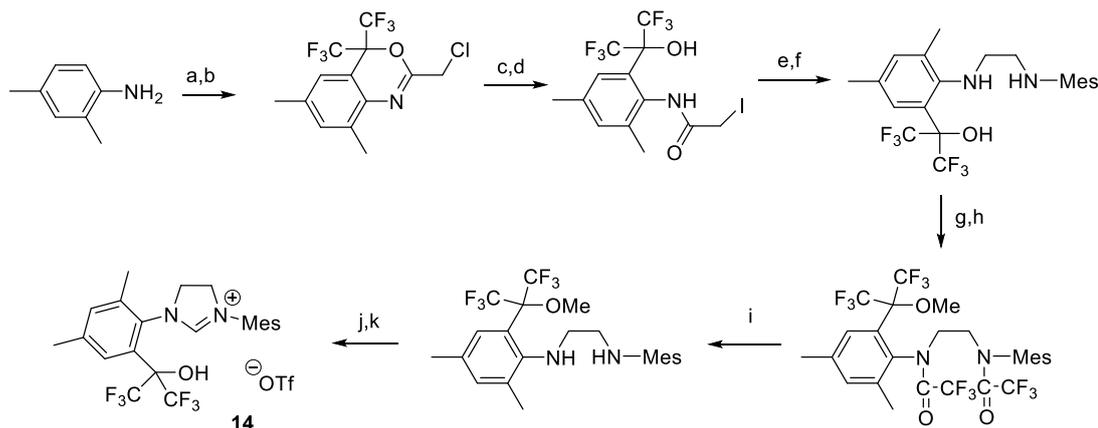


Схема 6. ROMP с 1,5-циклооктадиеном.

В продолжении исследования влияния атомов фтора на каталитическую активность группой С.Н. Осипова [36] был предложен путь получения имидазолиевых солей с объемной гексафторизопропильной группой в ароматическом фрагменте *N*-гетероциклического каркаса. Исходя из предположений, что атомы фтора в непосредственной близости от рутениевого центра положительно влияют на каталитическую активность, были предложены два пути синтеза имидазолиевых солей **13** и **14** (Схема 7).



a) HFA·1.5H₂O, p-TSA, (1 мол. %) 100°C; b) PhCHO, PhMe, 110°C; c) MeI, K₂CO₃, MeCN, 70°C, затем HCl/H₂O; d) ClCH₂COCl, DMAP, CH₂Cl₂; e) NaI, AcMe; f) MesNH₂; g) BH₃·SMe₂, ТГФ; h) MeOH/HCl, затем HC(OEt)₃, 100°C. HFA – гексафторацетон, DMAP – 4-диметиламинопиридин.



a) HFA·1.5H₂O, p-TSA (1 мол. %) 100°C; b) ClCH₂COCl, 4-диметиламинопиридин, CH₂Cl₂; c) HCl/MeOH; d) NaI, AcMe; e) MesNH₂; f) BH₃·SMe₂, ТГФ; TfOH/пиридин, CH₂Cl₂; h) MeI, K₂CO₃, ДМФА; i) KOH, 18-краун-6, ДМСО/H₂O, 130°C; j) CH₃CO₂CHO, CH₂Cl₂; k) TfOH, затем Tf₂O, 60°C, затем DIPEA, 80°C.

TfOH – трифторметансульфокислота, Tf₂O – трифторметансульфоновый ангидрид, DIPEA – диизопропилэтиламин.

Схема 7. Получение имидазолиевых солей **13** и **14**.

Комплексы рутения **15-18** получали действием на имидазолиевые соли сильным основанием в толуоле (Схема 8). Таким образом, были выделены фосфиносодержащие и бесфосфиновые комплексы с хорошими выходами и с различной стерической нагрузкой близ рутениевого центра.

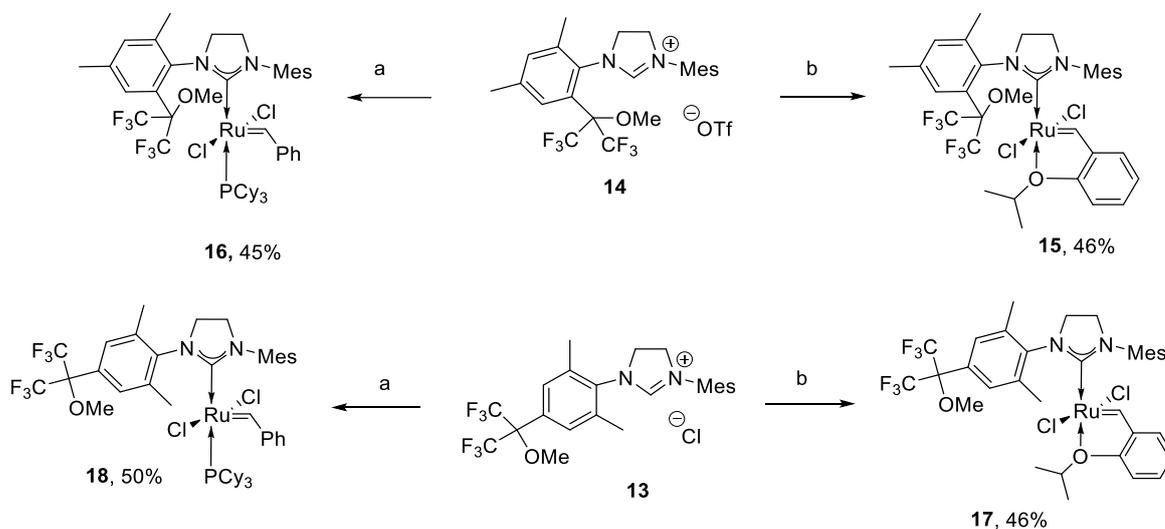


Схема 8. Получение комплексов **15-18**.

Полученные комплексы были протестированы в стандартных условиях на модельных реакциях внутримолекулярного метатезиса с замыканием цикла. Обнаружено, что фосфиновые комплексы **16** и **18** в реакциях с ДЭДАМ и ДЭАММ показали высокую каталитическую активность сопоставимую с коммерческим аналогом **ГII**. Бесфосфиновые комплексы **15** и **17** показали меньшую каталитическую активность по сравнению **HGI**, демонстрируя период индукции после начала реакции метатезиса [36].

Группой К. Grela [37] найдено новое применение *N*-арильных, *N'*-арильных несимметричных комплексов рутения в энантиоселективном катализе на примере катализатора метатезиса типа Ховейды (комплекс **18**) со спиральным лигандом. Данный комплекс, содержащий мезитильный и гелиценильный заместители в качестве арильных групп, был исследован в нескольких модельных асимметричных метатезисных превращениях (RCM и ROM-СМ – метатезис с раскрытием цикла-кросс-метатезис), где показал хорошую энантиоселективность (Схема 9).

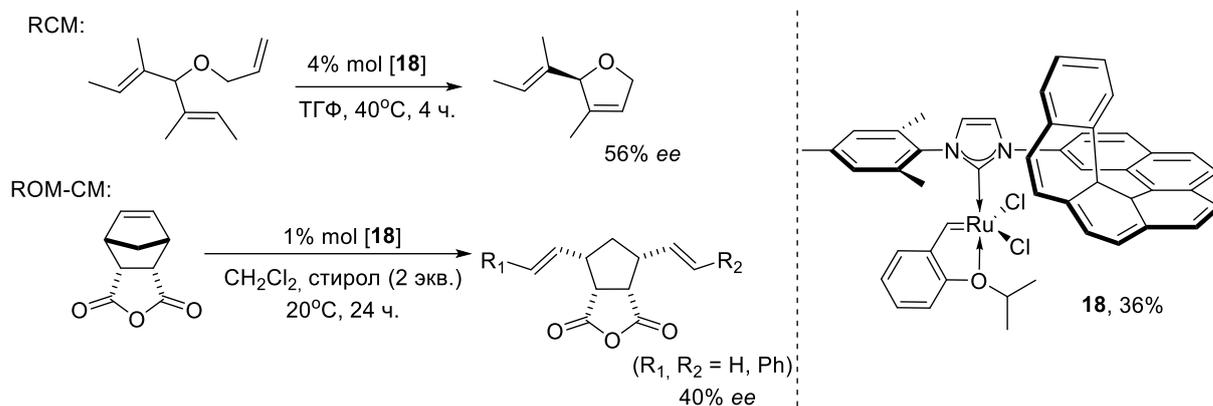


Схема 9. Модельные реакции RCM и ROM-CM для комплекса **18**.

Те же авторы исследовали влияние замены одной из мезитильных групп NHC лиганда на гибкую бензильную группу, синтезировав серию инденилиденовых комплексов **19-24** (Рисунок 14) [38,39]. Заместители в бензильную группу вводились для изменения стерических и электронных свойств лиганда, а также для обеспечения дополнительной координации с металлоцентром.

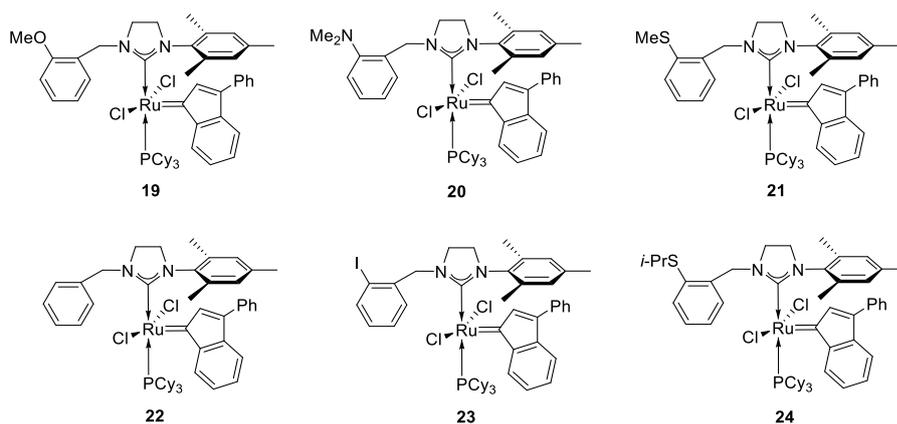
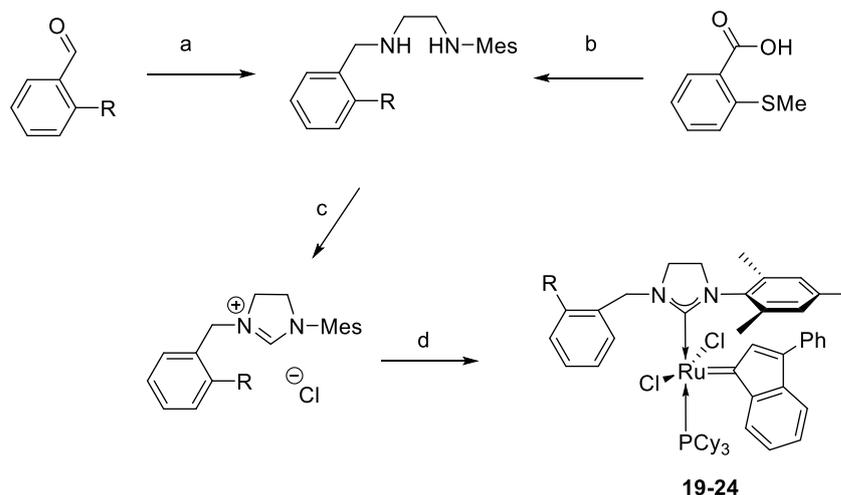


Рисунок 14. Инденилиденовые комплексы **19-24**.

Комплексы **19-24** получали взаимодействием коммерчески доступного дихлор(3-фенил-1H-инден-1-илиден)-бис(трициклогексилфосфин)рутения (**II**) **IndI** с хлоридом *N*-мезитил-*N'*-(*o*-RC₆H₄CH₂)имидазолия в присутствии *трет*-амилата калия в толуоле (Схема 10).



- a) *N*-(2,4,6-триметилфенил)-1,2-диаминоэтан, HCOOH, MeOH, NaBH₄;
 b) 1,1'-карбонилдиимдазол, CH₃CN от 0°C до 20°C, 3 ч.,
N-(2,4,6-триметилфенил)-1,2-диаминоэтан, 2 ч., LiAlH₄, ТГФ, 0°C 4 ч.;
 c) CH(OEt)₃, HCl, 100°C; d) KOtAm, **IndI**, PhMe, 65°C.

Схема 10. Синтез имидазолиевых солей и инденилиденовых комплексов **19-24**.

Каталитическую активность комплексов **19-24** исследовали на стандартных реакциях метатезиса, при этом реакции их с ДЭДАМ проводились на воздухе и результаты сравнивались с коммерчески доступным комплексом **IndII**. Катализаторы **19, 20, 22, 23** продемонстрировали более высокую каталитическую активность по сравнению с **IndII** в реакции RCM с ДЭДАМ, тогда как серосодержащие катализаторы **21** и **24** были менее активными. Было исследовано влияние растворителя на реакцию метатезиса; оказалось, что каталитическая активность комплексов в дихлорметане выше, чем в толуоле несмотря на то, что в толуоле инициирование катализатора происходило быстрее [39,40]. Комплексы **19, 20, 22** и **23** также значительно превосходили коммерческие аналоги в RCM в опытах с ДЭАММ.

Влияние нитрогруппы в *орто*- и *пара*-положениях бензильного заместителя в *N*-гетероциклическом лиганде комплексов **25** и **26** на каталитическую активность изучалось группой М. Malinowska (Рисунок 15).

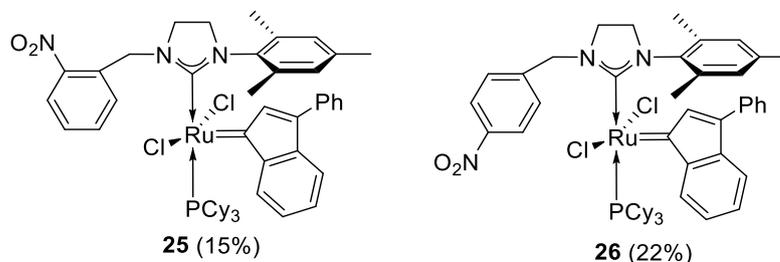


Рисунок 15. Инденилиденовые комплексы **25** и **26**.

Комплексы **25** и **26** получали с невысокими выходами аналогично предыдущим работам [28,29], но перед реакцией с хлоридами соответствующих имидазолиев (в

присутствии *трет*-бутилата калия) исходный рутениевый комплекс обрабатывали пиридином [40] (Схема 11).

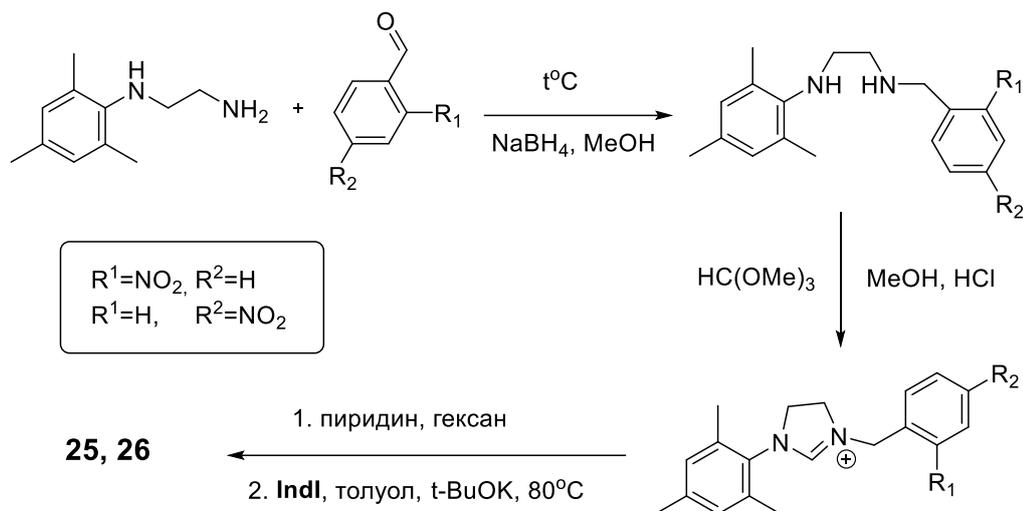


Схема 11. Получение солей имидазолия и комплексов **25** и **26**.

Полученные комплексы демонстрировали более высокую каталитическую активность в RCM с ДЭДАМ по сравнению с коммерческим катализатором **IndII**, но значительно уступали по активности комплексам **19**, **20**, **22** и **23**. Однако в реакциях внутримолекулярного метатезиса с ДЭДММ комплексы **25** и **26** показали невысокую активность [40].

Группой К. Grela [41] были модифицированы ранее описанные *N*-бензильные, *N'*-арильные комплексы **19**, **20** и **22** путем синтеза аналогичных производных типа Ховейды соединений **27-29** (Рисунок 16).

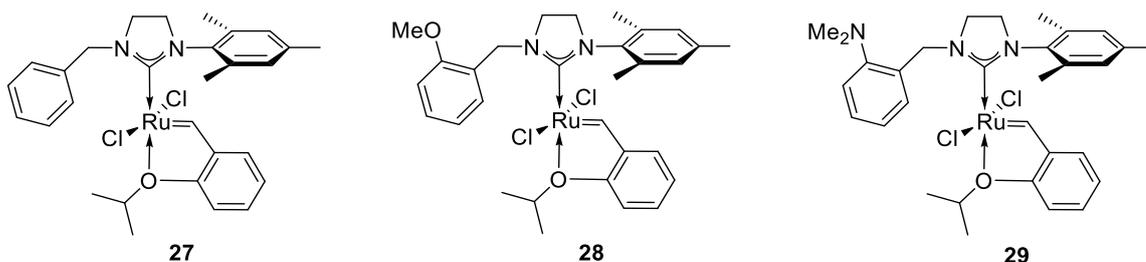
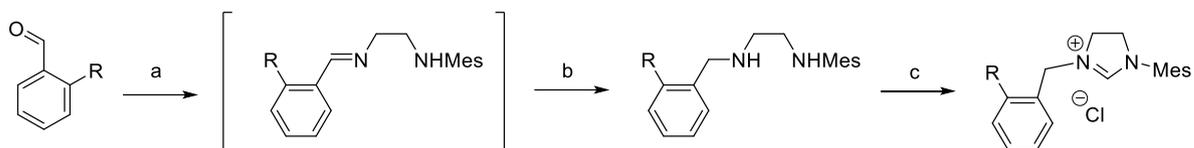
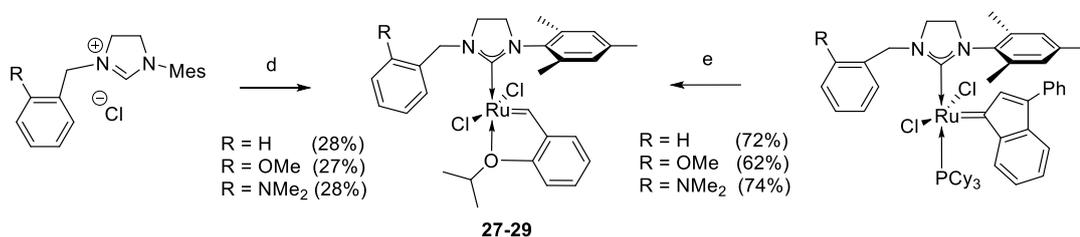


Рисунок 16. Комплексы **27-29**.

Следует отметить, что синтез мезитилсодержащих комплексов **27-29** стандартным методом (из хлоридов соответствующих имидазолиниев) давал низкие выходы – 27-28%; гораздо эффективнее оказался способ получения действием 2-изопропоксистирирола на Ru-комплексы инденилиденового типа в присутствии CuCl (выходы 62-74%) (Схема 12).



a) *N*-(2,4,6-триметилфенил)-1,2-диаминоэтан, HCOOH, MeOH, 24 ч.;
 b) NaBH₄, MeOH от -10°C до 20°C, 2 ч.; c) CH(OEt)₃, HCl, 90°C.



d) KOtAm, PhMe, 20°C, **HGI**, 65°C; e) изопропоксистириол, CuCl, PhMe.

Схема 12. Получение солей имидазолия и комплексов **27-29**.

Активность полученных комплексов сравнивали с поведением катализаторов, содержащих DIPP-заместители вместо мезитильных групп **30-33** (Рисунок 17).

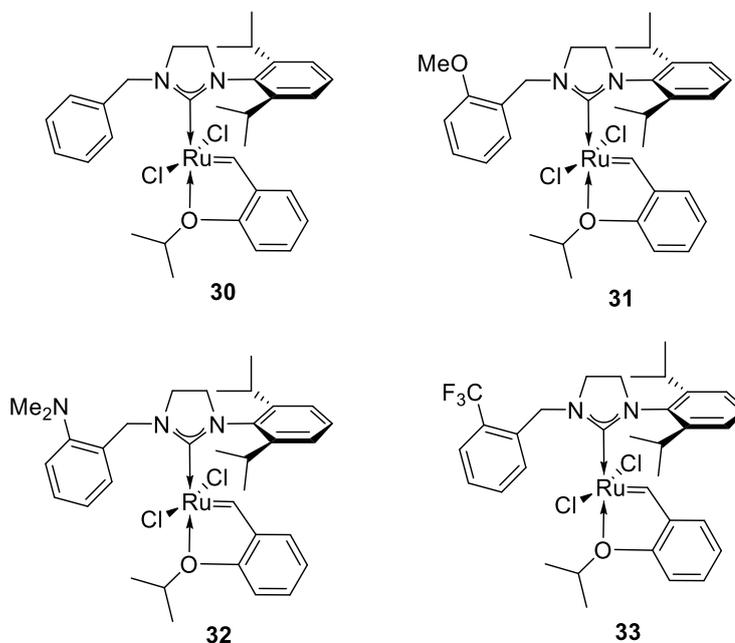


Рисунок 17. Комплексы **30-33**.

Как оказалось, комплексы с *N*-DIPP лигандами демонстрировали более высокую термическую стабильность, чем комплексы с *N*-Mes. Тем не менее, мезитилсодержащие комплексы **27-29** были более активны, чем DIPP-комплексы **30-33** в реакциях RCM с ДЭДАМ, проведенных при 50°C. Однако даже лучшие из полученных катализаторов комплексы **27-29** по активности не превзошли коммерческие аналоги **HGI** и **HGI-SIPr**. Аналогичная активность комплексов с Me₂N- (**32**) и CF₃-группами (**33**) указывает на то, что стерические эффекты здесь имеют более важное значение, чем электронные. Согласно экспериментальным результатам, катализаторы с *N*-Mes лигандами в целом дают лучшие

выходы продуктов в реакциях RCM, чем *N*-DIPP аналоги из-за более полной конверсии [41].

Совсем недавно той же группой [42] были получены и полностью охарактеризованы бензильные комплексы типа Ховейды – соединения **34-37** (Рисунок 18).

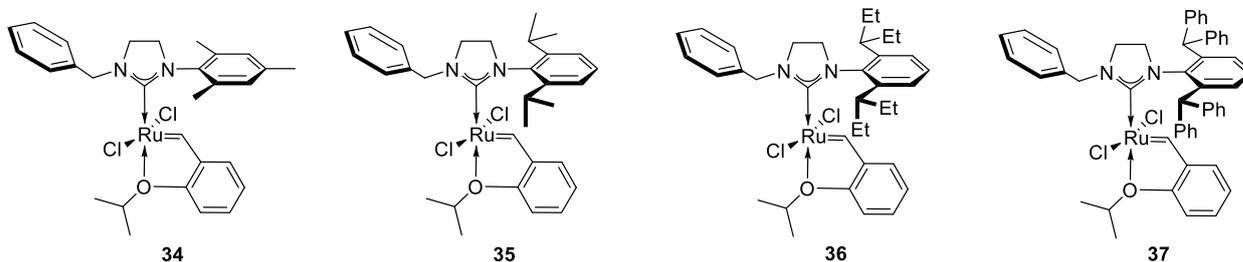
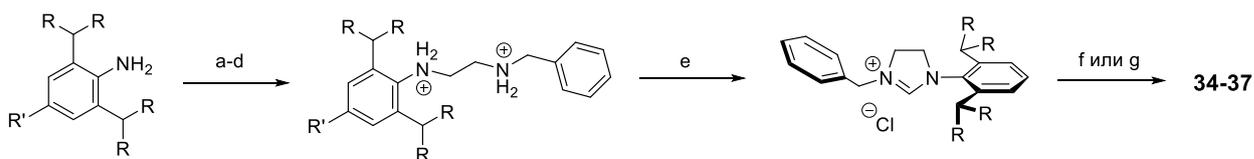


Рисунок 18. Комплексы **34-37**, полученные группой Грелы.

Синтез проводили реакцией хлоридов *N*-бензил-*N'*-(*O,O'*-диалкил)имидазолия с катализатором **HGI** в присутствии *tert*-амилата калия в гексане (**34** и **35**, выходы 47% и 60%) или толуоле (**36** и **37**, выходы 64% и 68%) (Схема 13). Наиболее термически стабильным (при 40°C) оказался стерически затрудненный тетрафенилзамещенный комплекс **37**.



- a) ClCH_2COCl , K_2CO_3 , $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:1) от 0 до 20°C. 2 ч.; b) BuNH_2 , K_2CO_3 , $\text{CH}_3\text{CN}:\text{PhMe}$ (1:1) 24 ч.; c) LiAlH_4 , ТГФ, от -20°C до 60°C, 8 ч.; d) HCl , Et_2O , -40°C; e) $\text{HC}(\text{OEt})_3$, 120°C, 18 ч.; f) $\text{KO}t\text{Am}$, гексан, 20°C, затем **HGI**, 65°C, 25 мин.; g) $\text{KO}t\text{Am}$, PhMe , 20°C, затем **HGI**, 75°C, 5 мин.

Схема 13. Получение солей имидазолия и комплексов **34-37** группой Грелы.

Авторами было установлено, что мезитильный комплекс **34** демонстрировал наилучшую селективность в реакции dRRM с производным циклопентена, давая смесь *транс:цис*-изомеров в соотношении 5:1 при полной конверсии (Схема 14).

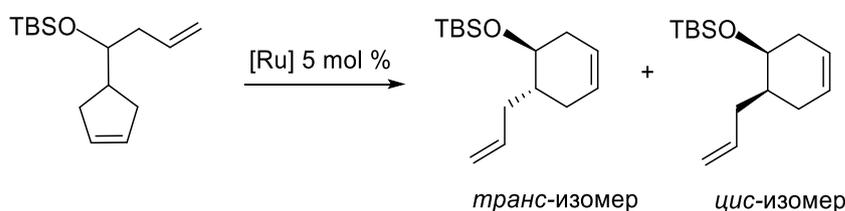


Схема 14. Реакция dRRM с производным циклопентена для комплексов **34-37**.

В отличие от мезитильного комплекса **34**, комплексы **36** и **37**, несущие гораздо более громоздкие заместители, были предпочтительнее в гомо-метатезисе α -олефинов, где показали более высокую селективность и термическую стабильность, чем их менее стерические аналоги, как и коммерческий катализатор **HGI**. Аналогичным образом, было

обнаружено, что три комплекса **35-37** с наиболее громоздкими ННС являются абсолютно стабильными в присутствии этилена при 40°C и показывают превосходную селективность в реакции этенолиза этилолеата при повышенной температуре (70°C) [42] (Схема 15).

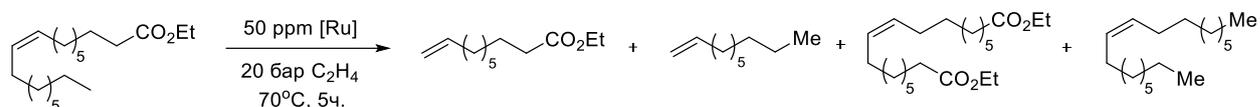
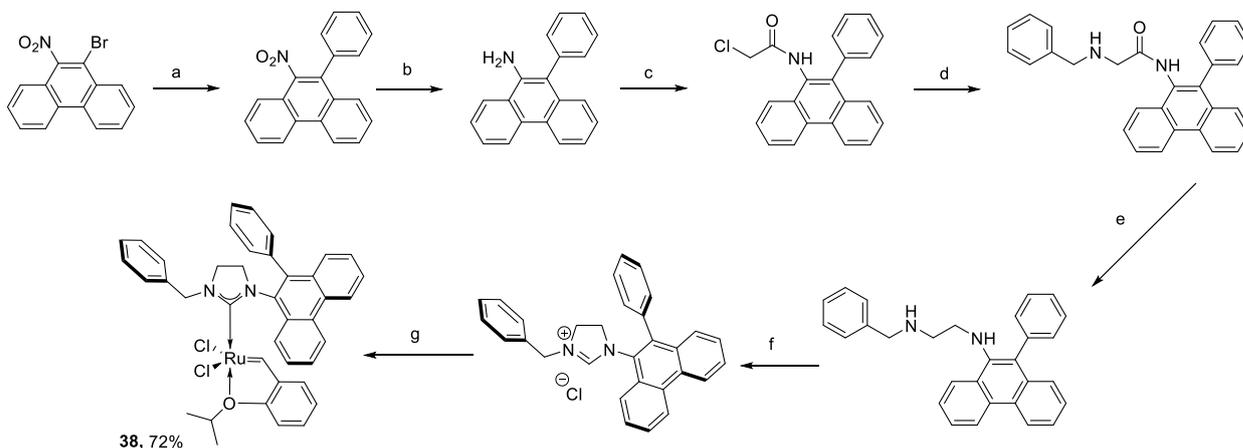


Схема 15. Реакция этенолиза этилолеата в присутствии комплексов **34-37**.

Интересные результаты были получены той же группой [43] для еще более стерического фенантренилсодержащего комплекса **38**. Несмотря на многостадийность синтеза, комплекс был выделен с хорошим выходом путем обработки его имидазолиевой соли в толуоле при комнатной температуре в присутствии *трет*-амилата, а затем при нагревании после внесения **HGI** (Схема 16).



a) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ 2 мол. %, Cs_2CO_3 , $\text{PhB}(\text{OH})_2$, ТГФ/ H_2O (20:1); b) Pd/C 5 мол. %, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, EtOH ;
 c) ClCH_2COCl , K_2CO_3 , ТГФ, 4 ч.; d) BnNH_2 , K_2CO_3 , ТГФ; e) LiAlH_4 , ТГФ, 4 ч.;
 f) $\text{HC}(\text{OEt})_3$, NH_4Cl , 120°C, 2 ч.; g) $\text{KO}t\text{Am}$, PhMe , 3 мин., **HGI**, 70°C, 20 мин.

Схема 16. Получение фенантренилсодержащего комплекса **38**.

В реакциях внутримолекулярного метатезиса с ДЭДАМ, ДЭАММ и DATA комплекс **38** продемонстрировал более высокую каталитическую активность, чем коммерческий аналог **HGI**. Полную конверсию для комплекса **38** наблюдали в реакции этенолиза β -кариофиллена, который широко используется в качестве добавки в пищевой промышленности, что делает его доступным и возобновляемым терпеновым углеводородом (Схема 17). Каталитическую активность сравнивали с комплексом **38a** и **HGI**. Однако, при уменьшении загрузки катализатора до 250 и 100 ppm (0,025 мол.% и 0,01 мол.%) соответственно, конверсия так же снижалась до 68% и 32% соответственно [43].

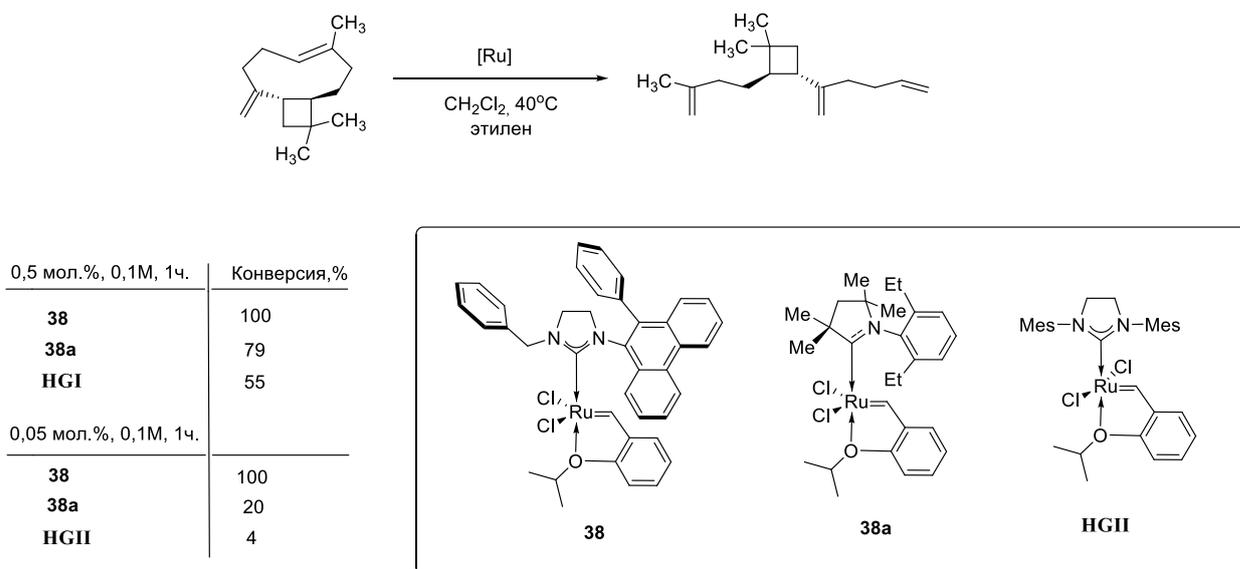


Схема 17. Реакция этенолиза β -кариофиллена с комплексами **38**, **38a** и **HGI**.

R. Grubbs с сотрудниками [44] предложили использовать метод A. Kotschy [45] для синтеза несимметричной имидазолиниевой соли с двумя метильными группами в положении 4 гетероциклического ядра из коммерчески доступного 2-бром-2-метилпропионилбромида. Желаемая соль **39** была выделена с высоким выходом (80%), на которую в дальнейшем действовали последовательно сильным основанием, **G1** и изопропоксистирилом, в результате удалось выделить комплекс **40** (Схема 18).

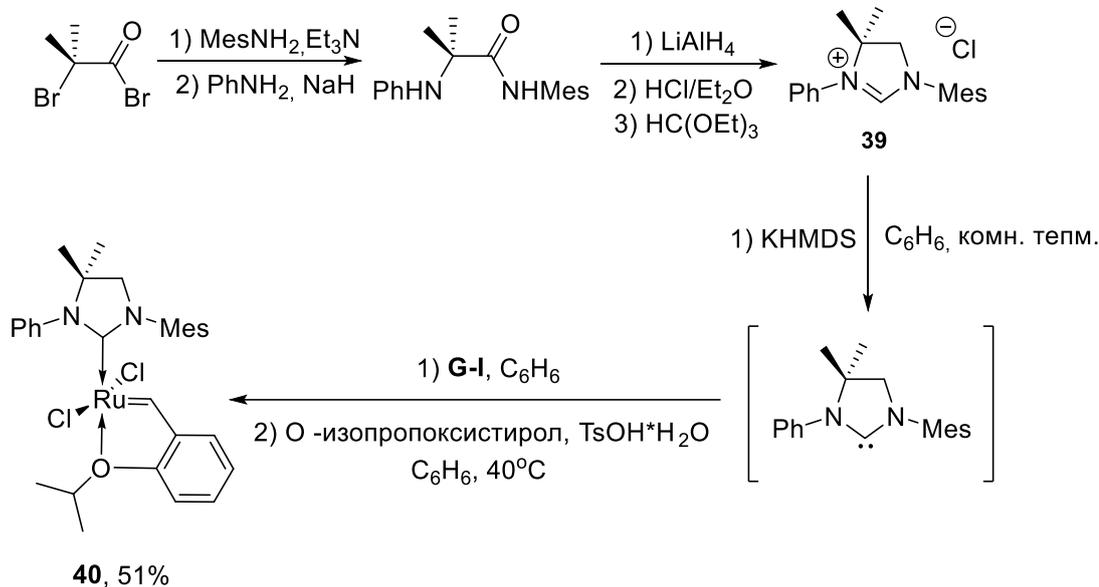


Схема 18. Получение рутениевого комплекса **40**.

Полученный комплекс продемонстрировал высокую каталитическую активность в реакции внутримолекулярного метатезиса с ДЭДАМ по сравнению с **HGI**, менее высокую активность в реакции с ДЭАММ и отсутствие каталитической активности в реакции с ДЭДММ в стандартных условиях.

В 2002 году А. Новеда [46] с коллегами опубликовал способ синтеза несимметричной имидазолиновой соли **43** из (*S*)-NOBIN в две стадии, используя Вос-защищенный аминоальдегид **42** на первой стадии (Схема 19). Снятие Вос-защиты происходило во время образования дихлоргидрата диамина. Несмотря на высокие выходы целевых продуктов, исходный аминоальдегид **41** получают из мезитиламина, что делает общую процедуру синтеза довольно длительной.

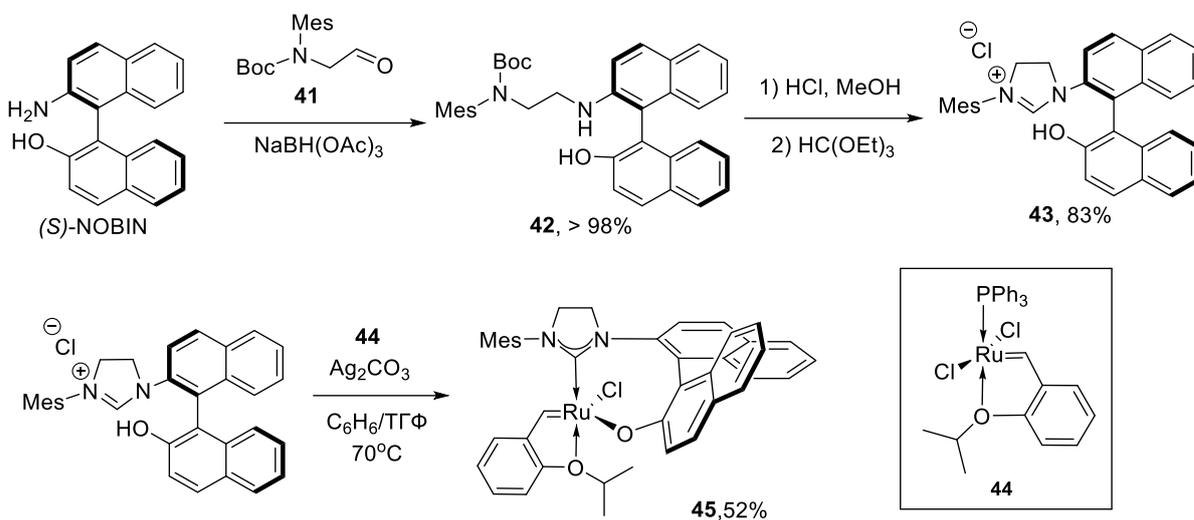


Схема 19. Получение рутениевого комплекса **45**.

Рутениевый комплекс **45** получали последовательным действием на имидазолиновую соль карбонатом серебра и трифенилфосфинсодержащего комплекса **44**. В результате колоночной хроматографией был выделен комплекс, который оказался стабильным на воздухе. Комплекс показал высокую селективность в реакциях AROCM на производных норборнена (Схема 20).

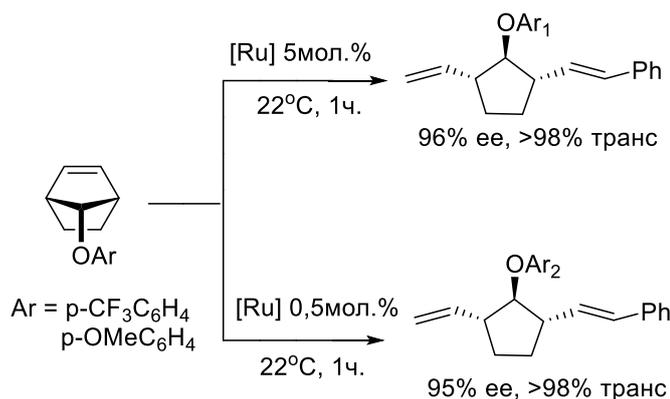
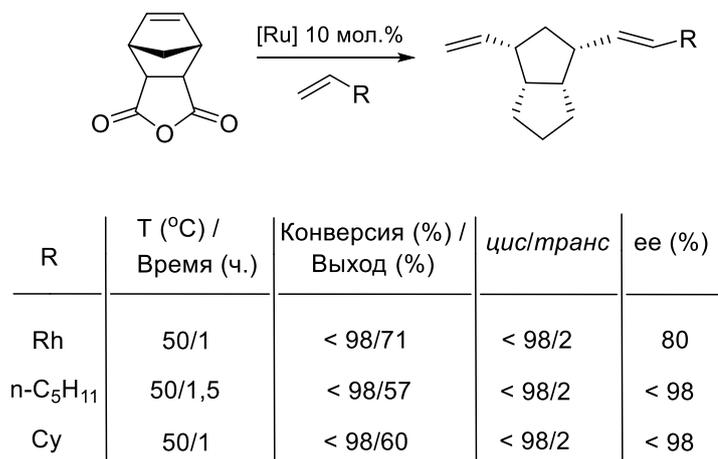


Схема 20. Реакции AROCM для комплекса 45.

Удобными строительными блоками для синтеза несимметричных NHC и рутениевых комплексов на их основе могут быть первичные 1,2-диамины. Так, А. Hoveyda [47] с сотрудниками продемонстрировали возможность получения из диаминна несимметричной имидазолиниевой соли **47** (Схема 21). Последовательная обработка исходного дифенилэтилендиаминна арилйодидом в присутствии каталитического количества ацетата палладия (II) с последующим добавлением избытка мезитилбромида приводит к образованию соответствующего диарилдиаминна **46**, который после деметилирования и обработки триэтилортоформиатом дает желаемую соль **47**.

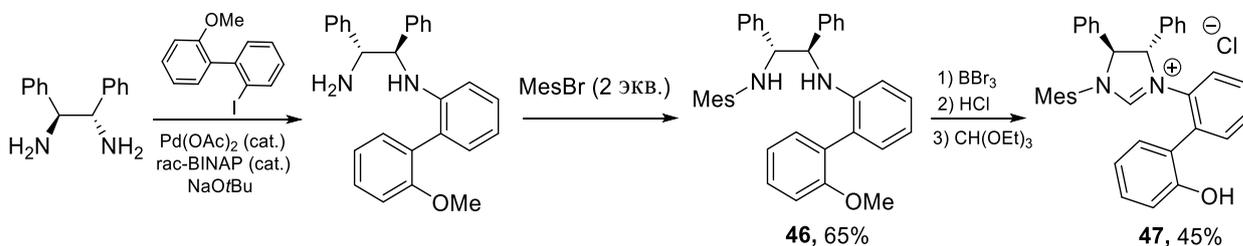


Схема 21. Получение хиральной имидазольной соли 47.

Рутениевый комплекс получали обработкой хирального NHC комплекса серебра **48** комплексом **44** при нагревании в тетрагидрофуране с выходом 42% (Схема 22). Низкий выход продукта обусловлен разложением комплекса **49** в процессе выделения его в

условиях хроматографии [47]. Дальнейшая обработка комплекса избытком NaI приводила к образованию более устойчивого на воздухе комплекса **50**.

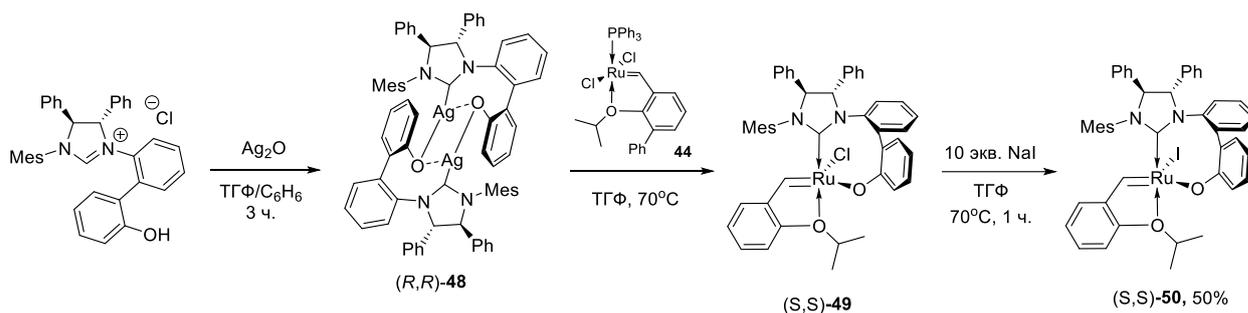


Схема 22. Получение хирального комплекса **50**.

Каталитическая активность комплексов была исследована в реакции асимметрического кросс-метатезиса с раскрытием цикла (AROCM), в качестве катализаторов сравнения были выбраны комплексы **45** и **45a** (Рисунок 19).

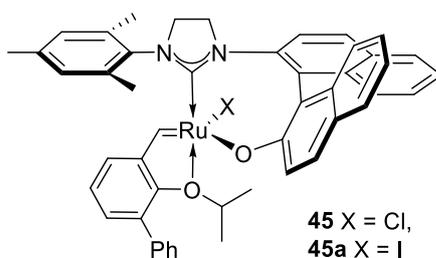


Рисунок 19. Комплексы сравнения **45** и **45a** для реакции AROCM.

Комплекс **49** в целом продемонстрировал высокую эффективность в серии реакций асимметрического кросс-метатезиса с раскрытием цикла по сравнению с **45** и **45a**. Важно отметить, что относительно менее стабильный комплекс **49** может быть получен и сразу же использован *in situ* для более эффективного метатезиса. Более стабильный на воздухе йодидный комплекс **50** демонстрирует более высокую реакционную способность, селективность и энантиомерный избыток, чем комплексы **49**, **45** и **45a** [47].

Следующий способ синтеза предшественников несимметричных NHC-лигандов для рутениевых комплексов предложил Н. Plenio [48] с коллегами. Метод основан на взаимодействии первичных ариламинов с замещенными алкилйодидами. Первая стадия синтеза заключается в реакции *N*-β-гидроксиэтил-замещенных 2,6-диметиланилинов с HI или I₂/PPh₃, что приводит к образованию солей - йодидов *N*-β-йодэтиланилина **51** (Схема 23). Последующее нуклеофильное замещение атомов йода под действием ариламина приводит к диамину **52**, который подвергается циклизации до соответствующих имидазолиниевых солей **53a-c** в стандартных условиях. Рутениевые

комплексы получали путем обработки соответствующих имидазолиевых солей *трет*-бутилатом калия и последующим добавлением к смеси **GI**.

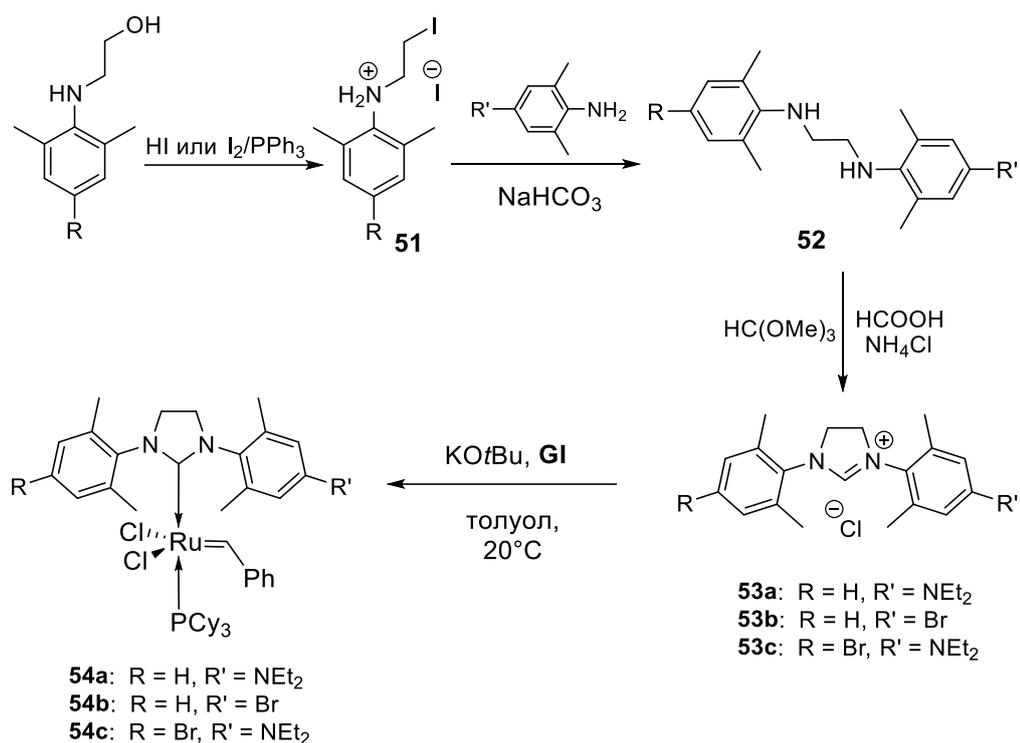
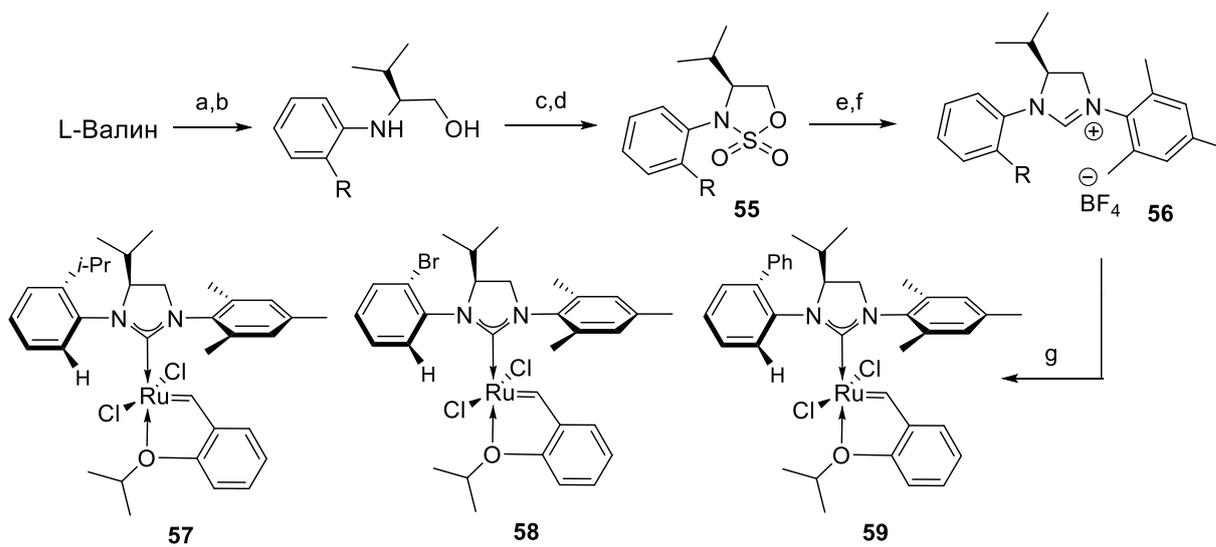


Схема 23. Получение комплексов рутения **54a-c**.

В реакциях внутримолекулярного метатезиса с ДЭДАМ комплексы **54a-c** продемонстрировали высокую каталитическую активность: реакция завершалась в течение 1,5 часов, тогда как для реакции с DATA они показали умеренную активность: после 3 часов реакции конверсия для комплекса **54a** составляла 40%.

α -Аминокислоты также могут быть эффективными строительными блоками в синтезе несимметричных ННС, что было показано в работе S. Blechert [49] с сотрудниками. Ключевой сульфамидат **55** был получен в четыре стадии из исходного *L*-валина, который далее при нуклеофильной атаке NH(Woc)Mes и последующей циклизации приводил к целевому продукту **56**. Рутениевые комплексы получали взаимодействием борфторидов соответствующих *N*-мезитил-*N'*-арилимидазолииев с катализатором **HGI** в присутствии бис(триметилсилил)амида калия (Схема 24).



a) арилгалогенид, CuI, K₂CO₃, 100°C; b) NaBH₄, BF₃·OEt₂, 0°C, затем 66°C; c) SOCl₂, Py, -10°C, затем 20°C, 12 ч.; d) RuCl₃·H₂O, NaIO₄, 0°C, 3 ч.; e) HN(Boc)Mes, NaH, 20°C, 12 ч., затем TfOH, 20°C, 12 ч.; f) HC(OEt)₃, NH₄BF₄, HCO₂H, 120°C, 18 ч.; g) KHMDS, HGI, 20°C, 12 ч.

Схема 24. Получение комплексов рутения **57-59** согласно Блечерту.

Авторы предложили идею о возможности эффективного переноса хиральности от ННС лиганда к металлоцентру в результате вращения монозамещенного аренового фрагмента. Кроме того, наличие плоского мезитила помогло избежать стерических затруднений и снижения реакционной способности катализатора.

Катализаторы **57-59** были протестированы на модельных реакциях ARCM и AROCM (Схема 25).

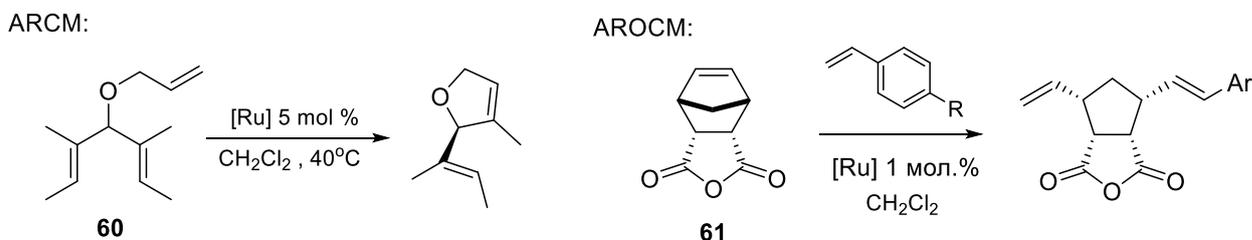
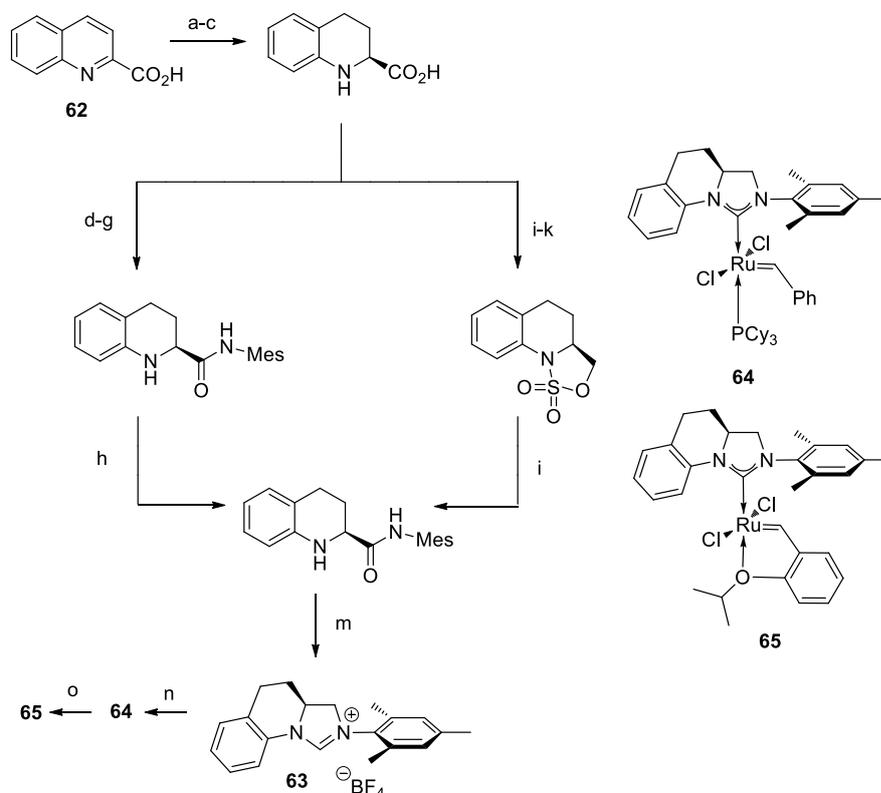


Схема 25. Модельные реакции ARCM и AROCM для тестирования комплексов **57-59**.

В случае ARCM конверсия олефина **60** была в пределах 58-98%, однако *ee* составил только 50-66%. В AROCM реакции они показали более высокую эффективность, демонстрируя как превосходную энантиоселективность, так и *E*-селективность. Так, в AROCM производного норборнена **61** со стиролом в присутствии 1 мол. % комплекса **59** целевой продукт образуется с более чем 98% конверсией, 93% *ee* и соотношением *E/Z* > 30:1[49].

Следуя данной концепции, группой S. Blechert [50] позже были получены новые хиральные бициклические комплексы, в которых вращение *N*-арильного фрагмента

становится невозможным, создавая тем самым жесткий каркас в окружении координационной сферы металла. Авторы в качестве источника хиральности выбрали замещенный тетрагидрохинолин, который легко получается из соответствующей хинальдиновой кислоты **62** (Схема 26). Был предложен многостадийный синтез с двумя возможными путями получения ключевой имидазолиевой соли **63**. Фосфинсодержащие и бесфосфиновые комплексы **64,65** были выделены с хорошими выходами с помощью реакции соответствующего тетрафторбората *N*-мезитилимидазолиния (последний был получен из 2-хинолинкарбоновой кислоты в несколько стадий) с катализатором **GI** в присутствии *трет*-амилата калия в гексане. В свою очередь изопропокси-комплекс **65** получали действием *о*-изопропоксистирола на соединение **64** (выход 56%).



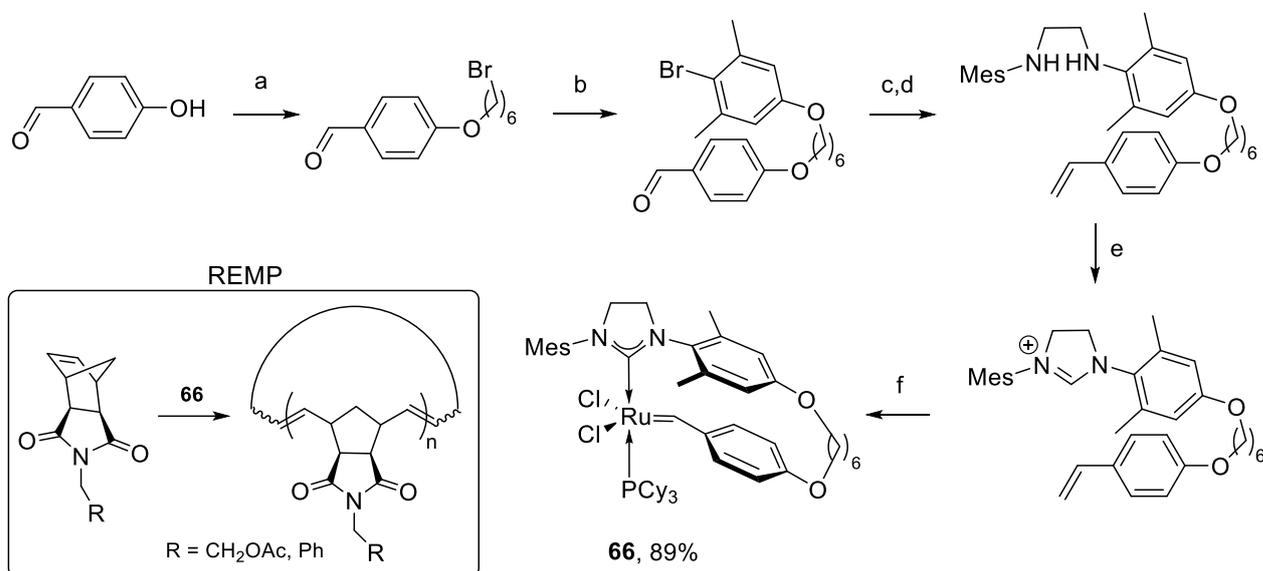
a) $\text{SOCl}_2/\text{MeOH}$; b) PtO_2/H_2 , MeOH ; c) α -химотрипсин, буфер Соренсена (pH 7.4, 0.1M); d) Na_2CO_3 , ClCO_2Et , $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$; e) NaOH , ТГФ/ H_2O ; f) Py , NEt_3 , CH_2Cl_2 , PivCl , MesNH_2 ; g) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, PPh_3 , ТГФ, димедон; h) $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$, ТГФ; i) LiAlH_4 , ТГФ; j) SOCl_2 , Py , CH_2Cl_2 ; k) 2 мол.% $\text{RuCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, NaIO_4 , SiO_2 , EtOAc , H_2O ; l) NaNH , MesNHBOc , ДМФА, CH_2Cl_2 , TfOH ; m) $\text{CH}(\text{OEt})_3$, HCO_2H , NH_4BF_4 , PhMe ; n) $\text{KO}t\text{Am}$, гексан, **GI**; o) 2-изопропоксистирол, CH_2Cl_2 .

Схема 26. Получение бициклических комплексов **64** и **65**.

Характеристики комплексов **64** и **65** в АРОСМ трансформациях сравнивались с таковыми для ранее полученных соединений **38-40**. Данные комплексы использовались в количестве 3 мол. % и были протестированы в реакциях АРОСМ мезо-норборненов с аллилтриметилсиланом и стиролом. Комплекс **65** продемонстрировал наиболее высокую

энантиоселективность, давая как *E* -, так и *Z* - изомеры с высокой конверсией (до 98%) и *ee*-значениями (92%) [50].

Недавно группой R. Golder [51] был предложен способ получения бензилиденового комплекса рутения **66** за пять стадий в качестве удобного предшественника в метатезисной полимеризации с расширением цикла (REMP) (Схема 27).



- a) $\text{Br}(\text{CH}_2)_6\text{Br}$, K_2CO_3 , ацетон; b) 4-бром-3,5-ксиленол, K_2CO_3 , ДМФА;
 c) MePPh_3Br , *t*BuOK, ТГФ, 0°C; d) PdBrettPhosG3, $\text{MesNH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, *t*BuONa, 1,4-диоксан;
 e) HCl, PhMe далее $\text{HC}(\text{OEt})_3$, 115°C; f) CHCl_3 , NaOH далее **GI**, ТГФ, 70°C.

Схема 27. Получение комплекса **66**.

Авторы сообщают, что комплекс рутения **66** обладал высокой стабильностью и демонстрировал высокую каталитическую активность в реакции REMP на примере получения функционализированных циклических полинорборненов.

3.4. Комплексы рутения с *N*-алкил-*N'*-арильными заместителями

Первоначальные исследования по синтезу несимметричных *N*-алкил-*N'*-арильных ННС лигандов проводились авторами, чтобы повысить каталитическую активность комплексов на основе рутения за счет увеличения электронодонорной способности и стерической нагрузки ННС. Так, J. Mol с сотрудниками [52] синтезировал комплекс **67**, в котором одна из мезитильных групп была заменена на стерически более затрудненную адамантильную группу (Рисунок 20), действием **GI** на хлорид 1-(1-адамантил)-3-мезитил-4,5-дигидроимидазолия в присутствии *трет*-амилата калия.

Позже о синтезе адамантилсодержащего комплекса **68** сообщила группа Граббса [53]. Следует отметить, что хлорид 1-(1-адамантил)-3-мезитил-4,5-дигидроимидазолия

является исходным соединением как для синтеза **67**, так и при получении **68** в две стадии – последовательной обработкой хлорида сначала комплексом **HGI** в присутствии *трет*-амилата калия в гексане, затем избытком пивалата серебра в ТГФ.

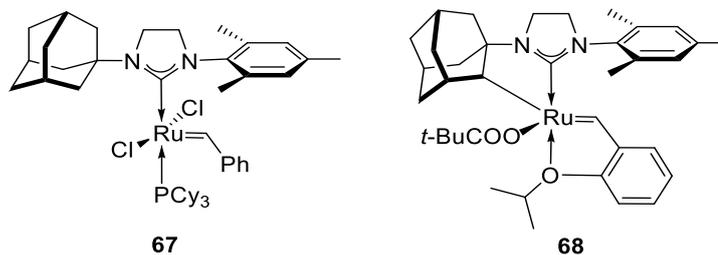


Рисунок 20. Адамантилсодержащие комплексы **67** и **68**.

Однако, комплекс **67** продемонстрировал чрезвычайно низкую каталитическую активность в реакциях метатезиса олефинов, вероятно, вследствие чрезмерной стерической нагрузки адамантильного фрагмента близ рутениевого центра. В то же время впервые полученный группой R. Grubbs изопропокси-комплекс **67** оказался высокоэффективным катализатором для *Z*-селективного СМ олефинов и RCM с ДЭДАМ [53].

Группой M. Mauduit [54] был описан эффективный многокомпонентный способ получения несимметричных предшественников ННС в одну стадию. Так, из 1,6-диизопропиланилина, адамантиламина, глиоксаля и формальдегида с хорошим выходом была получена адамантилсодержащая соль **69** в многограммовом количестве (Схема 28). Рутениевые комплексы были получены в результате обработки сильным основанием и последующем внесении **HGI**, дальнейшая активация C(sp³)-Н связи на адамантильном фрагменте в присутствии пивалата натрия приводила к образованию циклометаллированного комплекса.

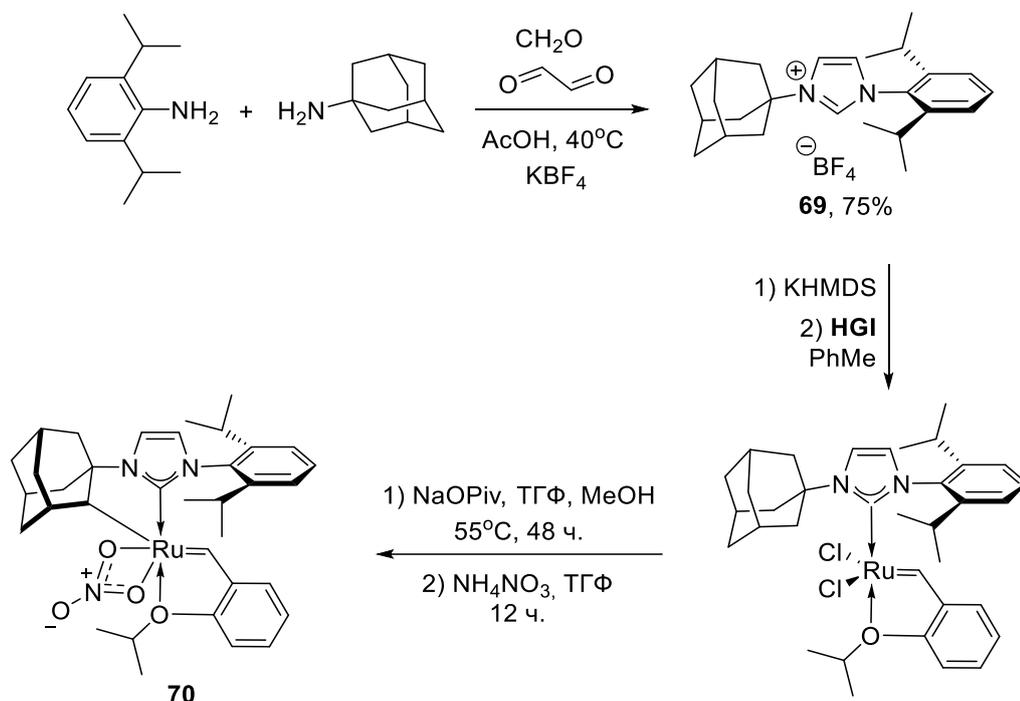


Схема 28. Получение адамантилсодержащего комплекса **70**.

Выделенный комплекс продемонстрировал привлекательные каталитические свойства. Так, в реакции гомо-метатезиса аллилацетатом и аллилбензолом (Схема 29) катализатор имел высокую каталитическую активность и селективность – содержание *транс*-изомера во многих случаях не превышало 5% (Таблица 1).

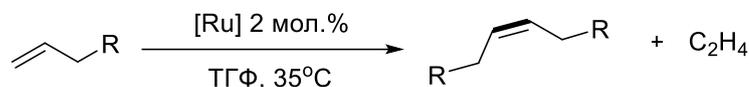


Схема 29. Реакция гомо-метатезиса аллилацетата и аллилбензола.

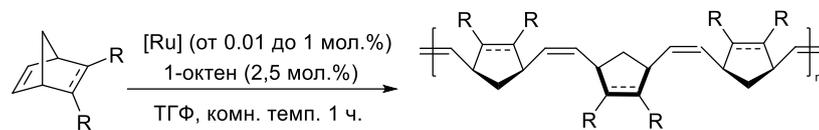
Таблица 1. Реакция гомо-метатезиса аллилацетата и аллилбензола на катализаторе **70**.

Субстрат	Время (ч.)	Конверсия (%) ^a	Соотношение <i>цис</i> / <i>транс</i> ^b
	1	70	98/2
	2	93	97/3
	4	>98	97/3
	8	>98	96/4
	1	84	99/1
	3	96	98/2
	6	>98	97/3
	20	>98	85/15

^a Определяли с помощью ЯМР ¹H; ^b Определяли с помощью ГХ.

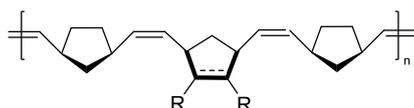
Интересные результаты были получены в ROMP с участием норборнена, норборнадиена, 2,3-дикарбометоксинорборнадиена и 3-метил-3-фенилциклопропена (Схема 30). Была обнаружена высокая селективность с преимущественным образованием

цис-звеньев в полимерной цепи (во всех случаях выше 98%) и синдиотактического полимера (во всех случаях превышало 98%). Полученные результаты предлагают нетривиальные способы получения стереорегулярных полимеров с заданными свойствами и уникальной микроструктурой [54].

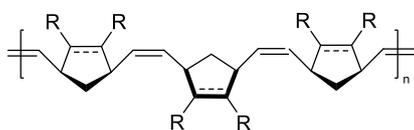


норборнен (а), норборнадиен (b),
2,3-дихлорометоксинорборнадиен (с)

поли-а, b, с

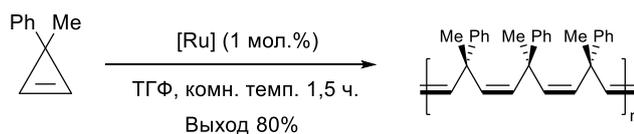


97% выход, >98% *цис*^а,
>98% синдиотактический^б



R = H; 97% выход, >98% *цис*^а,
>98% синдиотактический^б

R = CO₂Me; 97% выход, >98% *цис*^а,
>98% синдиотактический^б



>98% *цис*^а, >98% синдиотактический^б

^а Определено с помощью ЯМР ¹H; ^б Определено с помощью ЯМР ¹³C.

Схема 30. Реакция гомо-метатезиса аллилацетата и аллилбензола.

Несимметричные комплексы, несущие легкие *N*-алкильные группы (Me или Et), были получены в 2006 году группой S. Blechert [55] **71-72** (Рисунок 21). Авторы предполагали, что присутствие большего количества электронодонорных алкильных групп в *N*-гетероциклическом каркасе приведет к увеличению σ -донорных свойств и, следовательно, к более высокой каталитической активности. Кроме того, можно было ожидать, что несимметричная природа лигандов NHC может существенно повысить *E/Z* селективность в реакциях CM и диастереоселективность в реакциях RCM.

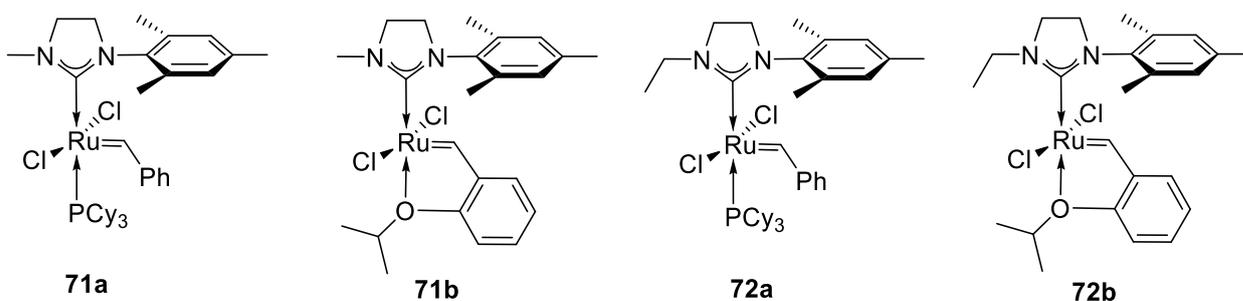


Рисунок 21. Алкильные комплексы рутения **71-72**.

Методом ЯМР было установлено, что комплексы **71-72** существуют в растворе в виде одного ротамера, где бензилиденная часть расположена под мезитильной группой, а для комплексов **71b** и **72b** данная ориентация была подтверждена и с помощью РСА. Каталитическая активность комплексов **71a** и **71b** в реакциях метатезиса с замыканием цикла оказалась на уровне коммерческих комплексов **GI** и **HGI**, которые были выбраны для сравнения. *E/Z* селективность и диастереоселективность не были высокими в реакциях метатезиса (CM и RCM) при использовании этих комплексов. Среди четырех катализаторов (**71-72**) наилучшие результаты в диастереоселективности (в RCM) и *E/Z* (в CM) показал метильный комплекс **71a** [55].

Сотрудники F. Verpoort в том же году выделили и охарактеризовали серию фосфинсодержащих комплексов с различной стерической загруженностью [56] (Рисунок 22). Синтез комплексов **73-76** проводили стандартным методом – взаимодействием хлоридов 1-алкил-3-мезитил-4,5-дигидроимидазолиния с катализатором **GI** в присутствии бис(триметилсилил)амида калия в толуоле. Каталитические характеристики полученных комплексов были оценены в реакции RCM с ДЭДАМ (**9**) и ROMP с 1,5-циклооктадиеном (**12**). Авторы обнаружили зависимость каталитической активности от стерического объема *N*-алкильных заместителей. Действительно, увеличение размера алкильной группы приводило к снижению каталитической активности. Каталитическая активность комплексов **72**, **73** и **75** превосходила активность симметричного аналога **GI**.

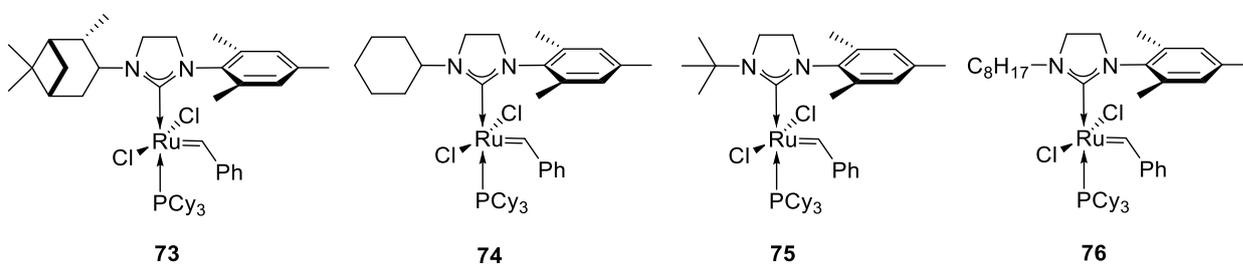


Рисунок 22. Фосфиновые комплексы **73-76**.

Катализатор **75**, содержащий объемный *N*-*tert*-бутильный заместитель в NHC, продемонстрировал значительно меньшую активность, чем другие испытанные катализаторы [56].

Неожиданный результат был получен при попытке получения комплексов, аналогичных **71a** и **74**, но содержащих вместо мезитильной группы 2,6-диизопропилфенильную. Как оказалось, реакция хлоридов 1-алкил-3-(2,6-диизопропилфенил)-4,5-дигидроимидазолиния с комплексом **GI** приводила к образованию преимущественно бис-(NHC)-координированных комплексов (Рисунок 23), которые

демонстрировали значимую каталитическую активность в реакциях метатезиса олефинов только при повышенных температурах [57].

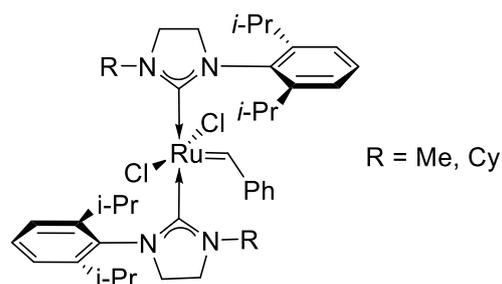


Рисунок 23. Бис-(NHC)-координированные комплексы рутения.

Авторами также были выделены комплексы типа Ховейды **77-81** (Рисунок 24), в которых влияние модифицированного лиганда было исследовано на модельных реакциях метатезиса RCM, ROMP и CM по сравнению с **HGII** и **HGII-SIPr**. Мезитилсодержащие комплексы **77** и **78** авторы получали взаимодействием эквимольных количеств катализатора **GI**, 2-изопропоксистирила и CuCl в метиленхлориде при 40°C (выходы 80-84% после очистки КХ). Синтез комплексов **77-80** проводили реакцией бис-(NHC)-комплексов рутения (Рисунок 23) с избытком 2-изопропоксистирила в толуоле при 80°C (выходы 75-84%) [58].

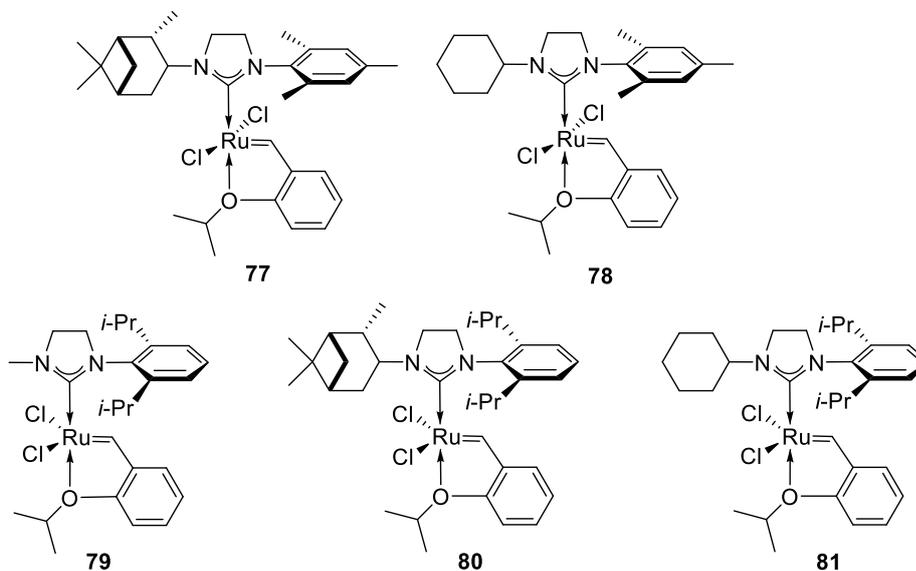


Рисунок 24. Комплексы **77-81** типа Ховейды с несимметричными лигандами.

В реакциях ROMP Mes-комплексы **77** и **78** показали большую активность, чем DIPr-комплексы **79-81**. Однако, ни в одной из других испытанных реакций метатезиса не наблюдалось увеличения каталитической активности по сравнению с фосфиновыми аналогами. Данные результаты подчеркивают, что стерические различия в *N*-алкильных ННС лигандах более важны, чем различия в их донорных способностях. По мнению авторов [58] по мере возрастания стерического объема ННС-лиганда каталитическая активность комплексов уменьшается.

Интересные результаты были получены в случае инденилиденовых катализаторов на основе рутения [59], содержащих *N*-алкил, *N'*-мезитилзамещенные NHC, в которых алкильная группа — это метил (**82**), *n*-октил (**83**) или циклогексил (**84**). Синтез этих комплексов проводили из хлоридов 1-алкил-3-мезитил-4,5-дигидроимидазолия действием сначала бис(триметилсилил)амида калия, затем инденилиденового комплекса рутения (Рисунок 25).

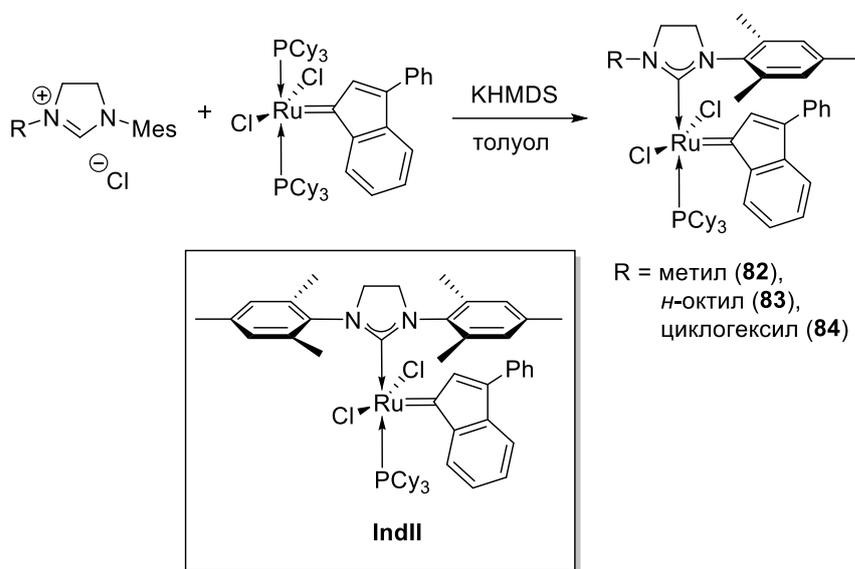


Рисунок 25. Получение инденилиденовых комплексов **82-84**.

Все комплексы устойчивы на воздухе; в растворе для них наблюдались два ротамера с преобладанием того изомера, у которого инденилиденовая часть расположена под мезитильной группой. Каталитическую активность комплексов **82-84** испытывали в различных модельных реакциях метатезиса ROMP, CM, RCM и RCEYM со стандартными субстратами, результаты сравнивались с катализатором **IndII**. Примечательно, что все комплексы демонстрировали более быстрое каталитическое инициирование, чем **IndII**. Быстрое инициирование может быть обусловлено более сильными σ -донорными свойствами несимметричных *N*-алкильных заместителей. Комплекс **82**, несущий наименьшую по размеру *N*-алкильную группу, был наиболее эффективным катализатором по сравнению с **IndII** как на стадии инициирования, так и в процессе реакций, возможно, из-за меньших препятствий для подхода субстрата к рутениевому центру [59].

В 2008 году группой S. Blechert [60] был выделен комплекс рутения, содержащий несимметричный хиральный NHC лиганд **85** и его пиридиновый аналог **86** (Рисунок 26). Циклогексильный комплекс **85** синтезирован реакцией оптически активного тетрафторбората 1-мезитил-3-[(1*R*)-1-фенилэтил]-4,5-дигидроимидазолия с катализатором **GI** с выходом 90%. Пиридиновый комплекс **86** удалось получить с

выходом 66% действием избытка пиридина на раствор комплекса **85** в CH_2Cl_2 в присутствии CuCl и полимерно-связанного Ph_3P (для удаления образовавшегося PCy_3).

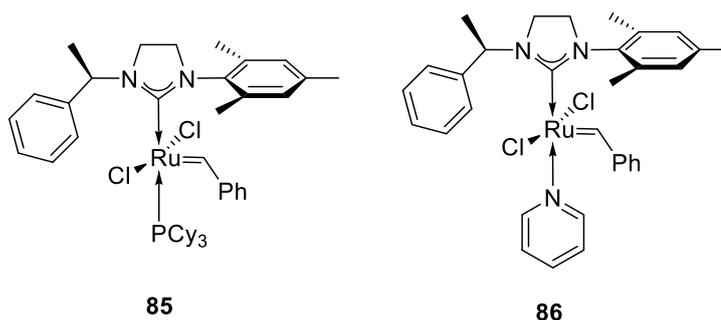


Рисунок 26. Комплексы рутения **85** и **86** с хиральными лигандами.

Оба комплекса продемонстрировали высокую эффективность в чередующейся сополимеризации норборнена (NBE, **87**) с циклооктенем (COE, **88**) и с циклопентеном (CPE, **89**) соответственно (Схема 31).

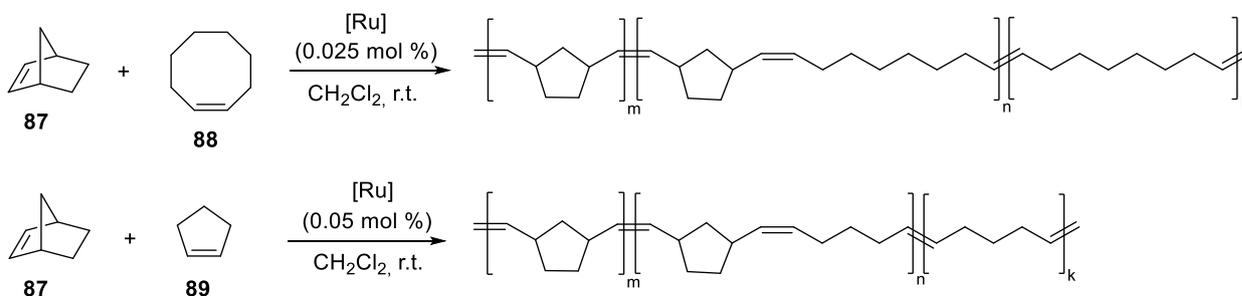


Схема 31. ROMP норборнена с циклооктенем и циклопентеном.

Селективность сополимеризации, как предполагают авторы статьи, обусловлена исключительно стерическим взаимодействием 2-фенилэтильного заместителя у атома азота в NHC лиганде с растущей полимерной цепью в сочетании с благоприятными значениями констант сополимеризации.

Далее в исследования был включен ряд несимметричных пиридинсодержащих рутениевых бензилиденов (Рисунок 27) с *N*-алкильными **90**, **91**, *N*-фенильным **92** и *N*-бензильным **93** заместителями по сравнению с их исходными фосфинсодержащими аналогами. Комплексы **90-93** получали с выходами 45-61% – по аналогии с известным синтезом соединения **86** [60] – действием избытка пиридина на фосфиновые комплексы $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(1\text{-мезитил-3-}R\text{-4,5-дигидро-3Н-имидазол-1-илиден})=\text{CHPh}$, где $R = \text{Me, Et, Ph, CH}_2\text{Ph}$ в присутствии CuCl и полимерно-связанного Ph_3P в CH_2Cl_2 [61]. Комплексы **90** и **93** были выделены в виде аддуктов монопиридина, в то время как комплексы **91** и **92** были получены в виде смеси моно- и биспиридиновых аддуктов.

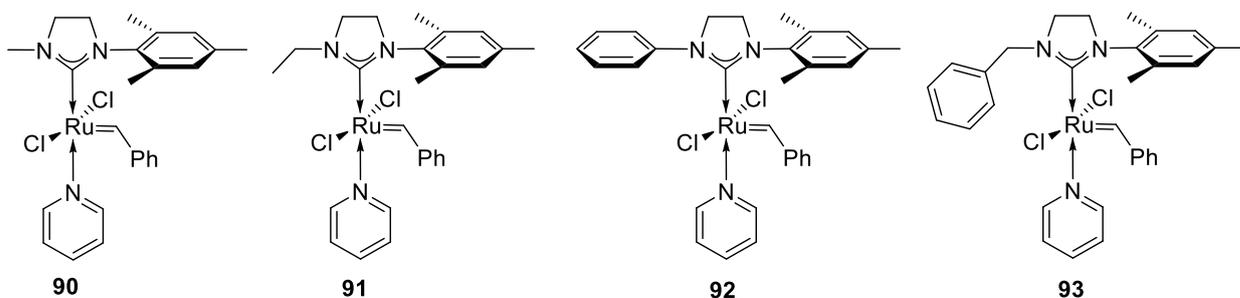


Рисунок 27. Пиридинсодержащие рутениевые комплексы **90-93**.

С точки зрения активности инициирования комплексы с пиридином оказались эффективнее соответствующих фосфинсодержащих аналогов. При сополимеризации NBE (**87**) с COE (**88**) в присутствии каталитического количества комплексов **90-93** авторы выделяли полимеры с высоким содержанием *цис*-звеньев, что не наблюдалось в случае метатезисной сополимеризации NBE **86** с CPE **88**.

Недавно Н. Plenio с коллегами [62] синтезировали новый класс катализаторов типа Ховейды с *N*-алкильными и *N'*-пентиптиценильными NHC лигандами - соединения **94-98**, исходя из солей 1-алкил-3-пентиптиценил-4,5-дигидроимидазолия, где R = Me, *i*-Pr, Cy, *t*-Bu и Mes (Рисунок 28).

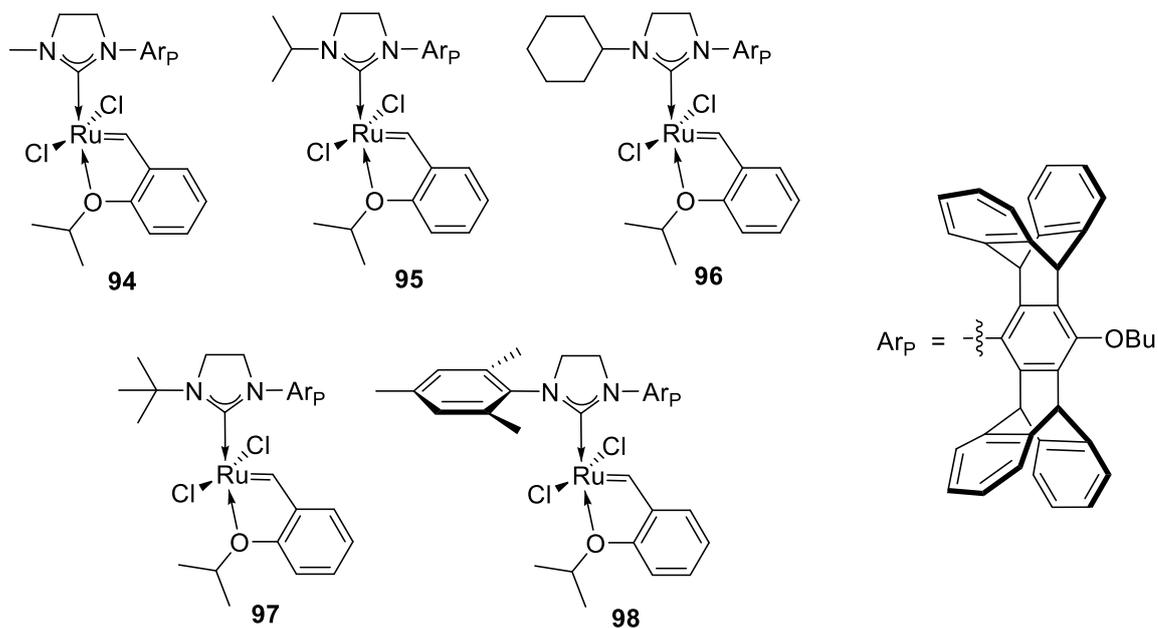


Рисунок 28. Комплексы типа Ховейды **93-97**.

Комплексы продемонстрировали превосходную степень чередования звеньев во время сополимеризации NBE (**87**) с COE (**88**). Однако, молекулярная масса сополимеров была значительно ниже теоретических расчетов, что позволяет предположить наличие конкурентных цепных реакций. Ярво выраженный стерический объем пентиптицевого заместителя по сравнению с менее стерически затрудненной стороной определяет доступность активного участка вокруг металла и, следовательно, различную скорость

подхода мономера, таким образом, доминирует высокая селективность в образовании чередующихся сополимеров. Природа алкильной группы также играет важную роль в образовании чередующихся звеньев: селективность в сополимеризации увеличивается при переходе от метильной группы **94** к циклогексильной **96** [62].

Группой С. Coréret [63] в 2011 году были синтезированы комплексы рутения с несимметричными ненасыщенными NHC лигандами, содержащими в качестве заместителей пропильную **99** или бензильную **100** группу (Рисунок 29). Комплексы **99-100** получали реакциями хлорида (или йодида) 1-метитил-3-алкилимидазолия (где R = Pr или Bn) с комплексом **GI** в присутствии KHMDS в толуоле.

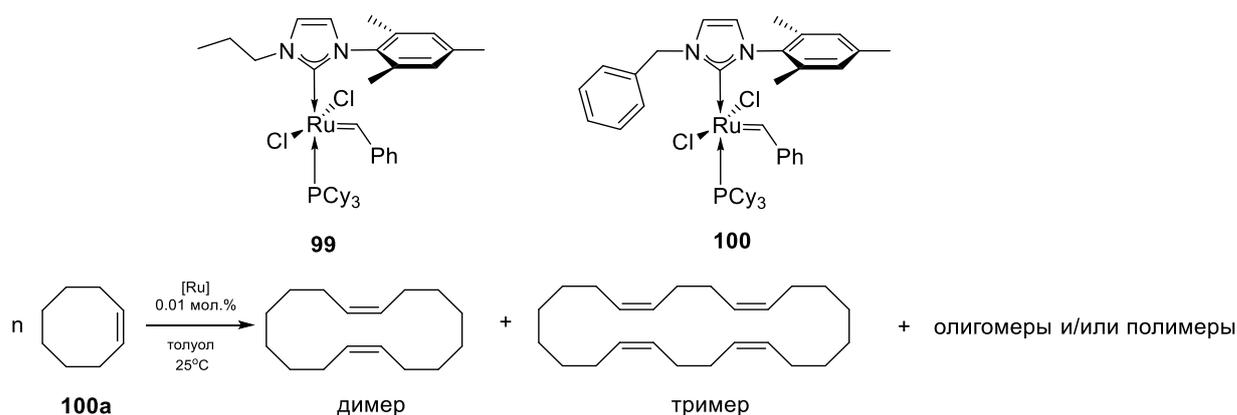


Рисунок 29. Рутениевые комплексы **99** и **100** и реакция метатезиса с циклооктенем.

Авторы показали, что в присутствии каталитических количеств комплексы рутения с несимметричными NHC лигандами циклооктен **100a** через 50-60 часов превращается в основном в циклические продукты – димер и тример. Это резко контрастирует с поведением симметричных катализаторов с насыщенными и ненасыщенными NHC, которые приводят к образованию полимеров. Данная селективность обусловлена непосредственным влиянием конфигурации лиганда, благоприятствующей внутримолекулярному метатезису с образованием димеров и тримеров, а не межмолекулярному, который приводит к метатезису с раскрытием-замыканием цикла (RO–RCM) с образованием полимеров. Данная реакция открывает новые перспективы в селективном синтезе макроциклов из доступных циклических алкенов, используя реакцию метатезиса [63].

Из вышеприведенных исследований по влиянию структуры лигандов на результаты реакций можно сделать вывод, что несимметричные *N*-алкил-*N'*-арильные комплексы представляют больший интерес, чем их классические симметричные аналоги. В русле этой концепции находится работы R. Grubbs с коллегами [64,65] по синтезу несимметричных комплексов типа Ховейды **101-109** (Рисунок 30) для исследования в реакциях AROCM и этенолиза.

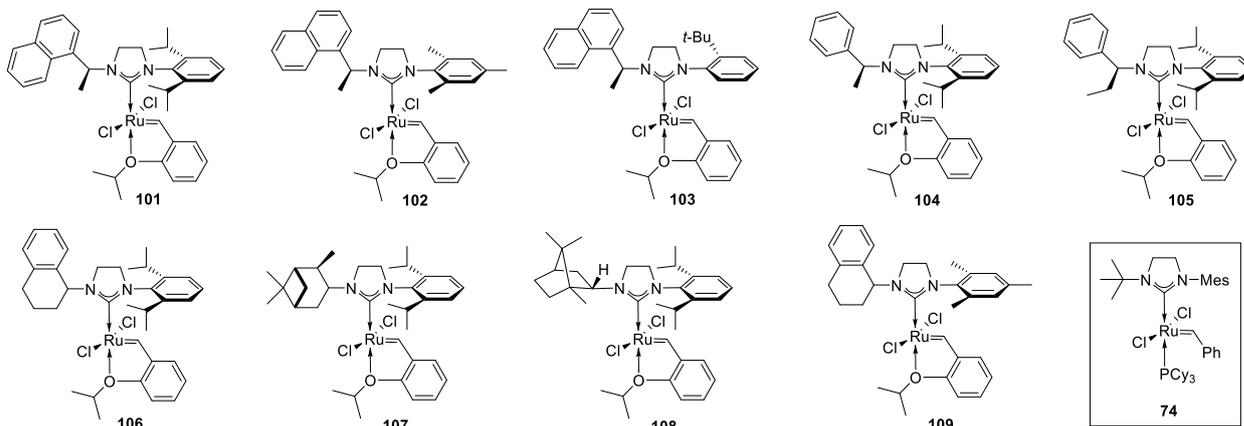


Рисунок 30. Комплексы 101-109.

Реакция этенолиза предъявляет повышенные требования к стабильности катализатора для достижения высокой селективности реакции и числа оборотов катализатора (TON). Активность катализаторов **101-109** исследовали в сравнении с активностью фосфинсодержащего катализатора **74**. Большинство новых комплексов продемонстрировали более высокую селективность (>79%) по отношению к целевым продуктам этенолиза **111** и **112** (Схема 32), и при малой загрузке катализатора (100ppm) обеспечили хорошие выходы, значительно превышающие выходы побочных продуктов (**113**, **114**). Наблюдаемая селективность, по-видимому, контролируется стерическим влиянием *N*-гетероциклического каркаса, поскольку увеличение стерического объема у соединений **106-108** приводило к повышению стабильности и селективности до 87-95% [65].

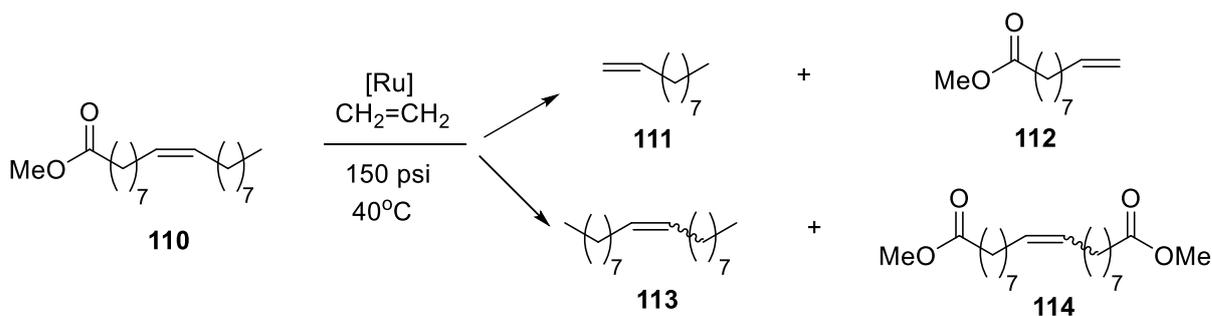


Схема 32. Реакция этенолиза метилолеата **110**.

Хиральные катализаторы **101**, **103**, **104**, **107** и **108** также исследовались на модельном асимметричном кросс-метатезисе с раскрытием цикла (AROCM) *цис*-5-норборнен-эндо-2,3-дикарбонового ангидрида **115** со стиролом (Схема 33). В данной реакции комплекс **108** показал самую высокую селективность по отношению к образованию целевого продукта **116** (82% *ee*), сопоставимую с самыми лучшими рутениевыми катализаторами, исследованными в данной реакции. Остальные комплексы давали побочные продукты **117**

или **118**, полученные в результате реакции метатезиса с метилиденовыми комплексами рутения [64].

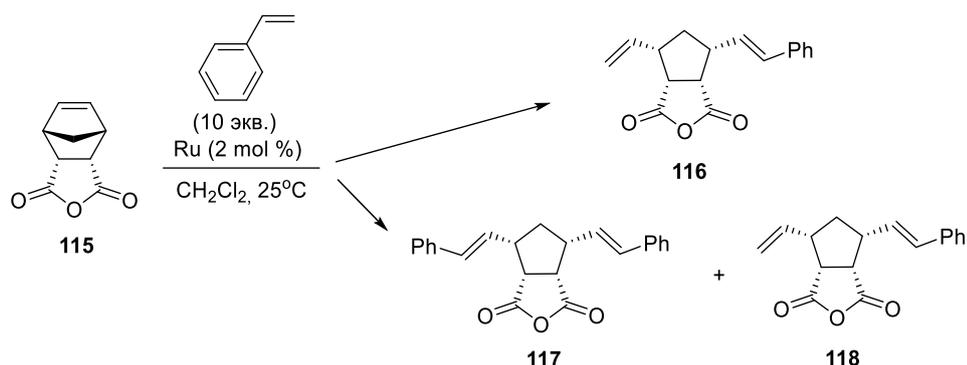


Схема 33. AROCM субстрата **115**.

В том же, 2011, году R. Grubbs с коллегами [66] сообщили о синтезе термически стабильных комплексов **119-122**, содержащих стерически объемные *N*-*tert*-бутильные заместители, которые демонстрируют латентные свойства в метатезисе олефинов (Рисунок 31).

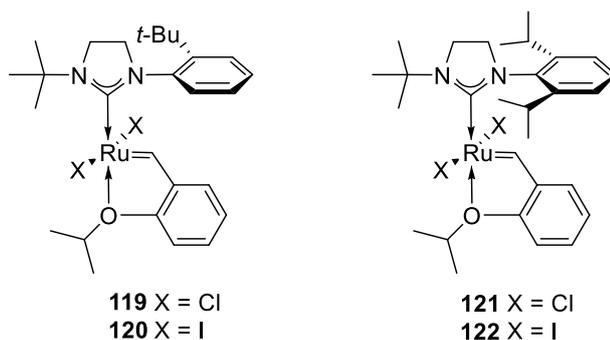


Рисунок 31. Комплексы **119-122**.

Хлорсодержащие комплексы **119** и **121** в количестве 2 мол. % показали превосходные латентные свойства по отношению гексену-1 в реакции гомо-метатезиса. Так, если при 25°C реакция практически не шла (конверсия < 5%), то при 85°C через сутки реакция гомодимеризации гесена-1 в 5-децен полностью завершилась. Замена хлоридных лигандов на йодидные привела к получению катализаторов **120** и **122** с улучшенными латентными свойствами, что было продемонстрировано на реакциях ROMP с производными норборнена [66].

С целью повышения селективности в метатезисе олефинов группой M. Mauduit [67] была получена небольшая серия инденилиденовых комплексов **123-126**, содержащих ненасыщенные и насыщенные несимметричные NHC с гибкой циклоалкильной частью (Рисунок 32). Соединения **123-126** получали из коммерчески доступного исходного инденилиденового комплекса **IndI**: в случае **123-124** действием борфторида 1-мезитил-3-

циклоалкилимидазолия в присутствии *трет*-амилата калия, **125-126** синтезировали с помощью соответствующего 4,5-дигидроимидазолия в присутствии KHMDS в толуоле.

Ненасыщенные комплексы тестировали при использовании 1 мол. % в RCM со стерически затрудненным ДЭАММ в стандартных условиях, и результаты сравнивали с их несимметричными насыщенными аналогами, а также с серией коммерчески доступных катализаторов, имеющих симметричные IMes или SIMes лиганды.

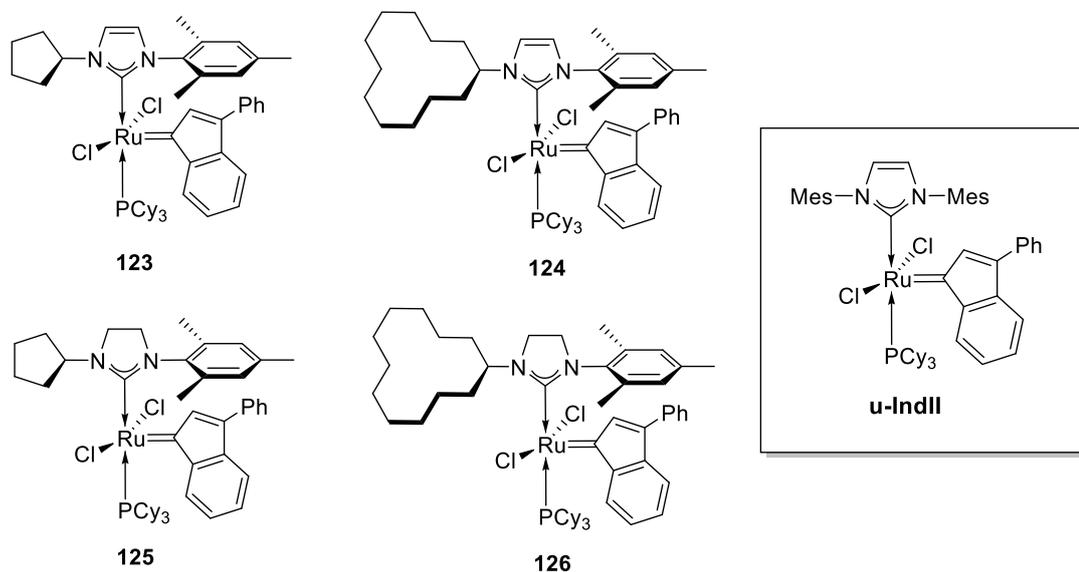


Рисунок 32. Комплексы **123-126**.

Было обнаружено, что ненасыщенные инденилиденовые катализаторы **123** и **124** более активны, чем их насыщенные аналоги. В целом, комплексы демонстрировали лучшие характеристики по сравнению с симметричным аналогом – инденилиденовым комплексом **u-IndII** [67].

3.5. Комплексы рутения с *N*-алкильными заместителями, имеющие функциональные группы или гетероциклы

В 2001 году группа А. Fürstner [68] сообщила о получении фосфинсодержащих комплексов рутения **127-129**, имеющих несимметричные NHC, где одна из *N*-метильных групп лиганда была заменена на алкенильную цепь (Рисунок 33). Основная идея заключалась в том, чтобы данные катализаторы могли бы регенерироваться в процессе метатезиса в реакционной среде. Олефиновые комплексы **127-129** синтезировали из бромидов 1-метил-3-алкенилимидазолия и катализатора **GI** в присутствии *трет*-бутилата калия в толуоле.

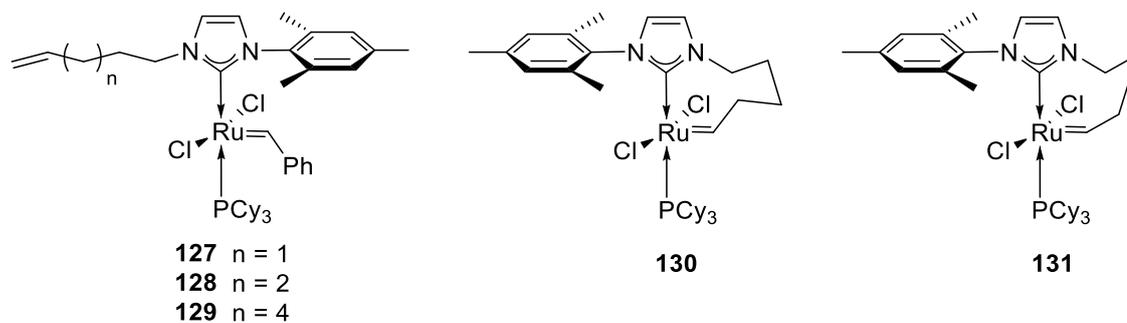


Рисунок 33. Комплексы **127-131**.

Примечательно, что комплексы **127** и **128** легко вступали в реакцию метатезиса со своими собственными лигандами, что привело после кипячения в толуоле (или пентане) к образованию комплексов, в которых лиганд NHC связан с Ru=CHR-фрагментом, образуя металлациклы **130** и **131**.

С целью поиска катализаторов, подходящих для ковалентной иммобилизации на различных носителях, А. Fürstner с сотрудниками синтезировали несимметричные комплексы, содержащие «подвесные» гидроксильные цепи в NHC лиганде (Рисунок 34). О-Силилпроизводные **132-135** получены обработкой гексаметилдисилазаном продукта реакции бромидов 1-мезитил-3-гидроксильных имидазолия с катализатором **GI** в присутствии *трет*-бутилата калия. Гидролиз соединений **132-135** (в $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$), катализируемый HCl, приводит к гидроксидным комплексам **136-138** [69].

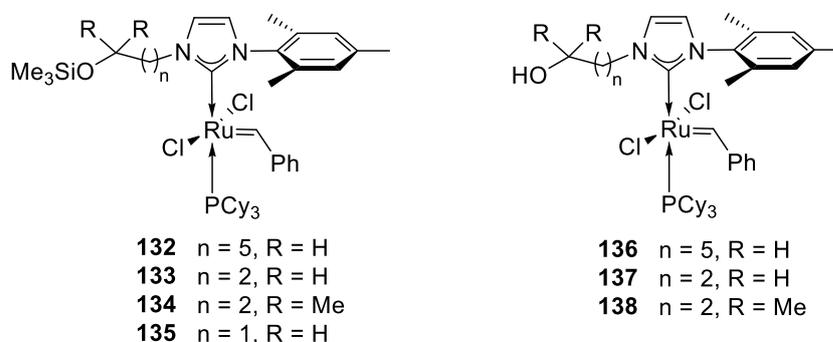


Рисунок 34. Комплексы **132-138**.

Комплекс **136** был легко иммобилизован на функционализированном силикагеле. Полученный таким образом комплекс **139** (Рисунок 35) был протестирован в реакциях RCM. По сравнению с его гомогенно растворимыми аналогами **136** и **137** комплекс **139** требовал более длительного времени реакции для достижения аналогичных выходов, и был повторно использован еще три раза.

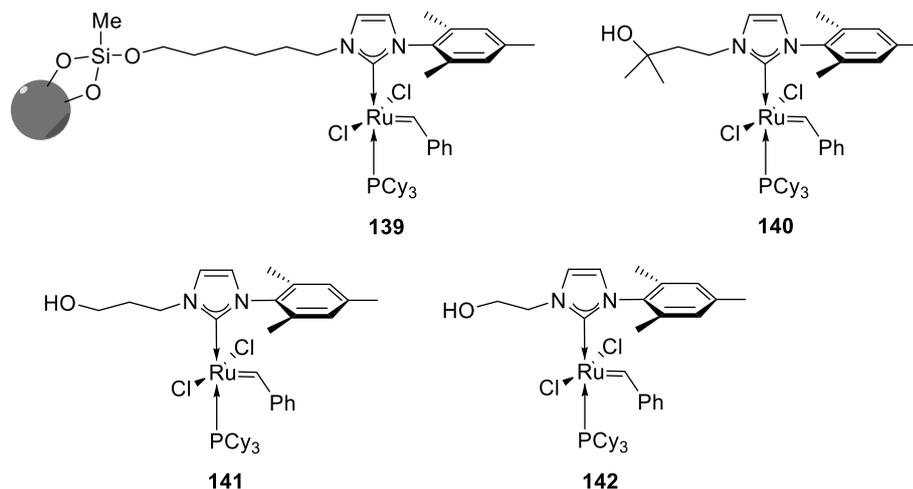


Рисунок 35. Комплексы **139-142**.

Интересно, что в ходе исследований, проведенных для фиксации комплексов рутения путем физической адсорбции на силикагеле, наблюдалась неожиданная молекулярная перестройка их лигандной сферы, определяющая *цис*-ориентацию лигандов **140** и **141**. Такую же *цис*-конфигурацию продемонстрировал комплекс **142**, полученный гидролизом его предшественника **135** в кислых условиях [69].

В 2010 году группой R. Grubbs [70] были выделены с небольшими выходами комплексы с жесткой структурой благодаря большому стерическому объему глюкозы – соединение **143** (33%) и галактозы – комплекс **144** (17%) в *N*-гетероциклическом лиганде (Рисунок 36). Синтез проводился обычным способом – действием катализатора **GI** на трифторметансульфонат соответствующего имидазолия в присутствии *трет*-бутилата натрия в ТГФ.

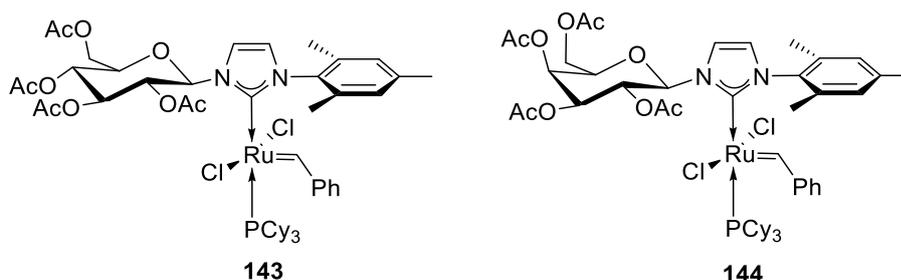


Рисунок 36. Комплексы **143** и **144**.

Комплексы характеризуются относительно жесткой структурой из-за стерического объема сахаров и, в отличие от многих *N*-алкильных ННС, демонстрируют превосходную стабильность и высокую реакционную способность в реакциях метатезиса олефинов, включая ROMP, RCM, CM и AROCM. Кроме того, комплексы показывают удивительную селективность в CM по сравнению с другими катализаторами, подтверждая, что стерический объем играет большую роль во влиянии на геометрию олефина. Данные

результаты демонстрируют важность использования углеводных ННС в олефиновом метатезисе [70].

Влияние аминогруппы, включенной в ННС каркас, на каталитическую активность бензилиденовых комплексов рутения было исследовано группой М. Fryzuk [71] (Рисунок 37). Комплекс **145** был получен взаимодействием комплекса **GI** с солью 1-мезитил-3-(мезитиламиноэтил)имидазолия в толуоле.

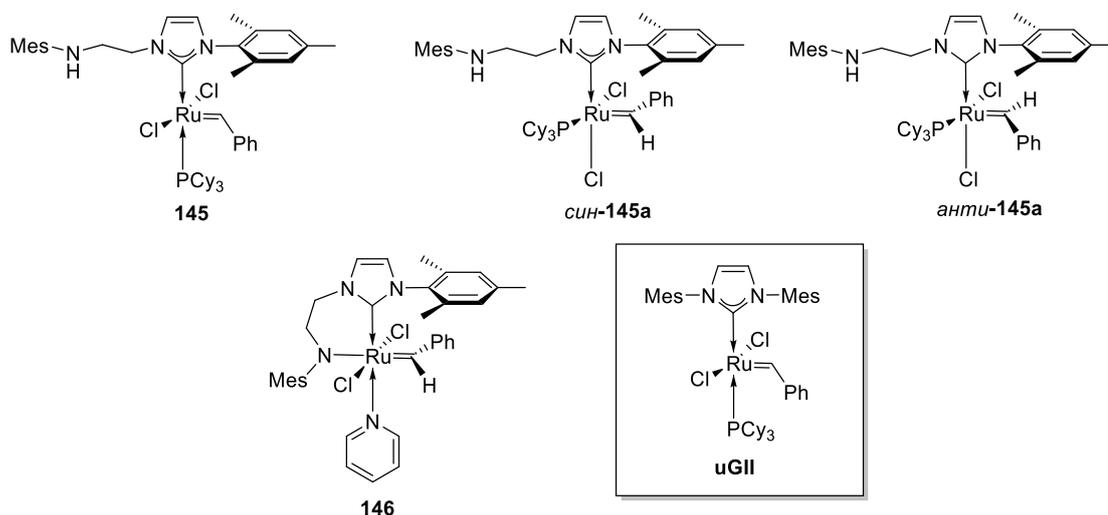


Рисунок 37. Комплексы **145-146**.

ЯМР-исследования показали, что комплекс **145** существует в виде смеси двух изомеров **145** и **145a** в соотношении 7:1. Основной изомер был охарактеризован рентгеновской кристаллографией, в то время как минорный был зарегистрирован только в растворе, он идентифицирован в виде двух возможных стереоизомеров (*син*- и *анти*-**145a**). Кроме того, в комплексе **145** по данным ЯМР-спектроскопии нет координации аминогруппы с рутениевым центром. Однако, после замены фосфинового лиганда на пиридиновый с помощью физико-химических методов авторы подтвердили дополнительную координацию амина с атомом рутения в соединении **146**. Комплекс **145** оказался менее активным по сравнению с **GI** и **u-GII** в модельных реакциях RCM и ROMP. Активность также заметно снижалась у пиридинового комплекса **146**. Этот факт можно объяснить наличием дополнительной координации аминогруппы с рутениевым центром [71].

Чтобы выяснить, как влияет введение гетероциклического лиганда в комплексы рутения на эффективность катализаторов, группа К. Grela [72] сосредоточилась на исследовании инденилиденовых и хвейдовских комплексов рутения **147-151**, содержащих гетероциклы в ННС фрагменте (Рисунок 38).

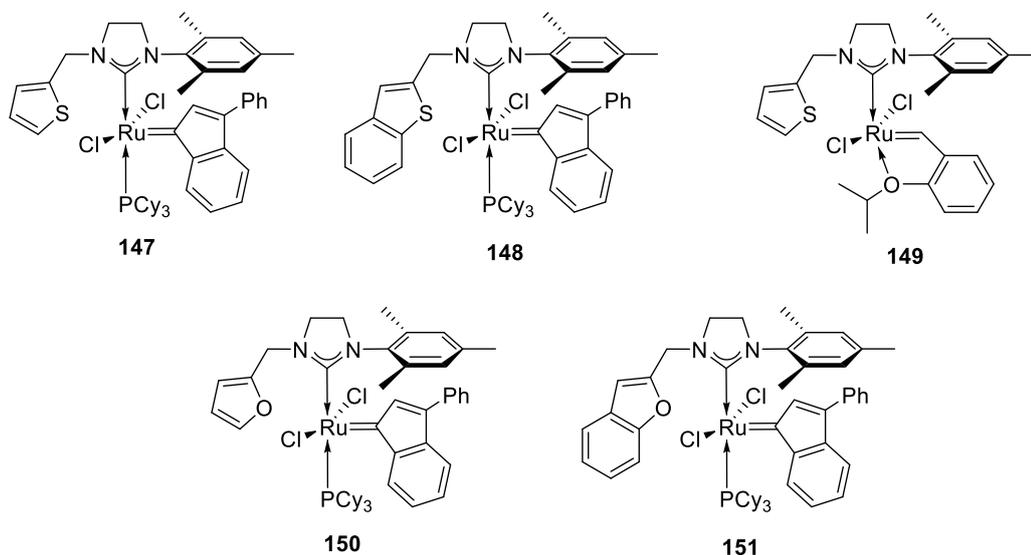


Рисунок 38. Комплексы **147-151**.

Авторы отмечают, что добавление к имидазолиевой соли *трет*-бутилата калия и **IndI** приводило к образованию комплекса **150** с очень низким выходом (7%), поэтому был найден другой путь генерирования карбенов через получение соответствующих хлороформных аддуктов (Схема 34).

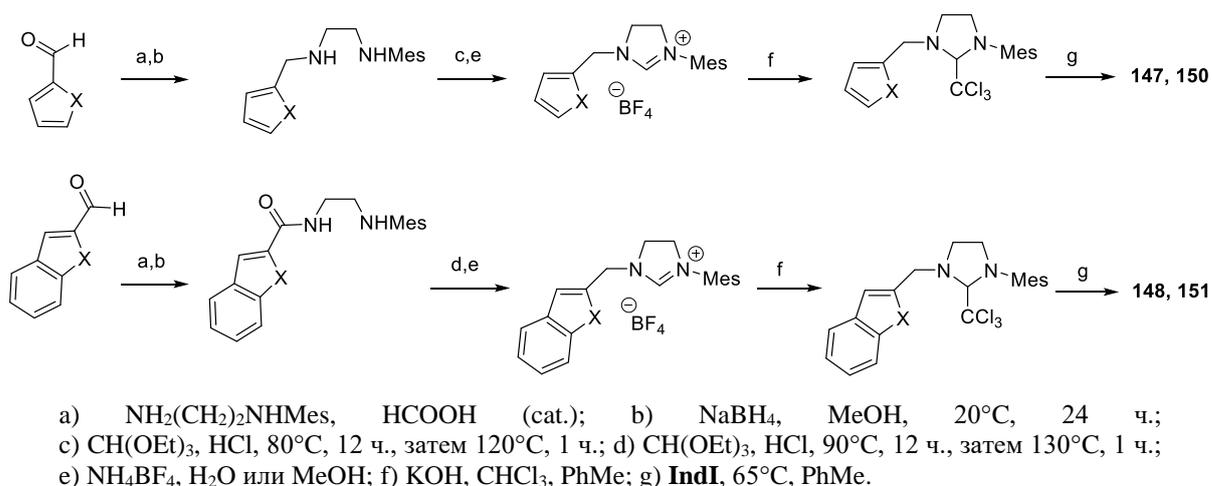


Схема 34. Получение комплексов **147,148,149** и **151**.

Каталитическую активность комплексов **147-151** исследовали на модельных реакциях RCM и CM на воздухе в толуоле, сравнивая с коммерчески доступными комплексами **IndII** и **HGII**. Все испытанные катализаторы показали очень высокую активность в реакциях RCM, причем использование синтезированных комплексов требовало меньшего времени для завершения реакции. В реакции RCEYM соединения аллил-1,1-дифенилпропаргилового эфира комплексы **147**, **150** и **151** оказались менее эффективными, чем все остальные, при этом четкой зависимости активности от природы гетероциклических заместителей обнаружить не удалось [72]. В CM аллилбензола и *цис*-

4. Обсуждение результатов

N-гетероциклические лиганды являются одним из наиболее важных и интересных объектов, которые используются не только в метатезисе олефинов и органокатализе, но и в различных реакциях кросс-сочетания в виде комплексов с переходными металлами. Столь высокая популярность данных лигандов обусловлена их относительно простой настройкой стерических и электронных свойств и возможностью последующей модификации уже полученных комплексов. Сочетание стабилизирующего влияния объемного *N*-гетероциклического каркаса со стерическим эффектом влияет на реакционную способность комплекса, что предоставляет для исследователей новые перспективы в катализе. Однако до сих пор серьезной проблемой остается частичное разложение катализатора в процессе метатезиса, что в ряде случаев приводит к снижению его активности, вынуждая увеличивать загрузку дорогостоящего рутениевого комплекса. Поэтому, в попытке стабилизировать каталитические интермедиаты с целью повышения эффективности алкилиденных карбеновых комплексов рутения представлялось интересным использовать гемилабильные NHC-лиганды с объемными фторсодержащими группами в *орто*-положении *N*-арильного заместителя.

С другой стороны, появление несимметричных *N*-гетероциклических карбенов вызвало особый интерес к их синтезу из-за возможности дифференцировать стерическую загруженность вокруг металла, что позволяет увеличить активность катализатора и селективность в процессах метатезиса (Рисунок 40).

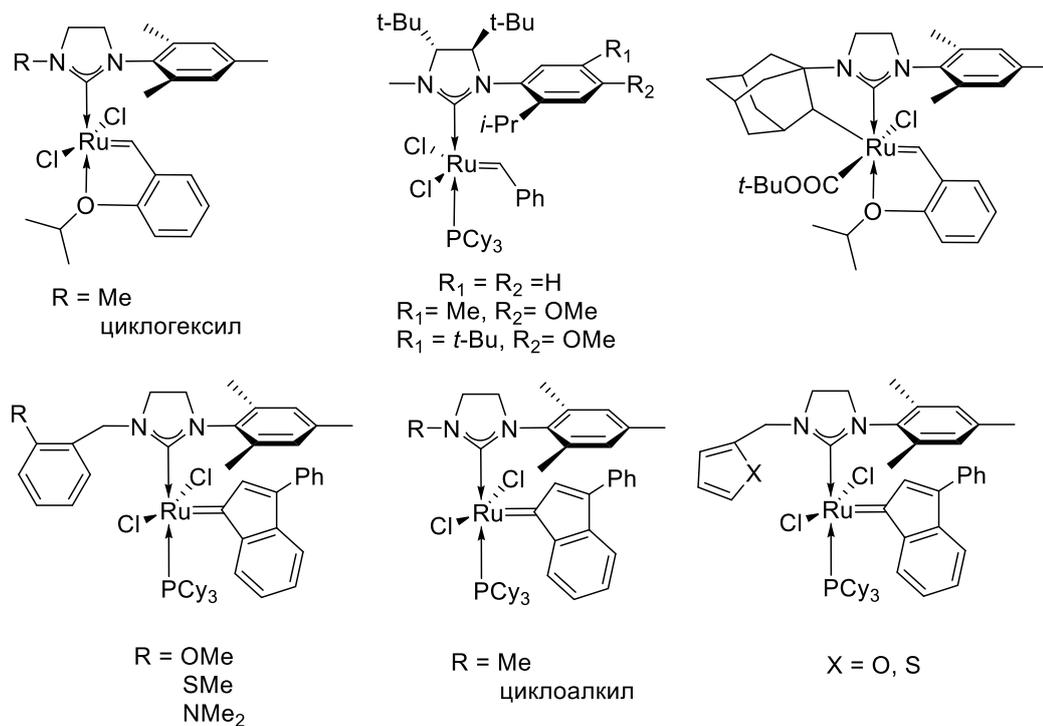


Рисунок 40. Примеры рутениевых комплексов с несимметричными NHC.

4.1. Синтез карбеновых комплексов рутения с несимметричными фторсодержащими NHC-лигандами на основе имидазола

Аналоги **GI** и **HGI**, содержащие несимметричные ненасыщенные NHCs (т.е. имидазол-2-илидены) до сих пор являются труднодоступными соединениями из-за отсутствия надежных методов синтеза соответствующих имидазолиевых предшественников с двумя разными арильными группами у атомов азота. Только в 2006 году на основе реакции оксазолиниевых солей с ариламинами были получены первые два примера несимметрично замещенных солей имидазолия, содержащих объемные *N*-Mes (мезитил), *N'*-DIPP (диизопропилфенил) заместители [74]. Поэтому в последнее десятилетие было сосредоточено внимание на получение комплексов с несимметричными NHCs, обладающими уникальными каталитическими свойствами в результате модификации стереоэлектронных параметров NHC [27,28,41]. Самые привлекательные примеры включают использование хелатирующих несимметричных лигандов NHC в катализируемом рутением *Z*-селективном метатезисе олефинов [53,54,75].

Недавно в нашей лаборатории был разработан эффективный путь синтеза нового семейства рутениевых комплексов несущих несимметричные *N,N'*-диарилимидазолиевые лиганды с громоздкой (алкокси)гексафторизопротильной [(CF₃)₂(RO)C] группой в одном из *N*-арильных заместителей. Полученные комплексы продемонстрировали высокую эффективность в олефиновом метатезисе с замыканием цикла (RCM) и кросс-метатезисе (CM) [36,76,77]. Было также установлено, что замена *N*-арильной части на более электронодонорную *N*-алкильную группу в лиганде заметно снижает активность комплексов [78].

Основываясь на наших предыдущих результатах [79], включающих использование исходного соединения тетрафторбората Mes-замещенного оксазолиния **1** [74] (соли Ферстнера), нами изучена реакция **1** с бинуклеофильным фторалкилзамещенным анилином **2** в присутствии HBF₄. Установлено, что основным продуктом реакции является соль имидазолия **3**, содержащая в *орто*-положении *N*-арильного заместителя (гидрокси)гексафторизопротильную группу. Кроме **3** в этой реакции также образуется трициклический имидазолиевый продукт **4**, образование которой можно объяснить реализацией дополнительной возможности для гетероциклизации с участием гидроксильной группы в исследуемых условиях; химия этих соединений будет рассмотрена ниже в главе 4.2. Нам удалось выделить целевую имидазолиевую соль **3** в чистом виде с помощью однократной кристаллизации в смеси растворителей хлороформ/диэтиловый эфир. Разработанная методика дает приемлемый выход **3** (61%) даже на 10-граммовой шкале. Структуры соединений **3** и **4** были полностью

охарактеризованы стандартными физико-химическими методами, а также подтверждены рентгеноструктурным анализом (Схема 35).

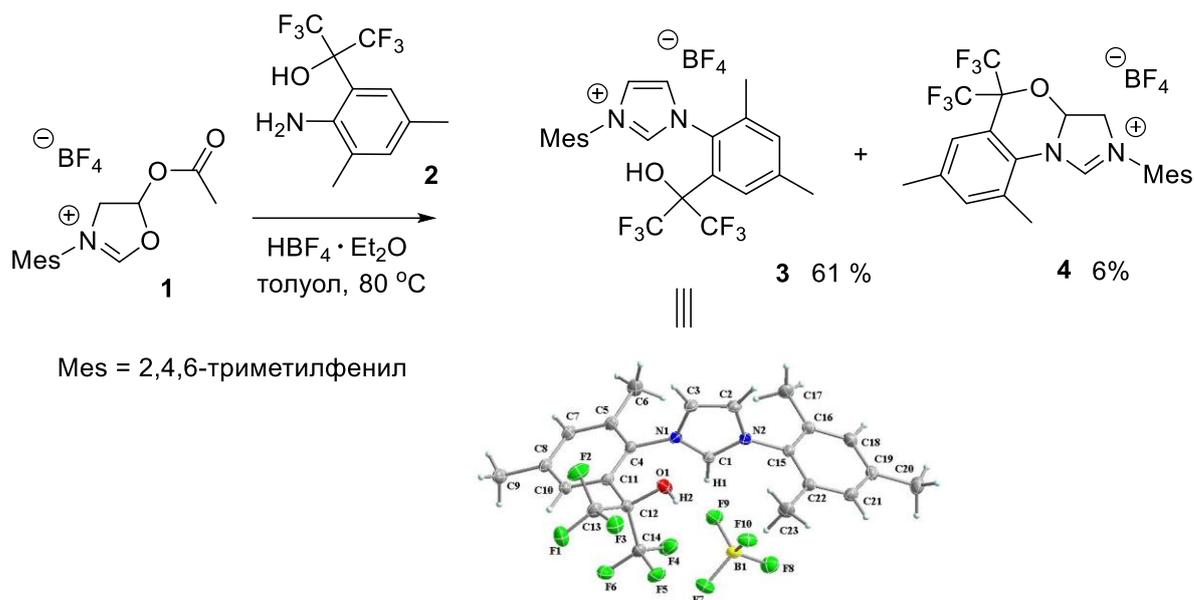


Схема 35. Синтез несимметричных имидазолиевых солей **3** и **4**.

Наличие свободной ОН-группы в имидазолиевой соли **3** создает уникальную возможность ее прямой модификации с помощью реакции *O*-алкилирования. С этой целью соединение **3** было обработано избытком карбоната калия в присутствии двух эквивалентов йодистого метила. Реакция гладко осуществляется при комнатной температуре в ацетонитриле, давая соответствующее метоксипроизводное **5a** в виде йодидной соли. Последующая замена йода на тетрафторборат анион приводит к соответствующей соли с высоким выходом. Данная процедура является важной для дальнейшего эффективного генерирования *N*-гетероциклического карбена. Найденные условия оказались оптимальными и для других алкилйодидов (Схема 36).

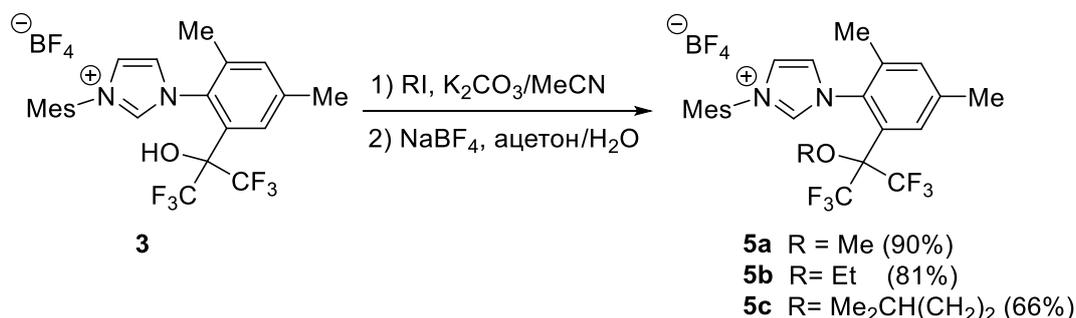


Схема 36. Синтез несимметричных имидазолиевых солей **5a-c** в результате *O*-алкилирования.

Полученные таким образом *O*-алкилированные тетрафторборатные соли **5a-c** далее были использованы в синтезе целевых рутениевых карбеновых комплексов. Так, следуя стандартной процедуре замены фосфинового лиганда на NHC-лиганд в коммерчески доступных комплексах Граббса (**GI**) [80] и Хвейды-Граббса (**HGI**) [81] первого поколения, соли **5a-c** обрабатывали гексаметилдисилазидом калия (KHMDS) в безводном

Для комплексов **7a** и **7b** с помощью медленной диффузии из гексана в CH_2Cl_2 были получены соответствующие монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа (Рис. 1) (Рисунок 41).

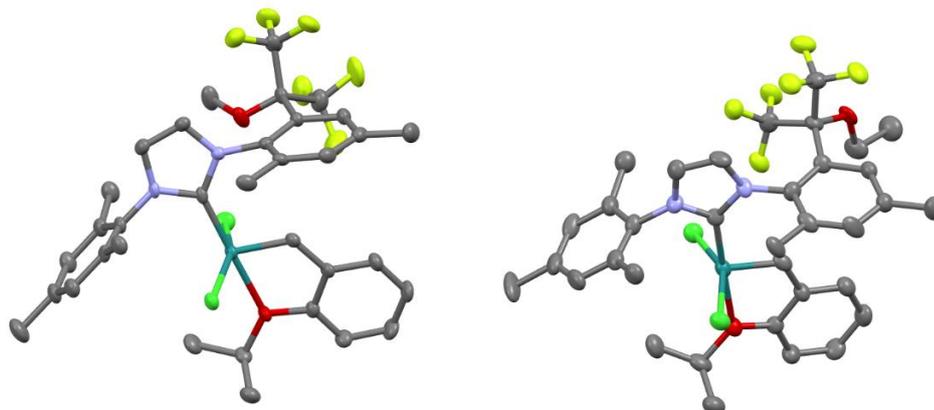


Рисунок 41. Структура комплексов **7a** (слева) и **7b** (справа).

Каталитическая активность синтезированных комплексов рутения с фторсодержащими ННС-лигандами несимметричного строения **6a-c** и **7a-c** была исследована на стандартных модельных реакциях внутримолекулярного метатезиса (RCM) диэтилдиаллилмалоната (ДЭДАМ) и его более стерически загруженного производного – диэтилаллилметаллилмалоната (ДЭАММ) в сравнении с аналогичными комплексами Граббса **u-GII** [82] и Хвейды-Граббса **u-HGII**, содержащими ненасыщенный имидазол-2-илиденовый лиганд (IMes) (Рисунок 42).

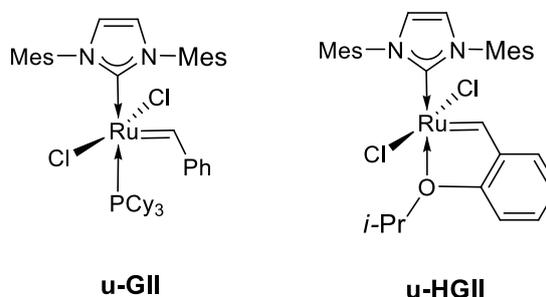


Рисунок 42. Катализаторы **u-GII** и **u-HGII**.

В результате, было обнаружено, что скорость инициации фосфинсодержащих комплексов **6a-c** в реакции RCM диэтилдиаллилмалоната существенно выше, по сравнению с коммерчески доступным комплексом **u-GII**. Бесфосфиновые комплексы **7a-c** демонстрировали аналогичную тенденцию по отношению к эталонному катализатору **u-HGII**, проявляя при этом более длительный период инициации (особенно **7c**) перед тем, как каталитическая система начинает активно функционировать (Рисунок 43). Обычно полная конверсия исходного малоната достигалась в течение 2-х часов.

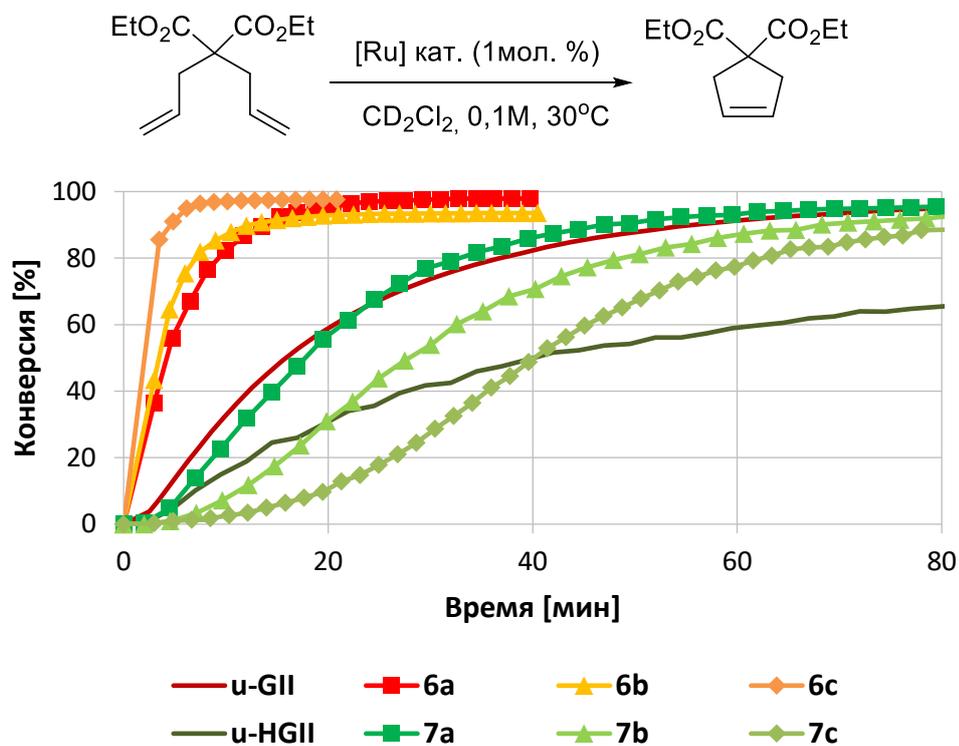


Рисунок 43. Каталитическая активность комплексов в RCM для диэтилдиаллилмалоната.

Далее была исследована каталитическая активность комплексов **6a-c** и **7a-c** в реакции RCM диэтилаллилметаллилмалоната (ДЭАММ), содержащего стерически более затрудненную двойную связь. При этом обнаружена аналогичная случаю с ДЭДАМ реакционная способность комплексов **6a-c**; скорость реакции и выход циклического продукта были выше, чем с катализатором сравнения **u-GII**. Однако каталитическая активность бесфосфиновых комплексов типа Ховейды-Граббса **7a-c** в данной реакции оказалась значительно ниже по сравнению с эталонным катализатором **u-HGII** (Рисунок 44).

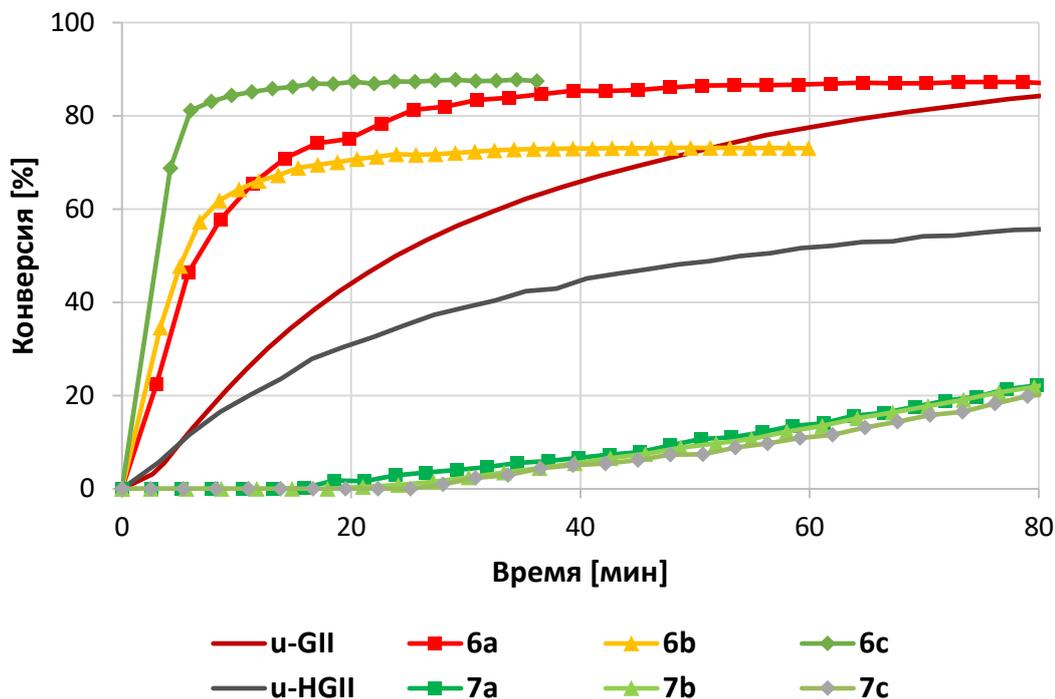
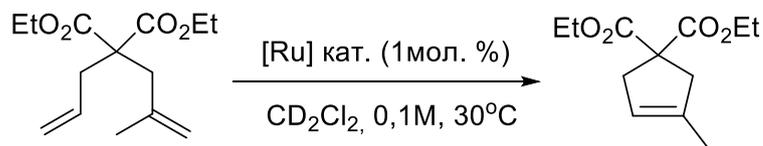


Рисунок 44. Каталитическая активность комплексов в RCM для диэтилаллилметаллилмалонатам.

Таким образом, новые фосфинсодержащие катализаторы **6a-c** продемонстрировали более высокие скорости реакции и выходы продуктов циклизации во всех изученных случаях по сравнению с эталонными катализаторами. Напротив, катализаторы типа Ховейды-Граббса **7a-c**, которые не содержат фосфиновый лиганд, оказались существенно менее активными в RCM аллилметаллилмалоната.

4.2. Синтез рутениевых комплексов с фторсодержащими конформационно жесткими ННС-лигандами

Конденсированные с карбо- и гетероциклами конформационно жесткие ННС-лиганды часто используются в металлоорганической химии для повышения регио- и стереоселективности каталитических процессов, а также для того, чтобы минимизировать или полностью исключить побочные реакции, приводящие к дезактивации каталитически активной частицы в ходе катализа. Например, одним из таких нежелательных процессов является внутримолекулярное циклометаллирование, которое может происходить через активацию находящихся вблизи металлоцентра С-Н связей.

При разработке метода синтеза гидроксилсодержащей имидозолиевой соли **3**, основанного на гетероциклической интерконверсии мезитилзамещенной оксазолиниевой

соли **1** в реакции с бинуклеофильным ариламином **2** (см. Схему 2) было обнаружено, что наряду с основным продуктом **3** образуется незначительное количество трициклической соли **4**, как результат побочной реакции внутримолекулярной циклизации с участием ОН-группы (Рисунок 45).

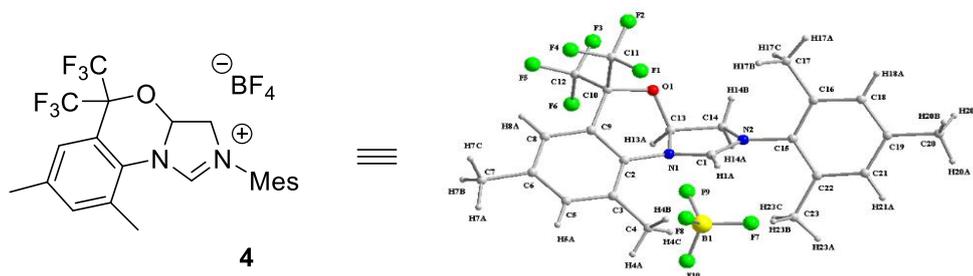


Рисунок 45. Структура трициклической соли **4**.

Конформационно жесткая структура фторсодержащей соли **4** привлекла наше внимание в качестве потенциального предшественника ННС для последующего получения соответствующих рутениевых комплексов. После нескольких неудачных попыток оптимизации условий с целью перенаправить реакцию в сторону преимущественного образования тетрафторборатной соли **4** нами был найден альтернативный двухстадийный путь селективного синтеза желаемых трициклических фторсодержащих имидазолиниевых соединений в виде трифлатных солей **10a-c**.

Так, синтетическая последовательность включает реакцию гидроксилсодержащих анилинов **2,2a** с легкодоступными арилзамещенными амидоальдегидами **8a,b**, приводящую к образованию бензоксазинсодержащих формамидов **9a-c**. Последующая внутримолекулярная гетероциклизация в условиях ковалентной активации амидной группы соединений **9a-c** при действии сильной кислоты дает целевые трициклические соли **10a-c** с высоким выходом (Схема 38).

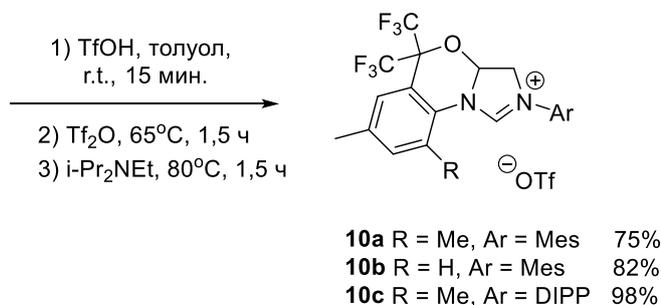
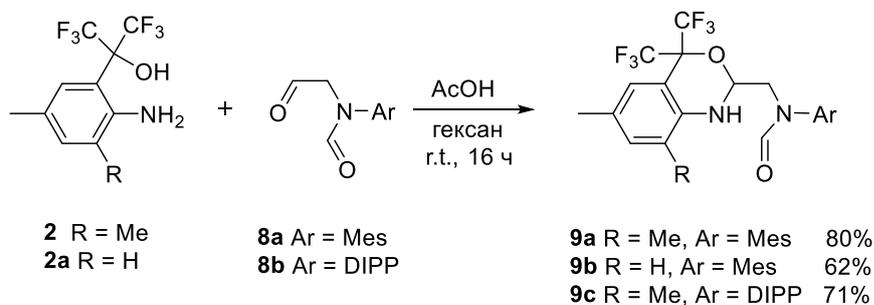


Схема 38. Синтез трициклических солей **10a-c**.

Полученные имидазолиевые соли были полностью охарактеризованы с помощью ЯМР-спектроскопии. Наблюдались характерные сигналы для карбеновых протонов 9,04, 9,24 и 8,70 м.д. (Рисунок 46) в спектрах ПМР и 165,50, 157,96, 157,15 м.д. атомов углерода (N-C-N) в спектрах ЯМР ^{13}C (Рисунок 47).

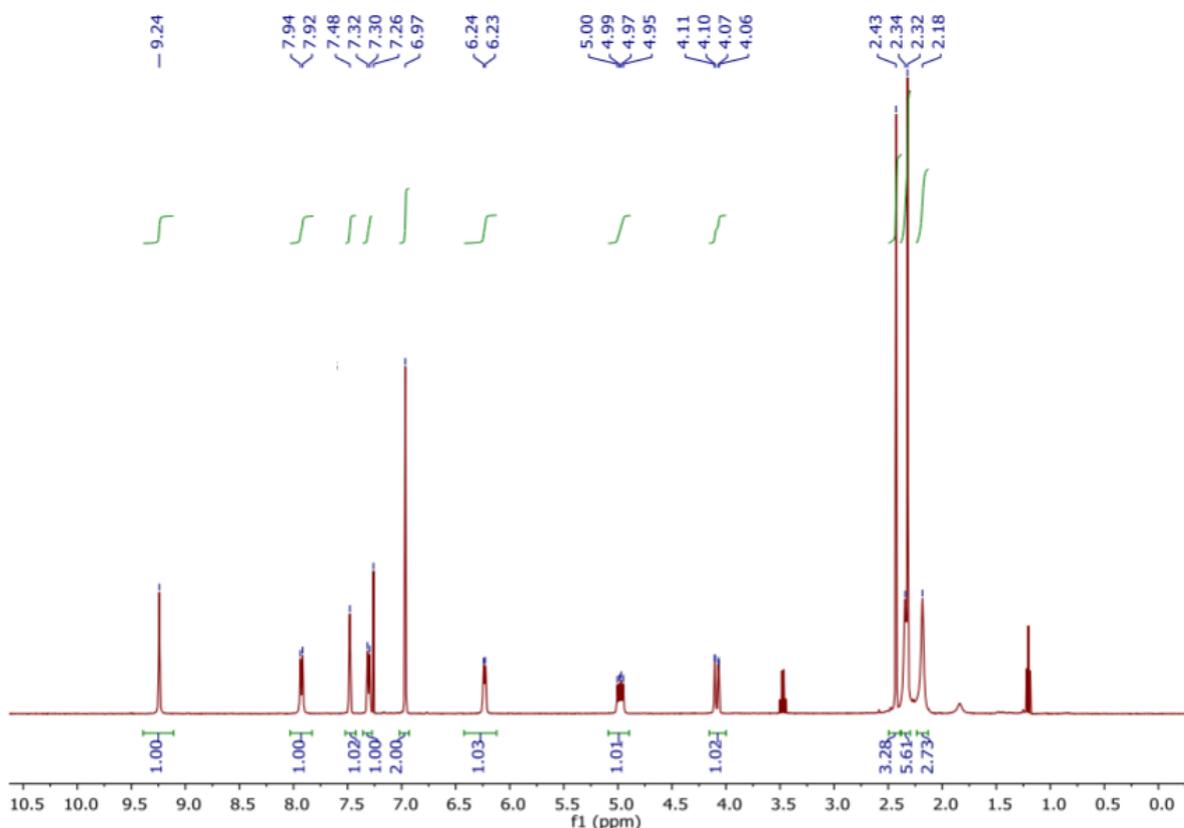


Рисунок 46. Спектр ЯМР ^1H имидазолиевой соли **10b**.

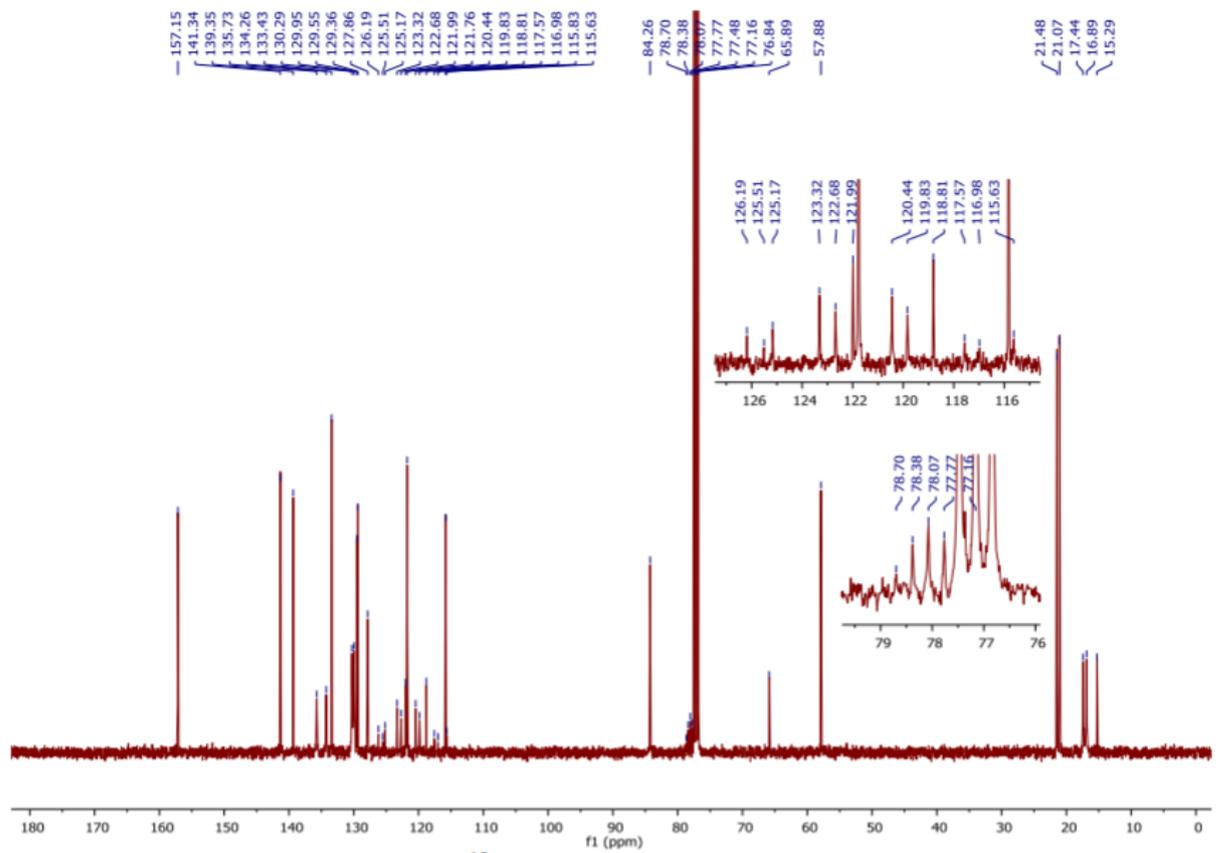


Рисунок 47. Спектр ЯМР ^{13}C имидазолиевой соли **10b**.

В процессе поиска оптимальных условий проведения ключевой стадии циклизации (**9a** → **10a**) нами была модифицирована методика, ранее опубликованная для получения стерически загруженных солей на основе имидазолина [83]. При этом было установлено, что последовательное добавление стехиометрических количеств трифторметансульфокислоты (TfOH) и ее ангидрида (Tf_2O) к формамиду **9a** эффективно обеспечивает условия для осуществления реакции Вильсмейера-Хаака. Использование основания Хюнига ($i\text{-Pr}_2\text{NEt}$) оказалось оптимальным для завершающей гетероциклизации активированного интермедиата **A**, приводящей к образованию желаемой трифлатной соли **10a** (Схема 39). Целевой продукт легко подвергается очистке с помощью однократной перекристаллизации из гексана.

силикагеле с приемлемыми выходами были выделены целевые комплексы **11a-c**, представляющие собой устойчивые на воздухе порошкообразные вещества темно-зеленого цвета.

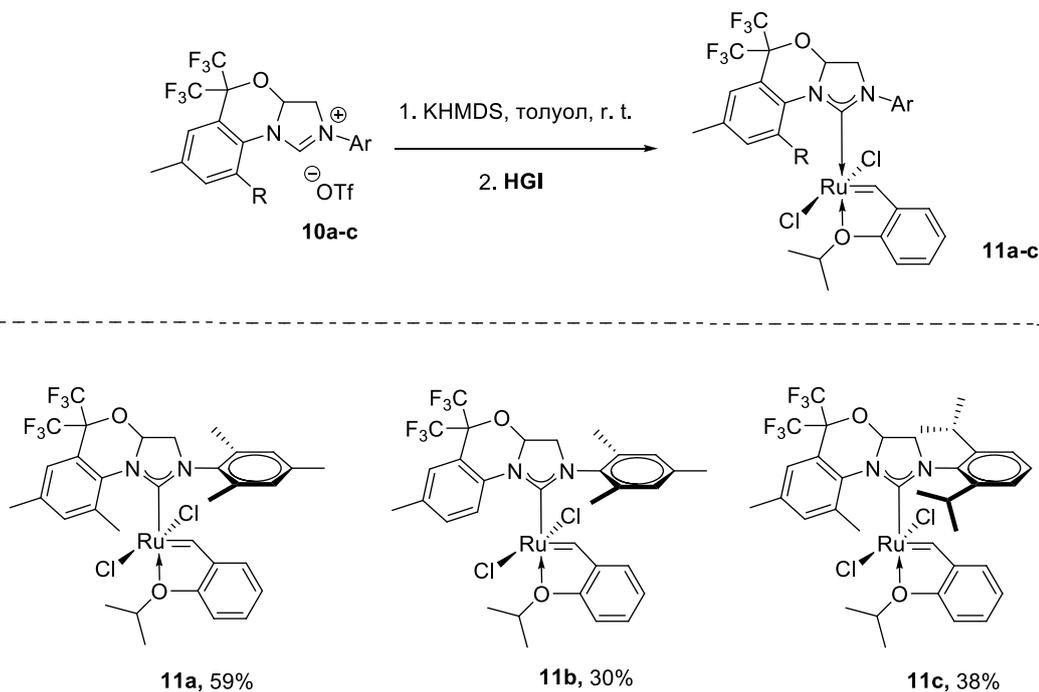


Схема 40. Синтез несимметричных рутениевых комплексов **11a-c**.

Полученные фторсодержащие комплексы были полностью охарактеризованы с помощью ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. Характерные сигналы бензилиденовых протонов (16.9-16.6 м.д.) (Рисунок 48) в спектрах ПМР, а также сигналы карбеновых (N-C-N) атомов углерода (217.1-221.1 м.д.) (Рисунок 49) в спектрах ЯМР ^{13}C , находятся в диапазонах, присущих аналогичным бесфосфиновым комплексам типа Ховейды-Граббса.

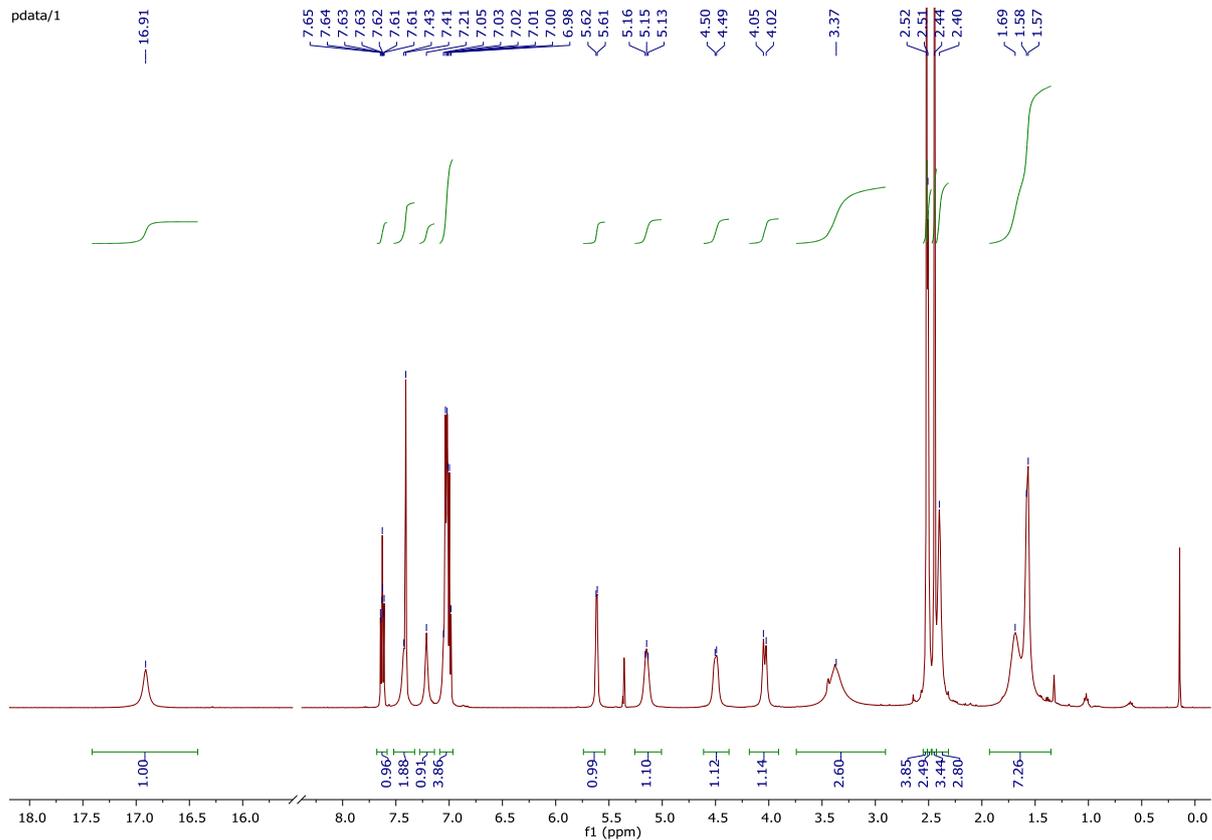


Рисунок 48. Спектр ЯМР ^1H комплекса **11b**.

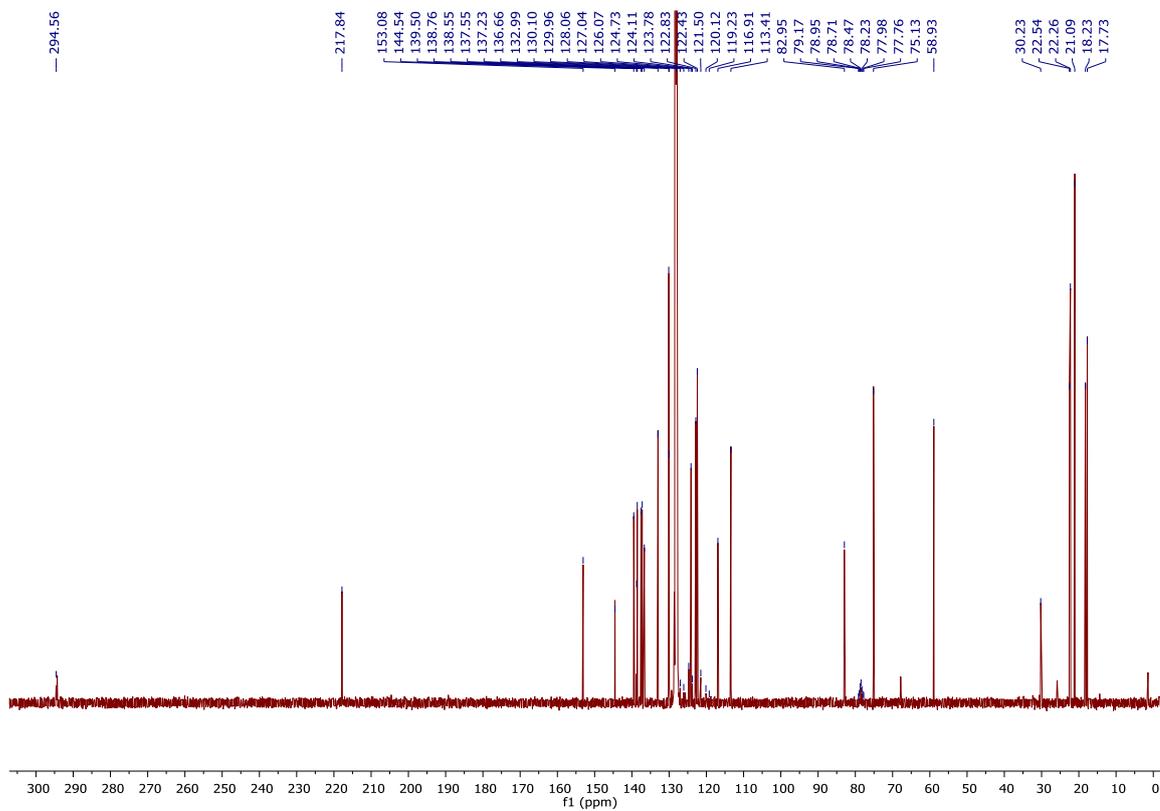


Рисунок 49. Спектр ЯМР ^{13}C комплекса **11b**.

Путем медленной диффузии гексана в концентрированный раствор комплексов рутения **12a** и **12b** в бензоле и CH_2Cl_2 соответственно, удалось получить монокристаллы, подходящие для РСА (Рисунок 50).

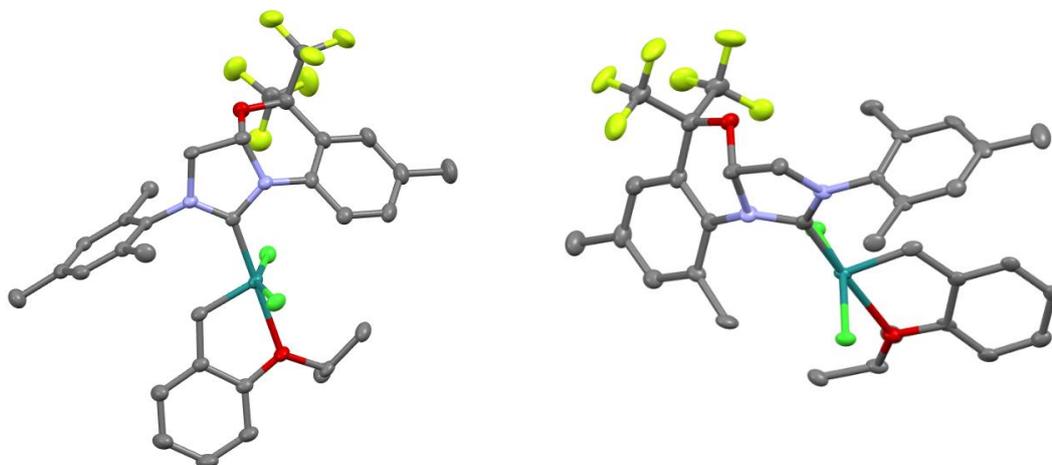


Рисунок 50. Структура комплексов **11a** (слева) и **11b** (справа).

Перед исследованием каталитической активности новых комплексов с конформационно жесткими фторсодержащими NHC-лигандами **11a-c** нами была изучена их термическая стабильность. Для этого каждый из рутениевых комплексов растворяли в дейтерированном бензоле в атмосфере аргона и нагревали в течение одной недели при температуре 50°C . Степень разложения катализатора определяли методом ЯМР ^1H - спектроскопии по соотношению сигналов рутениевого соединения и 1,3,5-триметоксибензола, используемого в качестве внутреннего стандарта.

Все комплексы продемонстрировали высокую стабильность в данных условиях. Даже наименее устойчивый **11a** разлагался всего на 16% в течение одной недели, в то время как 2,6-диизопропилфенильный аналог **11c** не показал никаких признаков деградации за то же период времени (Рисунок 51).

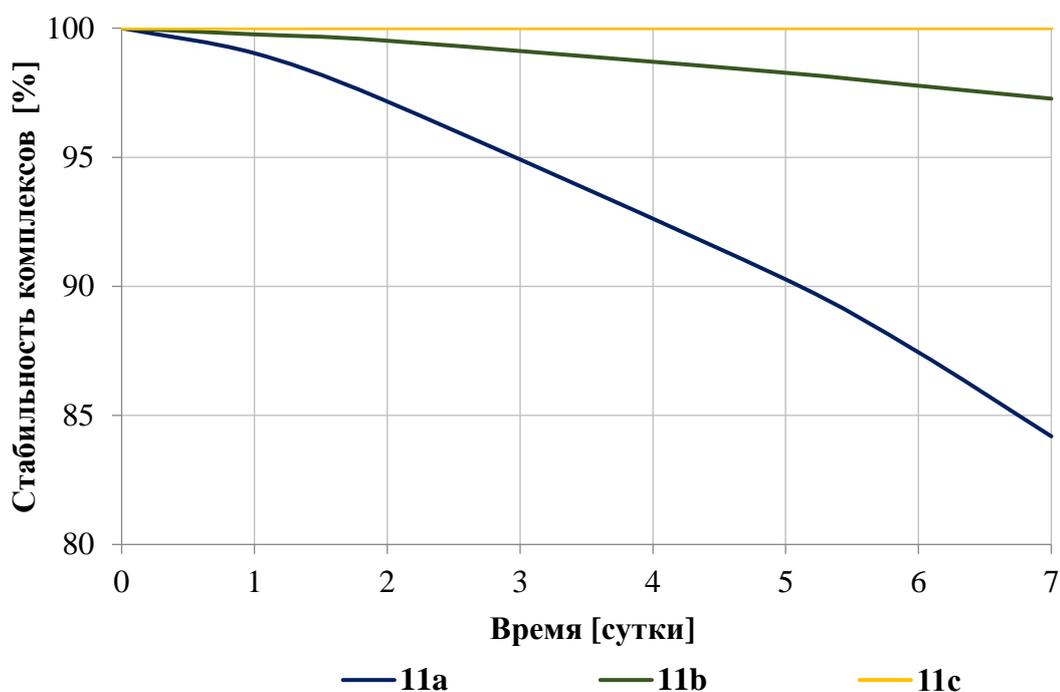


Рисунок 51. Термическая стабильность комплексов **11a-c**.

Каталитическая активность комплексов **11a-c** исследовалась на стандартных моделях RCM с ДЭДАМ и с ДЭАММ, а также в реакции гомо-метатезиса аллилбензола, и сравнивалась с активностью симметричного коммерческого комплекса **HGP** [84] для того, чтобы выяснить влияние конформационно жесткой структуры фторсодержащего ННС-лиганда. В результате было обнаружено, что скорость инициации катализатора **11a** в реакции с ДЭДАМ была почти такой же, как и в случае эталона **HGP** (Рисунок 52). С другой стороны, скорости инициации катализаторов **11b** и **11c** оказались заметно ниже, чем в случае **11a** и **HGP**; при этом **11b,c** демонстрировали некоторый латентный период (около 30 мин) перед началом каталитического процесса. Тем не менее, полная конверсия достигалась за 24 часа, что свидетельствует о высокой стабильности катализаторов в растворе.

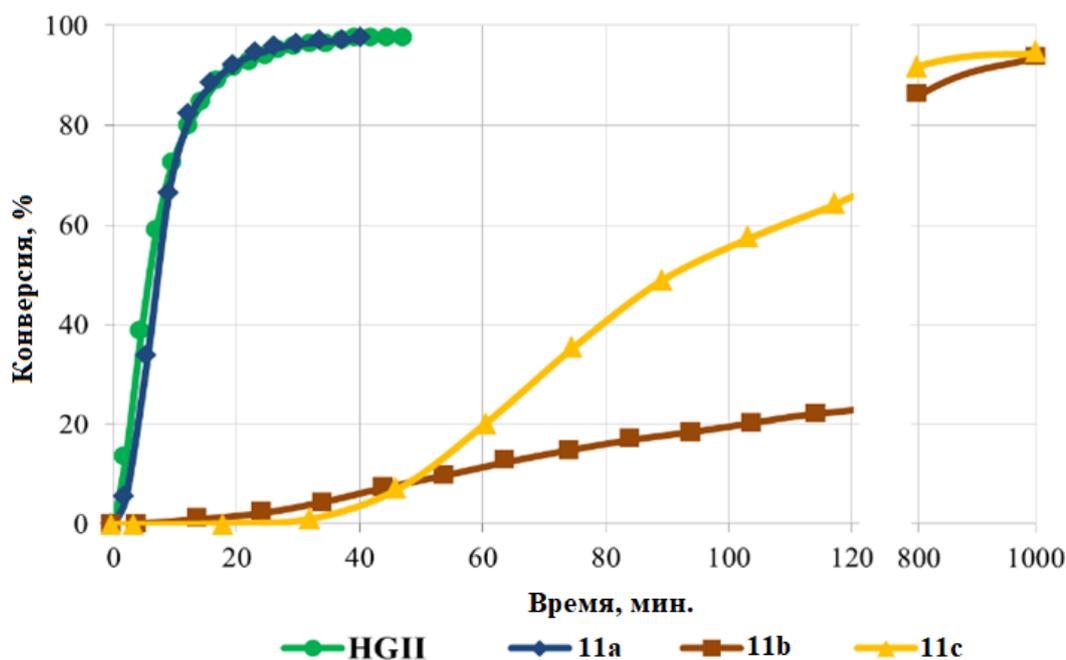


Рисунок 52. Каталитическая активность комплексов **11a-c** в реакции RCM с ДЭДАМ.

Полная конверсия была достигнута в течение 24 часов, что свидетельствует о высокой стабильности катализаторов в растворе.

Внутримолекулярный метатезис более стерически затрудненного ДЭАММ был также изучен с новыми катализаторами **11a-c** (Рисунок 53). Во всех случаях наблюдался аналогичный профиль реакционной способности, как и для ДЭДАМ, но с более низкими скоростями реакции.

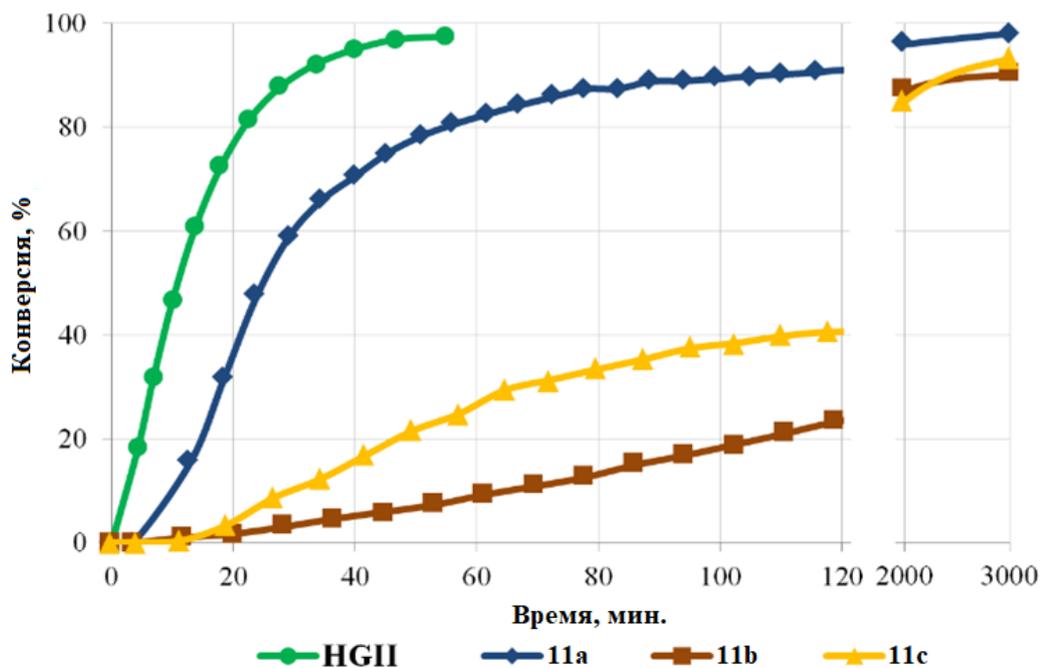
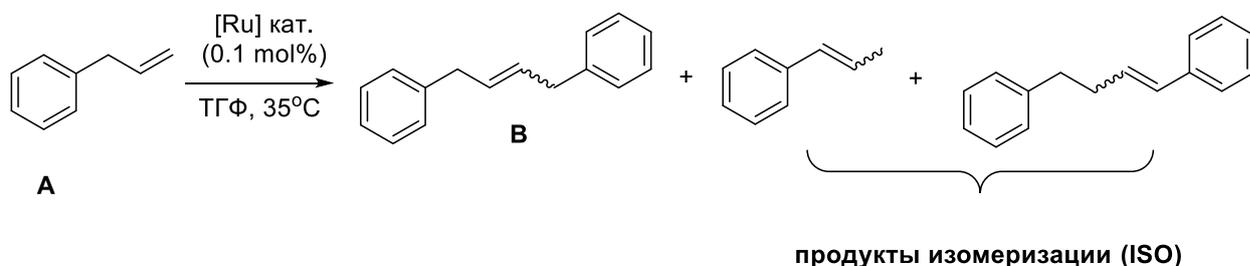


Рисунок 53. Каталитическая активность комплексов **11a-c** в реакции RCM с диэтилаллилметаллилмалонатом.

Для оценки эффективности новых комплексов в кросс-метатезисе (СМ) в качестве модельного субстрата был выбран аллилбензол. Как известно, коммерчески доступные катализаторы Граббса (ГП) и Ховейды-Граббса (НГП) второго поколения в гомо-метатезисе аллилбензола обычно вызывают изомеризацию как исходного соединения [85,86], так и продукта реакции, из-за миграции двойных связей, приводя к образованию трудноразделимой смеси.

Нами было обнаружено, что новые комплексы **11a-c** показывают в данной реакции наряду с высокой реакционной способностью и значительно более высокую селективность по сравнению с коммерческим катализатором НГП. Так, выход целевого продукта гомо-метатезиса **B** был заметно выше во всех случаях, а образование нежелательных побочных продуктов изомеризации **ISO** в большинстве экспериментов не превышало 1.0%, демонстрируя на два порядка выше соотношения **B/ISO** по сравнению с эталоном НГП (Таблица 2).



№	[Ru] кат.	Вре мя, ч	Конверсия, %	Выход B , %	Выход ISO , %	Соотношение B/ISO
1	НГП	1	88.0	83.8	16.1	5
2	НГП	2	89.9	83.3	16.7	5
3	НГI	4	98.1	76.4	23.6	3
4	11a	1	76.1	99.9	0.1	760
5	11a	2	77.8	99.7	0.3	388
6	11a	4	81.3	99.6	0.4	270
7	11b	1	75.3	99.9	0.1	752
8	11b	2	77.7	99.3	0.7	154
9	11b	4	82.3	98.8	1.2	81
10	11c	1	74.3	99.2	0.8	123
11	11c	2	76.2	99.1	0.9	108
12	11c	4	80.1	98.9	1.1	88

Таблица 2. Каталитическая активность комплексов НГП и **11a-c** в реакции гомо-метатезиса с аллилбензолом.

Считается, что нежелательный процесс изомеризации происходит по рутений-гидридному механизму [87], который включает разложение каталитической частицы через промежуточный рутенациклопентан с последующей потерей метилидена и образование промежуточного соединения **A**. Координация **A** с аллилбензолом далее инициирует изомеризацию двойной связи по пути **B** → **C** → **D**, приводя к побочному продукту. Наблюдаемая селективность, вероятно, связана с жесткой структурой трициклического ННС-лиганда, которая способствует расположению ароматического кольца бензоксазинового фрагмента лиганда в непосредственной близости от атома рутения, что может ингибировать перенос гидрода к интермедиату **C**, предотвращая, таким образом, изомеризацию аллилбензола (Схема 41).

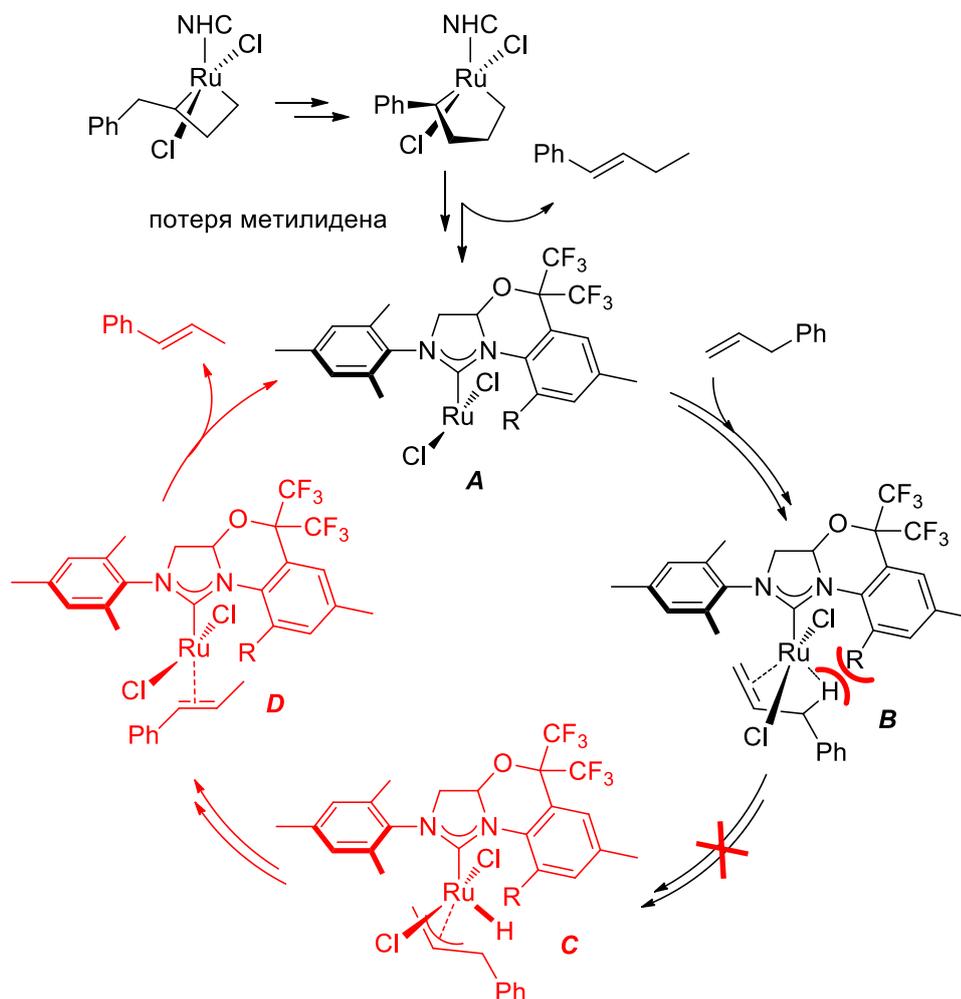


Схема 41. Предполагаемый механизм блокировки изомеризации аллилбензола.

Кроме того, нами были рассчитаны стерические карты [88], а также процент заполнения лигандом сферы вокруг атома металла (% V_{bur}) и сравнены с аналогичными параметрами для **HGII** [89] (Рисунок 54). Несмотря на то, что полученные значения % V_{bur} для **11a** (36.2%) и **11b** (34.4%) лишь слегка превышали данное значение для **HGII** (34.0%), именно строго зафиксированное положение трициклического ННС-лиганда можно считать критическим фактором, обуславливающим наблюдаемую селективность. Следует

также отметить, что отсутствие метильной группы в комплексе **11b** незначительно влияет на расстояние от конденсированного ароматического ядра до рутениевого центра ($Ru1 \dots C22 = 3.12 \text{ \AA}$ для **11a**, $Ru1 \dots C3 = 3.15 \text{ \AA}$ для **11b**, по данным PCA (Рисунок 54).

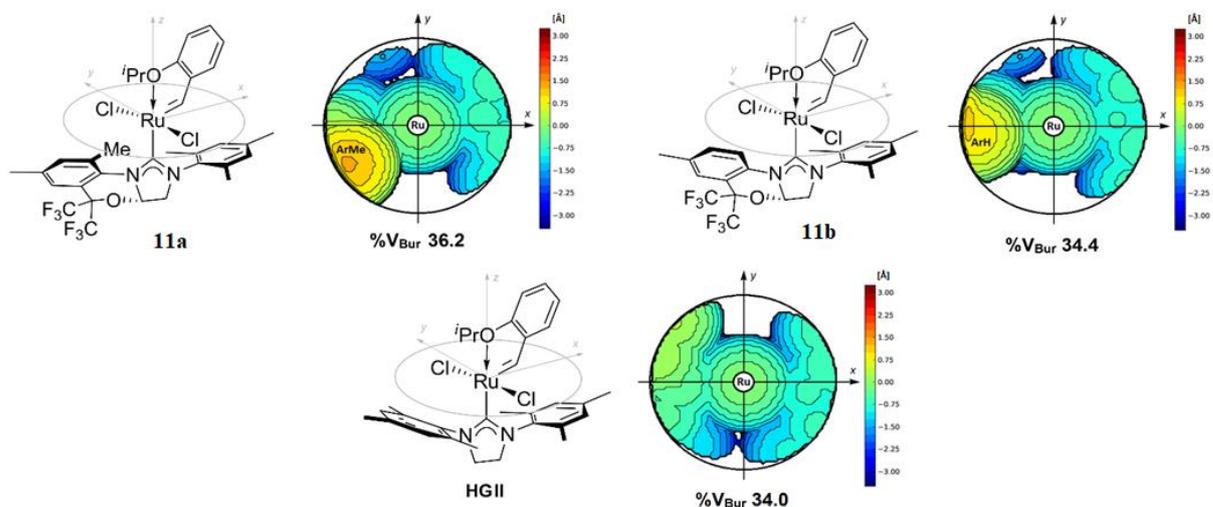


Рисунок 54. Стерические карты комплексов **11a,b** и **HGII**.

Таким образом, полученные данные могут быть полезными в разработке новых более селективных каталитических систем для метатезиса олефинов.

4.3. Монотиолатные алкилиденные комплексы рутения с трициклическими ННС-лигандами

В течение последних пяти лет были разработаны несколько гомогенных рутениевых катализаторов метатезиса олефинов, содержащих анионные тиолатные лиганды большого объема, как результат простой замены атома хлора, связанного с рутением, на тиолатанионы. Оказалось, что такие соединения наряду с хорошей активностью способны стабилизировать метатезис-активные каталитические частицы, предотвращая побочные процессы изомеризации, а также в некоторых случаях проявлять свойства *Z*-селективных катализаторов [53,54].

Учитывая результаты, полученные при исследовании каталитической активности комплексов **11** с конформационно жесткой структурой ННС-лиганда, представлялось интересным разработать синтез новых производных комплексов, содержащих объемную 2,4,6-трифенилбензолтиолатную группу у атома рутения. Такая модификация, как мы предполагали, могла бы создать дополнительное экранирование одной из сторон металлоцентра, способствуя повышению стабильности комплекса и его селективности в реакциях межмолекулярного метатезиса олефинов.

Для этого исходные комплексы **11a,b** согласно методике приведенной группой V. Jensen [90-92], были обработаны 1,2 эквивалентами тиолата калия, специально

полученного из 2,4,6-трифенилтиофенола и гидрида калия. Реакции осуществлялись при комнатной температуре в безводном ТГФ в атмосфере аргона и завершались за 3 часа образованием монотилатных комплексов **12a,b** в виде стабильных на воздухе светло-зеленых порошкообразных веществ с выходами 36 и 64% соответственно (Схема 42).

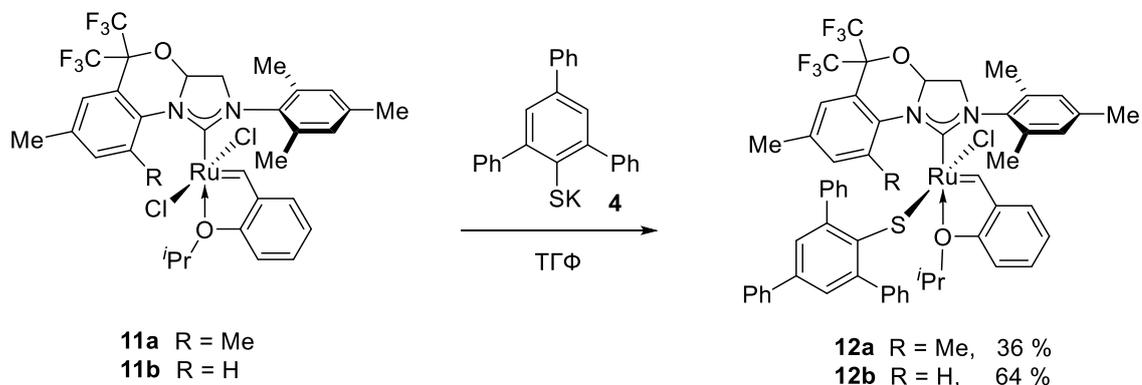


Схема 42. Получение комплексов рутения с тиолатными группами **12a,b**.

Структура полученных соединений была подтверждена современными физико-химическими методами анализа. Характерные сигналы бензилиденовых протонов для **12a** (14.96 м.д.) и **12b** (13.65 м.д.) (Рисунок 55) в ПМР спектрах и соответствующие им резонансы (215.8 м.д.) и (215.1 м.д.) (Рисунок 56) в спектрах ЯМР ^{13}C наблюдались в виде синглетов в ожидаемой для арилзамещенных имидазолилиденов области.

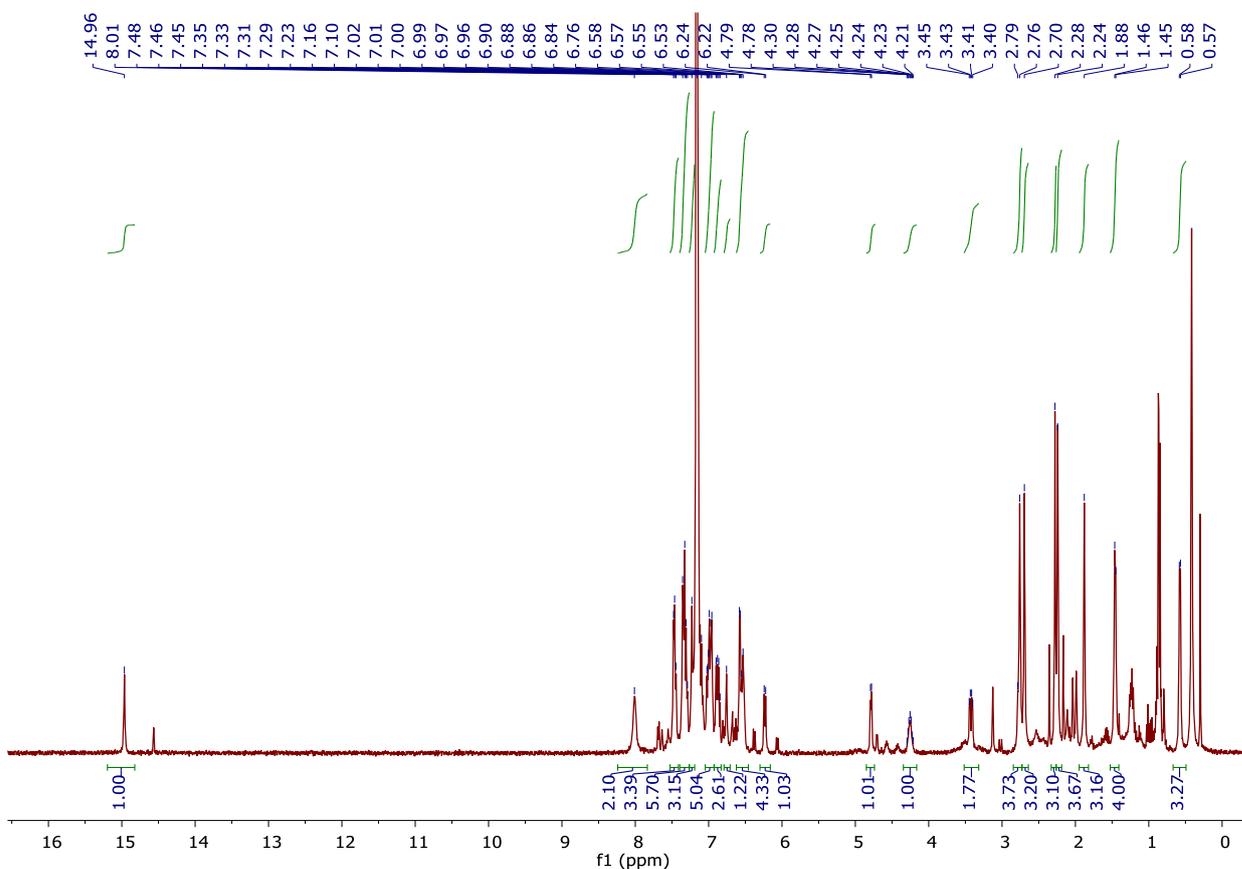


Рисунок 55. Спектр ЯМР ^1H комплекса **12a**.

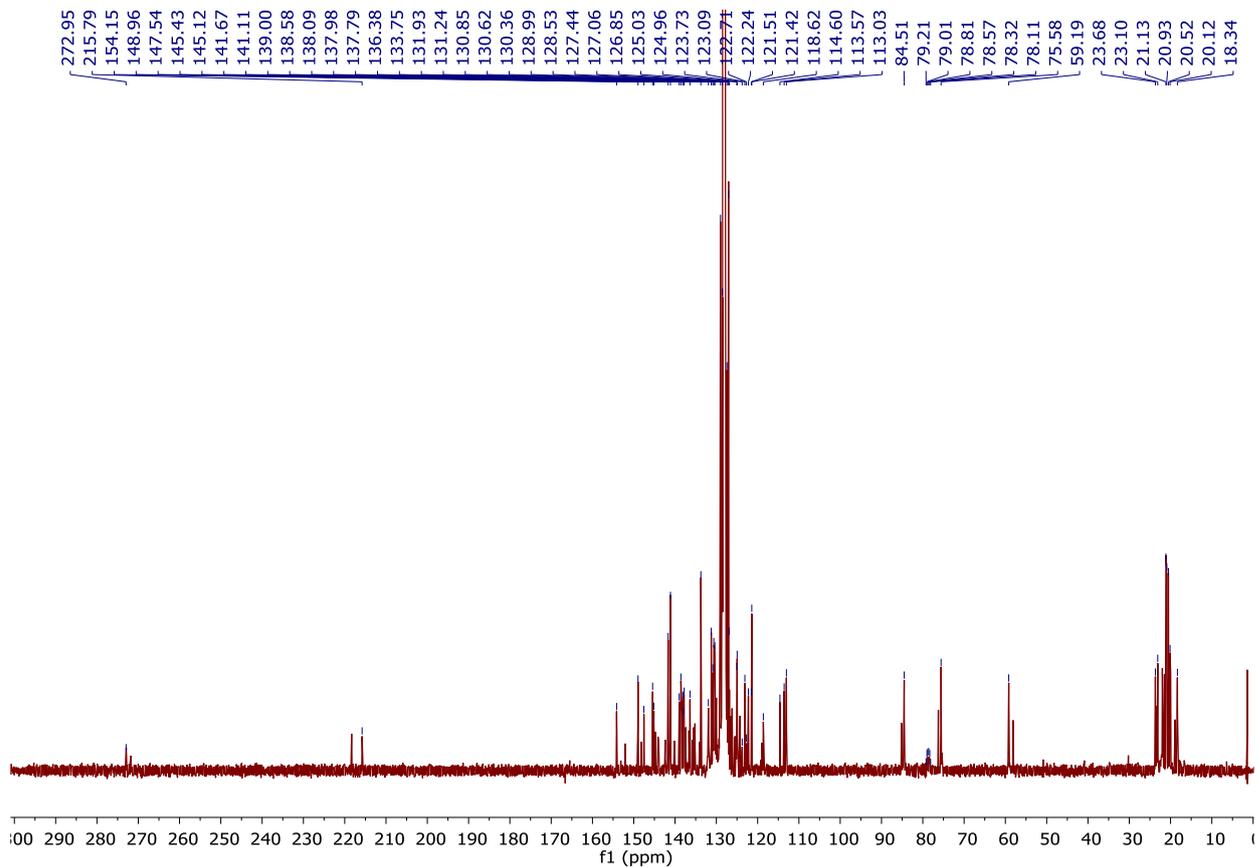


Рисунок 56. Спектр ЯМР ^{13}C комплекса **12a**.

Кроме того, для комплекса **12b** были получены кристаллы, подходящие для РСА-исследования (Рисунок 57).

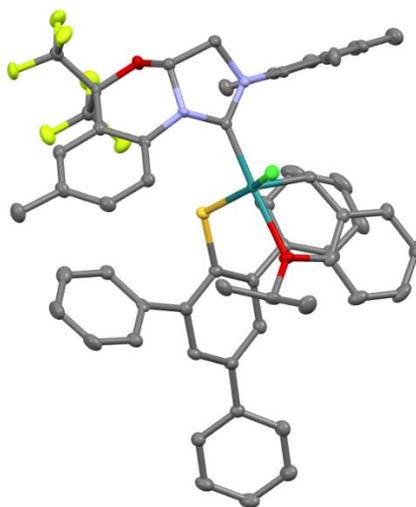
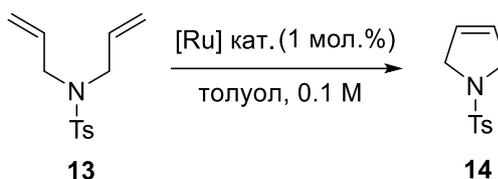


Рисунок 57. Структура комплекса **12b**.

Рентгеноструктурный анализ **12b** показал наличие в кристаллической ячейке двух независимых молекул, при этом хлорид-анион одной из них связан с сольватной молекулой хлористого метилена водородной связью, что приводит к некоторым расхождениям значений длин связей и валентных углов. Аналогичная водородная связь с

CH_2Cl_2 была ранее описана для похожего моноиолатного комплекса с симметричным PMes -лигандом [90].

Первоначально каталитическая активность синтезированных комплексов была протестирована на модельной реакции RCM N,N -диаллилтозиламина в стандартных условиях [93-95]. В качестве катализатора сравнения использовали коммерческий комплекс **НГП**. В результате было обнаружено, что новые комплексы **12a,b** демонстрировали заметно более низкую каталитическую активность по сравнению с их дихлоридными предшественниками **12a,b**, а также с эталонным катализатором **НГП** (Таблица 3).

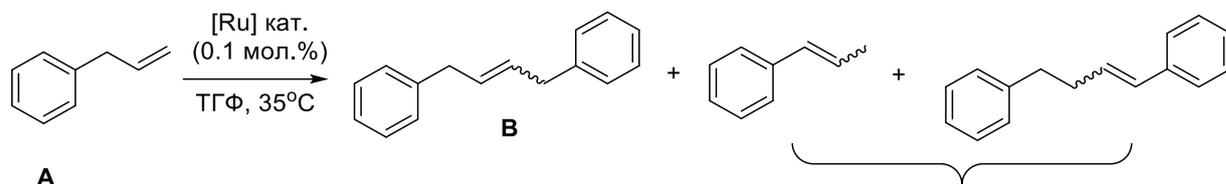


№	[Ru] кат.	T, °C	Время, ч	Выход, %
1	НГП	30	1	99.9
2	11a	30	1	99.9
3	11b	30	1	56.7
			4	81.9
			24	99.9
4	12a	30	1	40.0
			4	62.1
			24	86.4
5	12b	30	48	99.9
			24	0
			48	5
6	12b	100	1	61.3
			4	81.2
			24	95.3
			48	99.9

Таблица 3. Каталитическая активность комплексов **НГП**, **11a,b** и **12a,b** в реакции RCM с аллилбензолом.

Полная конверсия N,N -диаллилтозиламина достигалась за 24 часа для комплекса **12a** в толуоле при 30°C и за 48 часов для **12b** при 100°C , что свидетельствует о чрезвычайно высокой стабильности катализаторов в растворе.

Далее эффективность новых комплексов была исследована в реакции гомо-метатезиса аллилбензола (Таблица 4).



продукты изомеризации (ISO)

№	[Ru] кат.	Загрузка кат., мол.%	Время, ч	Выход B , %	Выход ISO , %
1	HGII	0.1	1	73.7	14.2
			2	74.9	15.0
2	11a	0.1	1	76.0	0.1
			2	77.6	0.2
3	11b	0.1	1	75.2	0.1
			2	77.2	0.5
4	12a	0.1	1	23.3	0.2
			2	37.0	0.3
5	12b	0.1	1	8.3	0.1
			2	12.2	0.2
6	12a	1.0	1	74.6	1.8
			2	77.1	1.9
7	12b	1.0	1	30.5	2.1
			4	45.6	6.0

Таблица 4. Каталитическая активность комплексов **HGII**, **11a,b** и **12a,b** в реакции гомо-метатезиса с аллилбензолом.

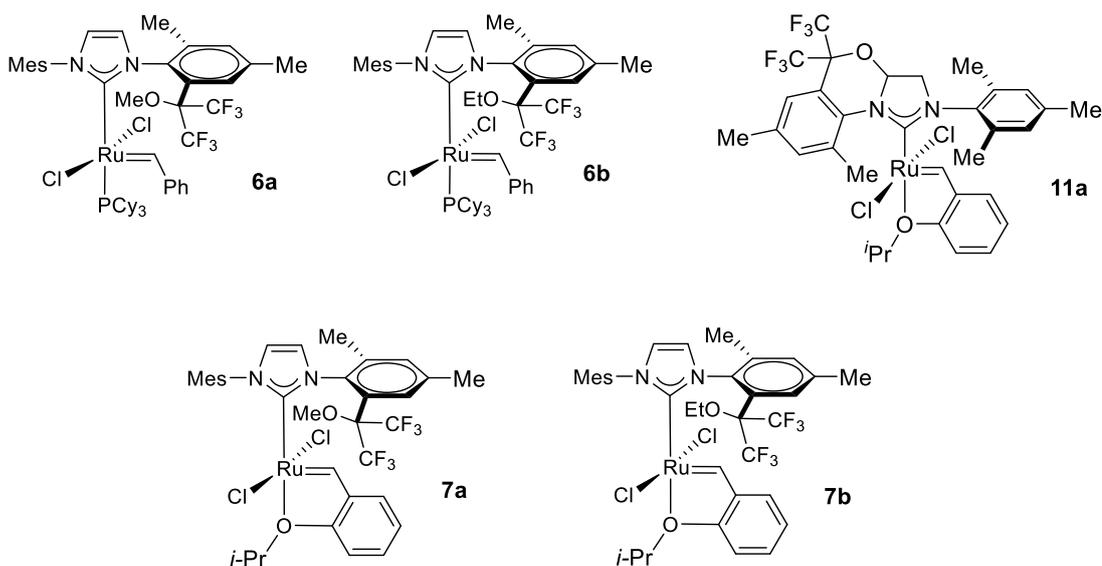
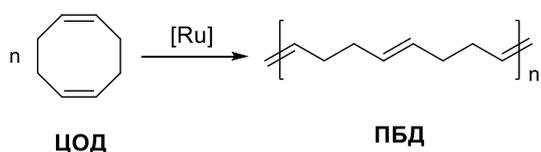
В результате было установлено, что комплексы **12a,b** демонстрируют заметно более низкую активность и селективность по сравнению с их дихлоридными предшественниками **12a,b** (Таблица 4). Наилучший выход целевого продукта метатезиса **B** (37%) достигался в случае **12a** за 2 часа нагревания в ТГФ при 35 °С. Повышенная загрузка катализатора (1 моль%) приводит к улучшению выхода **B** (77%), однако при этом количество нежелательных продуктов изомеризации (**ISO**) увеличивается в несколько раз. Тем не менее, содержание **ISO** в большинстве опытов с использованием новых комплексов было заметно ниже по сравнению с **HGII** (№ 1, таблица 4). В то же время, катализаторы **12a,b** не вызывают Z-селективности в этой реакции, сравнимой с их ближайшим аналогом, содержащим IMes-лиганд [90]. Во всех случаях отношение E/Z изомеров **B** не превышало 4:1.

4.4. Каталитическая активность фторсодержащих несимметричных рутениевых комплексов в реакциях метатезисной полимеризации циклооктадиена

Способность металлкарбеновых комплексов инициировать «живую» полимеризацию циклоолефинов превратило метатезисную полимеризацию в мощный инструмент в синтезе макромолекул с регулируемой длиной и структурой цепи. Примером могут

служить сополимеры высокореакционноспособного норборнена с циклооктеном и его производными [96-99]. Данный пример часто встречается в промышленности и обладает рядом ценных свойств в получении новых сополимеров с заданными свойствами. Синтез таких сополимеров из полинорборнена (**ПНБ**) и полибутадиена (**ПБД**) является более перспективным как в плане получения макромолекул с блочной структурой, так и с точки зрения доступности коммерческих реагентов. В настоящее время катализаторы с несимметричными лигандами привлекли повышенное внимание благодаря их способности демонстрировать стереоселективность в реакциях метатезиса олефинов.

Известно, что среди циклоолефинов 1,5-циклооктадиен (**ЦОД**) является менее активным в ROMP вследствие низкого напряжения цикла [100]. Нами изучено влияние ряда синтезированных катализаторов **6a,b**, **7a,b** и **11a** на выход и характеристики получаемого полибутадиена. В результате обнаружено, что тип катализатора влияет на соотношение *цис/транс* двойных связей в **ПБД** и на его кристалличность. Так, в присутствии катализатора **GI** образуется аморфный **ПБД** с соотношением *цис/транс* двойных связей 44:56 (Таблица 5). Остальные испытанные катализаторы **GI**, **II**, **III** и их фторсодержащие модифицированные аналоги **6-7a,b** и **11a** позволяли получать кристаллический **ПБД** с соотношением *цис/транс* двойных связей около 20:80. При этом более активные катализаторы **II**, **III**, **6-7a,b** и **11a** требуются в количестве в 6–7 раз меньше, чем **GI**.



№	[Ru]	Мольное соотношение	Выход, (%)	$M_w \times 10^{-3}$	<i>транс</i> -C=C ^a , (%)	$L_{цис}$	$L_{транс}$	T_c^b (°C)	$T_{пл}^b$ (°C)
		[мономер]/[Ru]							
1	GI	660	85	111	2.0	66	н/о	н/о	-102
2	GII	4600	94	149	79	1.2	4.7	-92	11; 29
3	HGII	4230	91	124	78	1.3	5.7	-93	37; 49
4	6a	4180	94	130	79	1.2	4.7	-	-
5	6b	4970	93	128	79	1.2	4.4	-93	23
6	11a	3800	94	131	82	1.2	5.7	-88	18; 28; 38; 53
7	7a	4150	94	128	82	1.2	5.1	-92	25; 40
8	7b	3660	94	139	80	1.2	4.7	-89	13; 34

^a по данным ЯМР ¹³C;

^b определены методом дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК).

Таблица 5. ROMP ЦОД в присутствии фторсодержащих катализаторов **6a,b**; **7a,b** **11a** (T=25 °C, 3 ч)

Интересные результаты получены при исследовании микроструктуры образцов ПБД, синтезированных на Ru-катализаторах (Таблица 5). В спектре ЯМР ¹³C полибутадиена по характеристическим сигналам [101] хорошо разрешены сигналы диад *транс*-*цис*-, *транс*-*транс*-, *цис*-*цис*- и *цис*-*транс*-двойных связей бутадиена (Рисунок 58), что позволяет вычислить длину блоков из звеньев, содержащих *цис*- и *транс*-двойные связи. Такая оценка крайне важна, поскольку длина блоков может существенным образом влиять на термические и кристаллические свойства полимера.

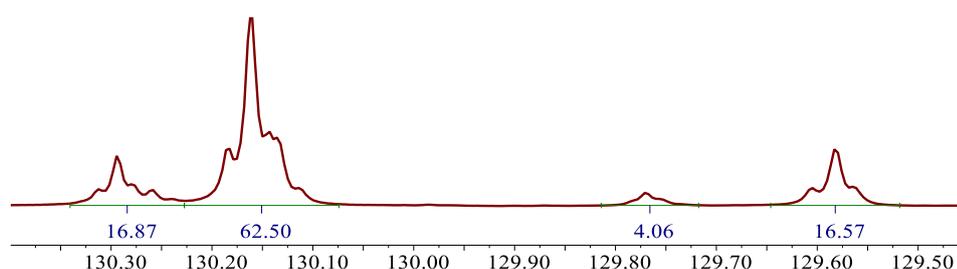


Рисунок 58. Область двойных связей в спектре ЯМР ¹³C для полибутадиена.

Длину блоков рассчитывали по формулам:

$$L_{цис} = (I_{цис-цис} + I_{цис-транс})/I_{цис-транс};$$

$$L_{транс} = (I_{транс-транс} + I_{транс-цис})/I_{транс-цис},$$

где $L_{цис}$ – длина блока с *цис*-двойными связями, $L_{транс}$ – длина блока с *транс*-двойными связями, $I_{цис-цис}$ – интегральная интенсивность сигналов атомов углерода в *цис-цис*

двойных связях (в диапазоне 129.8-129.7 м.д.), $I_{\text{цис-транс}}$ – интегральная интенсивность *цис-транс* двойных связей (129.6-129.5 м.д.), $I_{\text{транс-транс}}$ – интегральная интенсивность сигналов атомов *транс-транс* двойных связей (130.3-130.2 м.д.), $I_{\text{транс-цис}}$ – интегральная интенсивность сигналов *транс-цис* двойных связей (130.2-130.1 м.д.).

Все испытанные катализаторы (кроме **GI**) приводили к образованию практически одинаковых коротких *цис*-C=C блоков в **ПБД**, в которых средняя длина составляла 1.2-1.3 единиц (Таблица 5). Средняя длина *транс*-C=C блоков была примерно в четыре раза больше и варьировалась в диапазоне 4.4-5.7 единиц в зависимости от типа катализатора. Например, в присутствии эталонных катализаторов **GI** и **HGI** она составляла 4.7 и 5.7 единиц, соответственно. Среди новых фосфинсодержащих катализаторов Граббса второго поколения с несимметричными фторсодержащими лигандами только в комплексе **6a**, содержащем в лиганде метоксильную группу, длина *транс*-C=C блока была такой же, как и для **GI**. Замена метоксильной группы на более объемную этоксильную в комплексе **6b** привела к уменьшению длины *транс*-C=C блока.

Для фторсодержащих катализаторов типа Ховейды-Граббса зависимость длины *транс*-блока в **ПБД** от структуры лиганда более заметна. Введение метоксильной группы в **HGI** вместе с двумя трифторметильными группами (комплекс **7a**) приводит к снижению длины *транс*-C=C- блока с 5.7 до 5.1 единиц. Замена метоксильной группы на этоксильную в комплексе **7b** также приводила к уменьшению длины блока до 4.7 единиц.

Указанные изменения длины *транс*-блоков сказываются на термических и кристаллических свойствах получаемых полимеров. Так, **ПБД** с наименьшей средней длиной *транс*-блока в 4.4 звена (катализатор **6b**) имеет один пик плавления близкой к комнатной температуре (23°C). С увеличением длины *транс*-блока до 4.7 для **ПБД**, синтезированных на катализаторах (**GI** и **7b**), появляется второй пик с более высокой $T_{\text{пл}}$. При длине *транс*-блока до 5.1, значения обоих $T_{\text{пл}}$ несколько возрастают (**7a**). На кривой ДСК для **ПБД** с наибольшей длиной *транс*-блока, равной 5.7 звеньев, появляется новый эндотермический пик с максимальной температурой плавления $T_{\text{пл}} = 49\text{--}53^\circ\text{C}$ (Рисунок 59, **11a**).

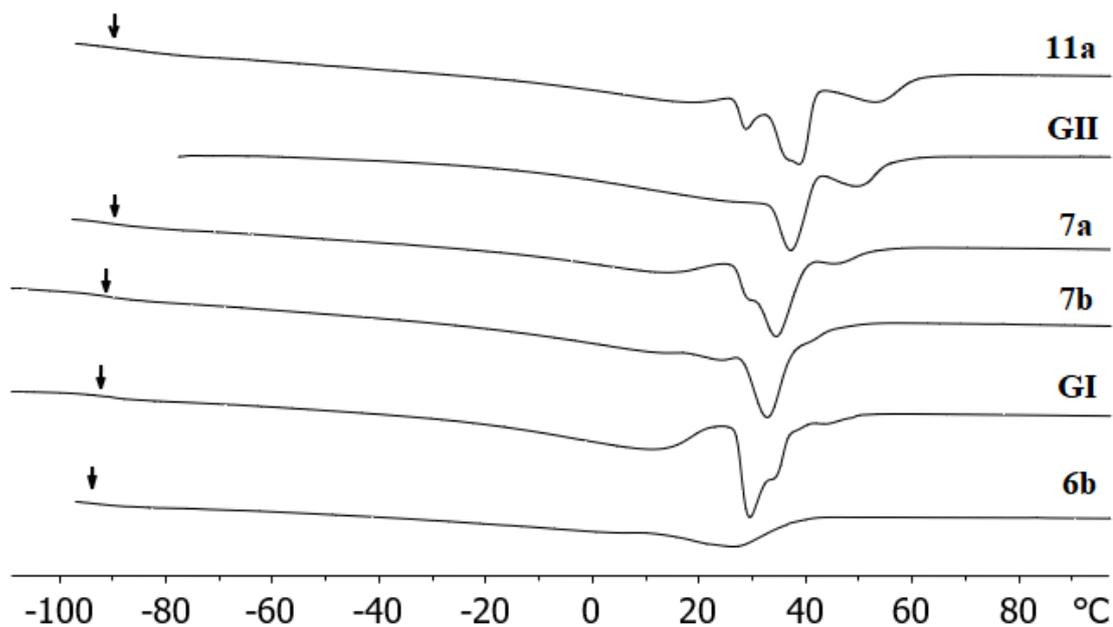


Рисунок 59. Кривые ДСК полибутадиена, синтезированного на Ru-катализаторах. Стрелками показана температура стеклования.

Сравнительная активность катализаторов была исследована методом ЯМР ^1H *in situ* путем мониторинга степени превращения мономера ЦОД в течение полимеризации. Конверсию ЦОД определяли по интегралам сигналов аллильных протонов мономера (2.37 м.д.) и полимера (2.08, 2.04 м.д.). Согласно полученным данным видно, что катализаторы **GI** и **6a**, **6b** и **11a** близки по своей каталитической активности, в то время как **u-GI** и **7a** менее активны (Рисунок 60).

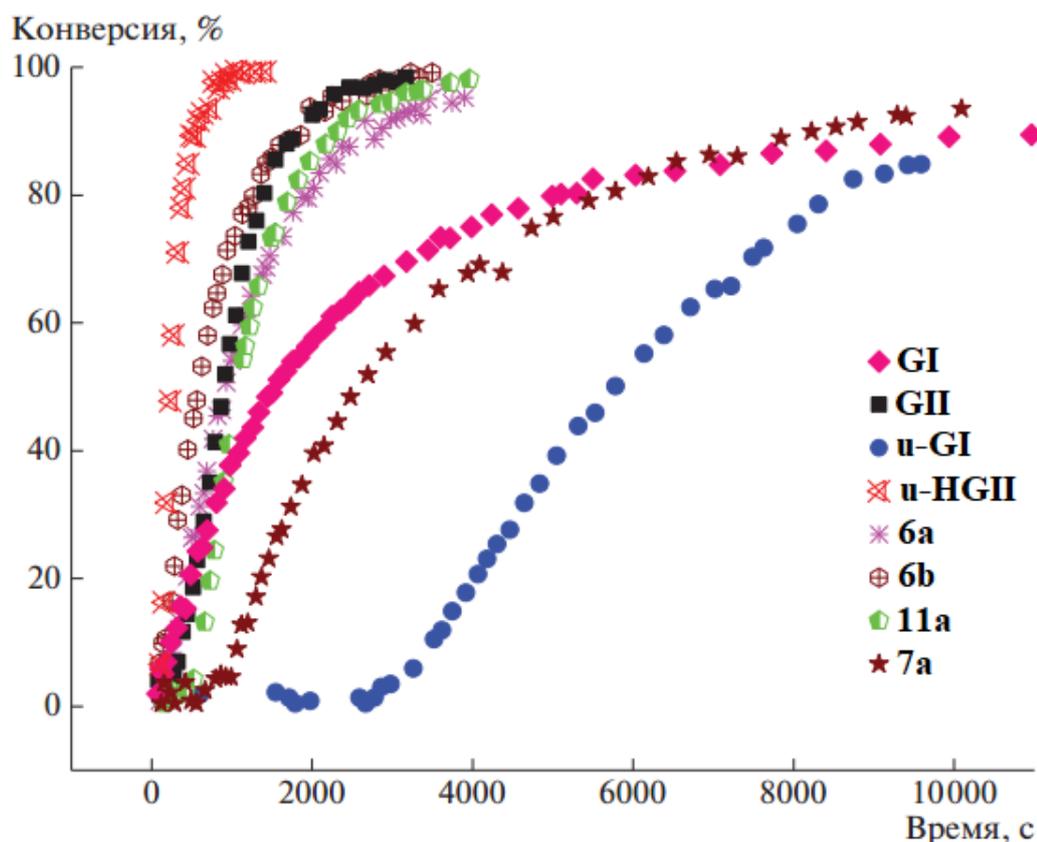


Рисунок 60. Кинетические кривые полимеризации *cis,cis*-1,5-циклооктадиена на Ru-катализаторах.

Для выяснения роли лигандного окружения близ рутениевого центра на каталитическую активность, мы изучили ненасыщенные комплексы **u-GI** и **u-HGII** в одинаковых условиях полимеризации. Результаты показывают, что в полимеризации наименее активным среди всех катализаторов оказался **u-GI**, а наиболее активным **u-HGII**.

Таким образом, обнаружено, что в результате изменения лигандного окружения на катализаторах типа Граббса и Ховейда-Граббса можно регулировать термические и кристаллические свойства получаемого полибутадиена.

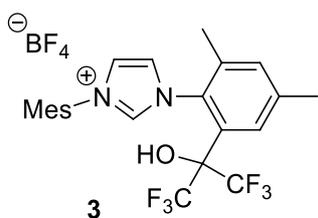
5. Экспериментальная часть

5.1. Оборудование и реактивы

Все растворители перед использованием были абсолютированы в соответствии со стандартными методиками. Синтез комплексов рутения проводили в атмосфере аргона с использованием стандартной методики Шленка. За ходом реакции следили с помощью пластин ТСХ Merck 60 F254. Визуализацию хроматограммы проводили ультрафиолетовым излучением (254 и 366 нм), а также обработкой раствором $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ в 5% растворе H_2SO_4 или водным раствором KMnO_4 . Колоночную хроматографию проводили с использованием силикагеля Merck 60 (230-400 меш. ASTM) и смеси этилацетата с петролейным эфиром в качестве элюента. Спектры ЯМР регистрировались при комнатной температуре на спектрометрах Bruker AV-200, AV-400, AV-500, AV-600, работающих с частотами 200, 300 и 500 МГц для ^1H ; 101, 126 и 151 МГц для ^{13}C ; 376 МГц для ^{19}F ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ и CFCl_3 в качестве эталона) и 121, 162, 202, 243 МГц для ^{31}P (85% H_3PO_4 в качестве стандарта) соответственно. Химические сдвиги устанавливали по сигналам остаточного нейтрального растворителя. Масс-спектры измеряли на квадрупольном приборе Agilent 5977A с использованием источника электронной ионизации (EI-MS) с инъекцией образца через газовый хроматограф Agilent 7890. Измерения проводились в режиме полного сканирования (диапазон сканирования от 35 до 500 m/z) с энергией ионизации 70 эВ, температурой источника 230°C. Элементный анализ был проведен в лаборатории микроанализа Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН. Исследования каталитической активности комплексов рутения в метатезисной полимеризации были проведены в лаборатории кремнийорганических и углеводородных циклических соединений Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН.

5.2. Синтез

5.2.1. Синтез тетрафторбората 1-[2-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-гидроксипропан-2-ил) - 4,6-диметилфенил] - 3-мезитил-1H-имидазол-3-ия (**3**).



Смесь тетрафторбората 3-мезитил-5-ацетоксиоксазолиния **1** (0.98 г, 2.94 ммоль) и 2-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-гидроксипропан-2-ил)-4,6-диметиланилин **2** (1.26 г, 4.40 ммоль) перемешивали в сухом толуоле (20 мл) в течение 12 часов при комнатной температуре, а затем добавляли $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (0.6 мл). Полученную суспензию

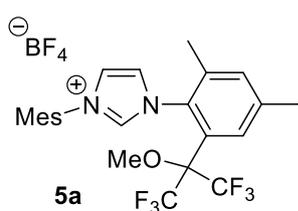
нагревали до 80°C при интенсивном перемешивании в течение 3 часов, затем охлаждали до комнатной температуры и упаривали растворители при пониженном давлении. Маслянистый остаток перемешивали с диэтиловым эфиром (30 мл) до выпадения осадка.

Полученный осадок фильтровали, промывали минимальным объемом CHCl_3 и сушили на воздухе с получением 0.91 г (57%) соединения **3** в виде бежевого порошка. ^1H ЯМР (300 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): δ 9.57 (с, 1H, NCHN), 8.86 (с, 1H, OH), 8.18 (с, 1H, NCHC), 8.14 (с, 1H, NCHC), 7.63 (с, 1H, H_{Ar}), 7.49 (с, 1H, H_{Ar}), 7.19 (с, 2H, H_{Ar}), 2.46 (с, 3H, CH_3), 2.35 (с, 3H, CH_3), 2.13 (с, 3H, CH_3), 2.08 (с, 3H, CH_3), 2.05 (с, 3H, CH_3); ^{13}C ЯМР (151 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): δ 141.3, 140.6, 138.7, 138.4, 134.5, 134.1, 134.1, 130.9, 130.8, 129.4, 129.4, 126.9, 126.5, 126.1, 123.4, 122.6 (кв, $^1J_{\text{C,F}} = 289$ Гц, CF_3), 79.4–78.6 (м, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$), 20.9, 20.6, 17.2, 17.2, 17.0; ^{19}F ЯМР (282 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): δ -72.45 (кв, $J = 7.6$ Гц, CF_3), -73.12 (кв, $J = 7.7$ Гц, CF_3), -148.23 (с, BF_4); Вычислено (%) для $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{BF}_{10}\text{N}_2\text{O}$: С, 50.76; Н, 4.26; N, 5.15; найдено: С, 50.64; Н, 4.18; N, 5.08. Дополнительные данные по структуре этого вещества доступны в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC 1494967).

5.2.2. Общая методика О-алкилирования для получения имидазольевых солей **5a-c**.

Смесь 0.544 г (1 ммоль) тетрафторбората имидазолия **3**, 0.553 г (4 ммоль) безводного K_2CO_3 и 4 ммоль алкилийодида растворяли в 4 мл CH_3CN . Реакционную смесь перемешивали до тех пор, пока анализ ТСХ не показал отсутствие исходной соли имидазолия. Реакционную смесь концентрировали в вакууме, остаток растирали в дихлорметане и фильтровали через целит. Полученный фильтрат выпаривают досуха при пониженном давлении. Перекристаллизацией из 4 мл толуола получали чистый О-алкилированный имидазолий иодид в виде белого твердого порошка. Полученный имидазолий иодид растворяли в ацетоне (18 мл), затем добавляли раствор тетрафторбората натрия (0.439 г, 4 ммоль) в воде (18 мл). Полученную смесь перемешивали в течение 10 мин, затем концентрировали в вакууме и экстрагировали дихлорметаном (3×15 мл). Органический слой сушили над MgSO_4 и упаривали досуха с образованием светло-желтого порошка.

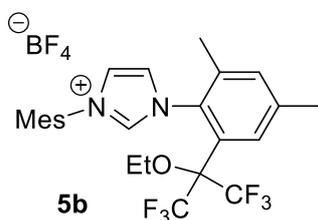
Тетрафторборат 1-[2-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-метоксипропан-2-ил)-4,6-диметил-фенил]-3-метитил-1H-имидазол-3-ия (**5a**)



Выход: 90%. Светло-желтый порошок. ^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3): δ 8.77 (с, 1H, NCHN), 7.65 (с, 1H, H_{Im}), 7.52 (с, 1H, H_{Im}), 7.47 (с, 1H, H_{Ar}), 7.39 (с, 1H, H_{Ar}), 7.03 (с, 2H, H_{Mes}), 3.48 (с, 3H, OCH_3), 2.46 (с, 3H, CH_3), 2.35 (с, 3H, CH_3), 2.25–1.91 (м, 9H, CH_3); ^{13}C ЯМР (101 MHz, CDCl_3): δ 142.3, 141.8, 139.1, 138.4, 135.3, 134.5, 134.1, 130.5, 130.2, 130.1, 129.7, 127.1, 125.2, 124.1, 122.3 (кв, $^1J_{\text{C,F}} = 291$ Гц, CF_3), 122.0 (кв, $^1J_{\text{C,F}} = 290$ Гц, CF_3), 84.5–83.4 (м, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$), 56.4, 21.6, 21.2, 17.9, 17.4, 17.2; ^{19}F ЯМР (376 MHz,

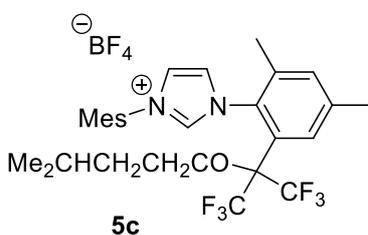
CDCl₃): δ -67.40 (с, CF₃), -70.55 (с, CF₃), -152.60–152.74 (м, BF₄); Вычислено (%) для C₂₄H₂₅BF₁₀N₂O: С, 51.63, Н, 4.51, N, 5.02; найдено: С, 51.73, Н, 4.59, N, 5.15

Тетрафторборат 3-[2-(2-этокси-1,1,1,3,3,3-гексафторпропан-2-ил)-4,6-диметилфенил]-1-мезитил-1H-имидазол-3-ия (**5b**)



Выход: 81%. Светло-желтый порошок. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ 9.08 (с, 1H, NCHN), 7.57 (с, 1H, NCHC), 7.55 (с, 1H, NCHC), 7.47 (с, 1H, H_{Ar}), 7.40 (с, 1H, H_{Ar}), 7.05 (с, 2H, H_{Ar}), 3.72 (м, 2H, OCH₂), 2.48 (с, 3H, CH₃), 2.36 (с, 3H, CH₃), 2.15 (с, 3H, CH₃), 2.13 (с, 3H, CH₃), 2.07 (с, 3H ;CH₃), 1.31 (т, ³J(H,H) = 7.0 Гц, 3H, CH₂CH₃); ¹³C ЯМР (151 МГц, CDCl₃): δ 142.5, 142.0, 139.8, 139.1, 135.4, 134.3, 133.8, 130.3, 130.2, 130.1, 129.9, 129.6, 126.9, 125.7, 122.1 (кв, ¹J(C,F) = 290 Гц, CF₃), 121.7 (кв, ¹J_{C,F} = 289 Гц, CF₃), 83.8–82.6 (м, C(CF₃)₂), 63.6, 21.6, 21.1, 18.8, 18.4, 17.4, 15.3; ¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): δ -67.82 (с, CF₃), -71.92 (с, CF₃); -152,88 (д, J= 20 Гц, BF₄); Вычислено (%) для C₂₅H₂₇BF₁₀N₂O (%): С, 52.47, Н, 4.76, N, 4.89; найдено :С, 52.62, Н, 4.89, N, 4.75.

Тетрафторборат 1-[2-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-(изопентилокси)пропан-2-ил)-4,6-диметилфенил]-3-мезитил-1H-имидазол-3-ия (**5c**)



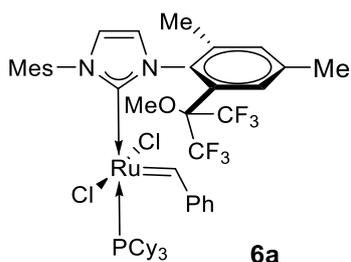
Выход: 81%. Светло-желтый порошок. ¹H NMR (400 МГц, CDCl₃): δ 8.85 (с, 1H, NCHN), 7.52 (м, 3H, H_{Ar}), 7.34 (с, 1H, H_{Ar}), 6.99 (с, 2H, H_{Mes}), 3.60 (д, ³J = 18.4 Гц, 2H, OCH₂), 2.44 (с, 3H, CH₃), 2.32 (с, 3H, CH₃), 2.07 (с, 6H, CH₃), 1.98 (с, 3H, CH₃), 1.75 (с, 1H, CH₂CH(CH₃)₂), 1.55 (с, 2H, CH₂CH₂CH), 0.90 (с, 6H, CH₃, CH(CH₃)₂); ¹³C NMR (101 МГц, CDCl₃): δ = 142.1, 141.6, 139.3, 139.2, 135.2, 134.6, 133.9, 130.5, 130.1, 130.0, 127.1, 125.4, 124.3, 122.1 (кв, ¹J_{C,F} = 288 Гц, CF₃), 121.7 (кв, ¹J_{C,F} = 291 Гц, CF₃), 83.3–82.7 [м, C(CF₃)₂], 65.8, 38.4, 24.7, 22.6, 22.5, 21.5, 21.1, 17.7, 17.4, 17.2; ¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): δ -68.66 (с, CF₃), -71.44 (с, CF₃), -152.64 (д, J = 19 Гц, BF₄). Вычислено (%) для C₂₈H₃₃BF₁₀N₂O (%): С, 54.74, Н, 5.41, N, 4.56, найдено С, 54.63, Н, 5.53, N, 4.54.

5.2.3. Общая методика синтеза катализаторов Граббса **6a-c**.

В предварительно прокаленный сосуд Шленка помещали соответствующий имидазолий тетрафторборат **5a-c** (0.32 ммоль) и добавляли 15 мл безводного толуола. Полученную смесь охлаждали до 0°C и трижды дегазировали, а затем по каплям добавляли KHMDS (0.34 мл 1M раствора в ТГФ, 0.34 ммоль) в атмосфере аргона. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 мин при комнатной температуре, затем добавляли катализатор **G1** (0.2 г, 0.24 ммоль) и перемешивали смесь в течение 1 ч. За это

время реакционная смесь меняла цвет от фиолетового до красно-коричневого. После завершения реакции (ТСХ-контроль) растворители удаляли из реакционной смеси при пониженном давлении, а сырой продукт очищали методом колоночной хроматографии в атмосфере аргона с использованием петролейного эфира/этилацетата 20:1 в качестве элюента. Полученные твердые вещества были перекристаллизованы из MeOH с получением комплексов **6a-c** в виде коричневых твердых веществ.

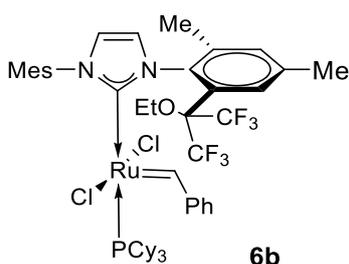
Бензилиден{3-(2-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-метоксипропан-2-ил)-4,6-диметил-фенил)-1-мезитилимидазол-2-илиден}дихлор(трициклогексилфосфин)рутеней (II) (6a)



Выход: 53%. Коричневый порошок. ¹H ЯМР (500 МГц, C₆D₆): δ 20.46 (с, 1H, Ru=CH), 9.29 (с, 1H, H_{Ar}), 7.33 (с, 2H, H_{Ar}), 7.14 (т, J_{H,H} = 7.0 Гц, 1H, H_{Ar}), 7.08-6.79 (м, 3H, H_{Ar}), 6.64 (с, 1H, H_{Ar}), 6.25 (с, 1H, H_{Ar}), 5.94 (с, 2H, H_{Ar}), 3.72 (с, 3H, OCH₃), 2.84, 2.59-2.50 (м, 3H, PCy₃) (с, 3H, CH₃), 2.59 (с, 3H, CH₃), 2.45 (с, 3H, CH₃), 2.22 (с, 3H, CH₃), 2.03 (с, 3H, CH₃), 1.75-0.94 (м, 30H, PCy₃); ¹³C ЯМР (126 МГц, C₆D₆): δ 298.4, 190.4 (д, J = 85 Hz, NCN), 152.8, 141.7, 139.9, 139.1, 138.1, 137.4, 137.3, 136.3, 133.9, 131.9, 130.0, 128.4, 127.7, 127.4, 126.6, 125.5, 124.5 (кв, ¹J_{C,F} = 295 Гц, CF₃), 123.1, 123.6 (кв, ¹J_{C,F} = 293 Гц, CF₃), 84.7-83.4 [м, C(CF₃)₂], 56.5, 32.0 (д, ¹J = 17 Гц, PCy₃), 30.0, 29.6, 28.2 (дд, J = 9.8, 5.5 Гц, PCy₃), 26.7, 21.2, 21., 20.5, 20.2, 20.0; ¹⁹F ЯМР (376 МГц, C₆D₆) δ -65.13 (CF₃), -68.19 (CF₃); ³¹P ЯМР (162 МГц, C₆D₆): δ 29.19. Вычислено (%) для C₄₉H₆₂Cl₂F₆N₂OPRu (%): C, 58.10; H, 6.27; N, 2.77; найдено C, 58.21; H, 6.17; N, 2.65.

Выход: 52%. Коричневый порошок. ¹H ЯМР (500 МГц, C₆D₆): δ 20.39 (с, 1H, Ru=CH), 9.10 (с, 1H, H_{Ar}), 7.50 (с, 1H, H_{Ar}), 7.38 (с, 1H, H_{Ar}), 7.13 (т, J = 7.2 Гц, 1H, H_{Ar}), 7.02 (с, 1H, H_{Ar}), 6.93 (с, 1H, H_{Ar}), 6.87 (с, 2H, H_{Ar}), 6.73-6.72 (м, 1H, H_{Ar}), 6.22-6.22 (м, 1H, H_{Ar}), 6.03 (с, 1H, H_{Ar}), 4.48 (м, 3H, OCH₃), 4.08-3.99 (м, 1H, OCH₂CH₃), 2.82 (с, 3H, CH₃), 2.57-2.48 (м, 3H, PCy₃), 2.45 (с, 3H, CH₃), 2.20 (с, 3H, CH₃), 2.06 (с, 3H, CH₃), 1.72 (с, 3H, CH₃), 1.70-0.96 (м, 30H, PCy₃); ¹³C ЯМР (126 МГц, C₆D₆): δ 298.2, 191.5, 152.9, 141.9, 139.7, 138.9, 138.0, 137.4, 137.1, 136.4, 134.1, 131.7, 130.1, 130.1, 128.4, 127.8, 126.6, 126.5, 123.9 (кв, ¹J_{C,F} = 295 Гц, CF₃), 123.3, 85.1-83.9 [м, C(CF₃)₂], 65.3, 32.0 (д, ¹J_{C,P} = 17 Гц, PCy₃), 29.9, 29.6, 28.2 (дд, J = 9.8, 5.5 Гц, PCy₃), 26.7, 21.2, 21.1, 20.7, 20.5, 20.3, 15.9; ¹⁹F ЯМР (376 МГц, C₆D₆): δ -64.18 (CF₃), -69.11 (CF₃); ³¹P ЯМР (162 МГц, C₆D₆): δ 28.94. Вычислено (%) для C₅₀H₆₅Cl₂F₆N₂OPRu (%): C, 58.47; H, 6.38; N, 2.73; найдено C, 58.64; H, 6.41; N, 2.46.

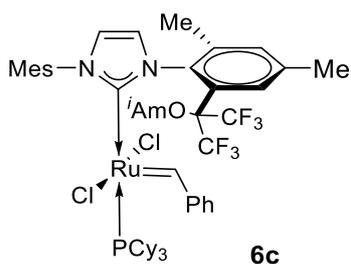
Бензилиден{3-[2-(2-этоксипропан-2-ил)-4,6-диметилфенил]-1-мезитил-1H-имидазол-2-илиден}дихлор(трициклогексилфосфин)рутения (II) (6b)



Выход: 52%. Коричневый порошок. ¹H ЯМР (500 МГц, C₆D₆): δ 20.39 (с, 1H, Ru=CH), 9.10 (с, 1H, H_{Ar}), 7.50 (с, 1H, H_{Ar}), 7.38 (с, 1H, H_{Ar}), 7.13 (т, J = 7.2 Гц, 1H, H_{Ar}), 7.02 (с, 1H, H_{Ar}), 6.93 (с, 1H, H_{Ar}), 6.87 (с, 2H, H_{Ar}), 6.73-6.72 (м, 1H, H_{Ar}), 6.22-6.22 (м, 1H, H_{Ar}), 6.03 (с, 1H, H_{Ar}), 4.48 (м, 3H, OCH₃), 4.08-3.99 (м, 1H, OCH₂CH₃), 2.82 (с, 3H, CH₃), 2.57-2.48 (м, 3H, PCy₃), 2.45 (с, 3H, CH₃), 2.20 (с, 3H, CH₃), 2.06 (с, 3H, CH₃), 1.72 (с, 3H, CH₃), 1.70-0.96 (м, 30H, PCy₃); ¹³C ЯМР (126 МГц, C₆D₆): δ 298.2, 191.5, 152.9, 141.9, 139.7, 138.9, 138.0, 137.4, 137.1, 136.4, 134.1, 131.7, 130.1, 130.1, 128.4, 127.8, 126.6, 126.5, 123.9 (кв, ¹J_{C,F} = 295 Гц, CF₃), 123.3, 85.1-83.9 [м, C(CF₃)₂], 65.3, 32.0 (д, ¹J_{C,P} = 17 Гц, PCy₃), 29.9, 29.6, 28.2 (дд, J = 9.8, 5.5 Гц, PCy₃), 26.7, 21.2, 21.1, 20.7, 20.5, 20.3, 15.9; ¹⁹F ЯМР (376 МГц, C₆D₆): δ -64.18 (CF₃), -69.11 (CF₃); ³¹P ЯМР (162 МГц, C₆D₆): δ 28.94. Вычислено (%) для C₅₀H₆₅Cl₂F₆N₂OPRu (%): C, 58.47; H, 6.38; N, 2.73; найдено C, 58.64; H, 6.41; N, 2.46.

Выход: 52%. Коричневый порошок. ¹H ЯМР (500 МГц, C₆D₆): δ 20.39 (с, 1H, Ru=CH), 9.10 (с, 1H, H_{Ar}), 7.50 (с, 1H, H_{Ar}), 7.38 (с, 1H, H_{Ar}), 7.13 (т, J = 7.2 Гц, 1H, H_{Ar}), 7.02 (с, 1H, H_{Ar}), 6.93 (с, 1H, H_{Ar}), 6.87 (с, 2H, H_{Ar}), 6.73-6.72 (м, 1H, H_{Ar}), 6.22-6.22 (м, 1H, H_{Ar}), 6.03 (с, 1H, H_{Ar}), 4.48 (м, 3H, OCH₃), 4.08-3.99 (м, 1H, OCH₂CH₃), 2.82 (с, 3H, CH₃), 2.57-2.48 (м, 3H, PCy₃), 2.45 (с, 3H, CH₃), 2.20 (с, 3H, CH₃), 2.06 (с, 3H, CH₃), 1.72 (с, 3H, CH₃), 1.70-0.96 (м, 30H, PCy₃); ¹³C ЯМР (126 МГц, C₆D₆): δ 298.2, 191.5, 152.9, 141.9, 139.7, 138.9, 138.0, 137.4, 137.1, 136.4, 134.1, 131.7, 130.1, 130.1, 128.4, 127.8, 126.6, 126.5, 123.9 (кв, ¹J_{C,F} = 295 Гц, CF₃), 123.3, 85.1-83.9 [м, C(CF₃)₂], 65.3, 32.0 (д, ¹J_{C,P} = 17 Гц, PCy₃), 29.9, 29.6, 28.2 (дд, J = 9.8, 5.5 Гц, PCy₃), 26.7, 21.2, 21.1, 20.7, 20.5, 20.3, 15.9; ¹⁹F ЯМР (376 МГц, C₆D₆): δ -64.18 (CF₃), -69.11 (CF₃); ³¹P ЯМР (162 МГц, C₆D₆): δ 28.94. Вычислено (%) для C₅₀H₆₅Cl₂F₆N₂OPRu (%): C, 58.47; H, 6.38; N, 2.73; найдено C, 58.64; H, 6.41; N, 2.46.

Бензилиден{3-[2-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-(изопентокси)пропан-2-ил)-4,6-диметилфенил]-1-мезитил-1H-имидазол-2-илиден}дихлор(трициклогексилфосфин)рутения (II) (**6c**)

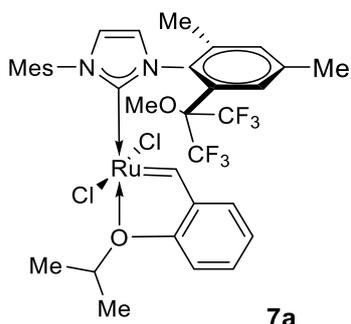


Выход: 46%. Коричневый порошок. ^1H ЯМР (500 МГц, C_6D_6): δ 20.43 (с, 1H, Ru=CH), 9.13 (с, 1H, H_{Ar}), 7.48 (с, 1H, H_{Ar}), 7.44 (с, 1H, H_{Ar}), 7.13 (т, $J_{\text{H,H}} = 7.2$ Гц, 1H, H_{Ar}), 7.02 (с, 1H, H_{Ar}), 6.94 (с, 1H, H_{Ar}), 6.88 (с, 2H, H_{Ar}), 6.74 (с, 1H, H_{Ar}), 6.22 (с, 1H, H_{Ar}), 6.05 (с, 1H, H_{Ar}), 4.57-4.44 (м, 2H, OCH_2), 4.21-4.09 (м, 3H, CHCH_2CH_2), 2.84 (с, 3H, CH_3), 2.57-2.49 (м, 3H, PCy_3), 2.46 (с, 3H, CH_3), 2.21 (с, 3H, CH_3), 2.07 (с, 3H, CH_3), 1.73 (с, 3H, CH_3), 1.71-0.95 (м, 30H, PCy_3), 0.91 [д, $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$ Гц, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.87 [д, $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$ Гц, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; ^{13}C ЯМР (126 МГц, C_6D_6): δ 298.2, 191.8, 152.9, 142.0, 139.6, 138.9, 138.0, 137.4, 137.2, 136.4, 134.2, 131.7, 130.1, 130.0, 128.4, 127.8, 126.6, 124.0 (кв, $^1J_{\text{C,F}} = 293$ Гц, CF_3), 123.8 (кв, $^1J_{\text{C,F}} = 294$ Гц, CF_3), 123.2, 85.2-83.8 [м, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$], 68.4, 38.64, 32.0 (д, $^1J_{\text{C,P}} = 17$ Гц, PCy_3), 29.9, 29.6, 28.4-28.1, 26.68, 25.3, 22.9, 22.8, 21.2, 21.1, 21.0, 20.5, 20.3; ^{19}F ЯМР (376 МГц, C_6D_6): δ -64.80 (CF_3), -68.28 (CF_3); ^{31}P ЯМР (162 МГц, C_6D_6): $\delta = 28.85$. Вычислено (%) для $\text{C}_{53}\text{H}_{71}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{N}_2\text{OPRu}$: С, 59.54; Н, 6.69; N, 2.62; found С, 59.77; Н, 6.63; N, 2.54.

5.2.4. Общая методика синтеза катализаторов Ховейды-Грabbса **7a-c**.

В предварительно прокаленный сосуд Шленка помещали соответствующий имидазолий тетрафторборат **5a-c** (0.43 ммоль) и добавляли 15 мл безводного толуола. Полученную смесь охлаждали до 0°C и трижды дегазировали, затем по каплям добавляли KNMDS (0.47 мл 1M раствора в ТГФ, 0.47 ммоль) в атмосфере аргона. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 мин при комнатной температуре, затем добавляли катализатор **HGI** (0.2 г, 0.33 ммоль), перемешивали смесь в течение 1 часа. За это время реакционная смесь меняла цвет с коричневого на темно-зеленый. После завершения реакции (ТСХ-контроль) растворители удаляли из реакционной смеси при пониженном давлении, сырой продукт очищали методом колоночной хроматографии в атмосфере аргона с использованием петролейного эфира/этилацетата 5:1 в качестве элюента.

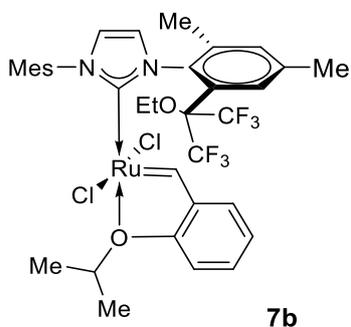
Дихлор{3-[2-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-метоксипропан-2-ил)-4,6-диметилфенил]-1-мезитилимидазол-2-илиден}(2-изопропоксибензилиден)рутения (II) (**7a**)



Выход: 57%. Темно-зеленый порошок. ^1H ЯМР (500 МГц, C_6D_6): δ 16.98 (с, 1H, Ru=CH), 7.73 (с, 1H, H_{Ar}), 7.20 (дд, $J_{\text{H,H}} = 7.6, 1.5$ Гц, 1H, H_{Ar}), 7.10 (ддд, $J_{\text{H,H}} = 8.3, 7.5, 1.6$ Гц, 1H, H_{Ar}), 7.00 (с, 2H, H_{Ar}), 6.70 (тд, $J_{\text{H,H}} = 8.1, 7.5, 0.6$ Гц, 1H, H_{Ar}), 6.69-

6.66 (м, 2H, H_{Ar}), 6.36-6.33 (м, 2H, H_{Ar}), 4.48 [гепт, ³J_{H,H} = 6.2 Гц, 1H, OCH(CH₃)₂], 3.53 (с, 3H, OCH₃), 2.58 (с, 3H, CH₃), 2.55 (с, 3H, CH₃), 2.28 (с, 3H, CH₃), 2.21 (с, 3H, CH₃), 2.05 (с, 3H, CH₃), 1.41 [д, ¹J_{H,H} = 6.1 Гц, 3H, CH(CH₃)₂], 1.35 [д, ¹J_{H,H} = 6.1 Гц, 3H, CH(CH₃)₂]; ¹³C ЯМР (126 МГц, C₆D₆): δ = 286.1, 179.45, 153.2, 145.6, 142.7, 139.5, 139.3, 139.3, 139.1, 138.4, 135.5, 135.1, 129.6, 129.5, 128.6, 126.7, 123.9 (кв, ¹J_{C,F} = 294 Гц, CF₃), 123.4 (кв, ¹J_{C,F} = 291 Гц, CF₃), 123.2, 122.3, 121.8, 113.5, 84.4 [гепт, ²J_{C,F} = 28 Гц, C(CF₃)₂], 75.4, 57.0, 21.5, 21.4, 21.1, 21.00, 20.95, 20.7, 20.0; ¹⁹F ЯМР (471 МГц, C₆D₆): δ -66.83 (CF₃), -69.44 (CF₃). Вычислено (%) для C₃₄H₃₆Cl₂F₆N₂O₂Ru: С, 51.65; Н, 4.59; N, 3.54; найдено С, 51.61; Н, 4.85; N, 3.78. Дополнительные данные по структуре этого вещества доступны в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC 1847041).

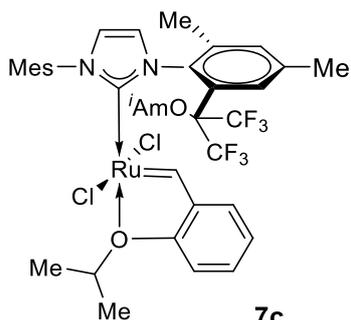
Дихлор{3-[2-(2-этокси-1,1,1,3,3,3-гексафторпропан-2-ил)-4,6-диметилфенил]-1-метил-1H-имидазол-2-илиден}(2-изопропоксибензилиден)рутения (II) (7b)



7b

Выход: 51%. Темно-зеленый порошок. ¹H ЯМР (500 МГц, C₆D₆): δ 16.91 (с, 1H, Ru=CH), 7.85 (с, 1H, H_{Ar}), 7.12 (ддд, J_{H,H} = 14.9, 8.4, 1.5 Гц, 2H, H_{Ar}), 7.01 (с, 2H, H_{Ar}), 6.74-6.68 (м, 3H, H_{Ar}), 6.37 (д, J_{H,H} = 8.3 Гц, 1H, H_{Ar}), 6.32 (д, J = 2.0 Гц, 1H, H_{Ar}), 4.49 [гепт, ³J_{H,H} = 6.0 Гц, 1H, OCH(CH₃)₂], 3.84-3.69 (м, 2H, OCH₂), 2.60 (с, 3H, CH₃), 2.59 (с, 3H, CH₃), 2.27 (с, 3H, CH₃), 2.19 (с, 3H, CH₃), 2.08 (с, 3H, CH₃), 1.44 [д, ³J_{H,H} = 6.1 Гц, 3H, CH(CH₃)₂], 1.37 [д, ³J_{H,H} = 6.1 Гц, 3H, CH(CH₃)₂], 0.99 (т, ³J_{H,H} = 7.0 Гц, 3H, CH₂CH₃); ¹³C ЯМР (126 МГц, C₆D₆): δ 283.9, 180.1, 153.3, 145.5, 143.0, 139.8, 139.4, 139.4, 138.8, 138.2, 135.4, 129.6, 129.4, 129.1, 128.6, 123.4, 123.3 (кв, ¹J_{C,F} = 292 Гц, CF₃), 123.1 (кв, ¹J_{C,F} = 290 Гц, CF₃), 122.3, 121.5, 113.7, 84.46 [гепт, ²J_{C,F} = 29 Гц, C(CF₃)₂], 75.5, 64.3, 21.5, 21.5, 21.1, 21.0, 20.8, 20.7, 20.2, 15.4; ¹⁹F ЯМР (376 МГц, C₆D₆) δ -66.2 (CF₃), -70.0 (CF₃). Вычислено (%) для C₃₅H₃₈Cl₂F₆N₂O₂Ru (%): С, 52.24; Н, 4.76; N, 3.48; найдено С, 52.20; Н, 4.95; N, 3.31. Дополнительные данные по структуре этого вещества доступны в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC 1847042).

Дихлор{3-[2-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-(изопентокси)пропан-2-ил)-4,6-диметилфенил]-1-метил-1H-имидазол-2-илиден}(2-изопропоксибензилиден)рутения (II) (7c)



7c

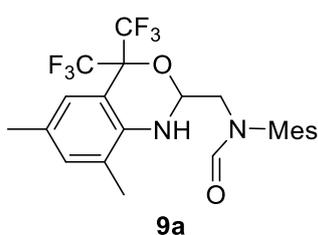
Выход: 50%. Темно-зеленый порошок. ¹H ЯМР (400 МГц, C₆D₆): δ 16.92 (с, 1H, Ru=CH), 7.92 (с, 1H, H_{Ar}), 7.15-7.09 (м, 2H, H_{Ar}), 7.01 (с, 2H, H_{Ar}), 6.78-6.68 (м, 3H, H_{Ar}), 6.35 (д, J_{H,H} = 8.3 Гц, 1H, H_{Ar}), 6.30 (д, J_{H,H} = 2.0 Гц, 1H, H_{Ar}), 4.48 [гепт, ³J_{H,H} = 6.4 Гц, 1H, OCH(CH₃)₂], 3.94-3.71 (м, 1H, OCH₂), 2.62 (с, 3H,

CH₃), 2.60 (с, 3H, CH₃), 2.27 (с, 3H, CH₃), 2.19 (с, 3H, CH₃), 2.12 (с, 3H, CH₃), 1.59 [гепт, ³J_{H,H} = 6.4 Гц, 1H, CH₂CH(CH₃)₂], 1.45 [д, ³J_{H,H} = 6.1 Гц, 3H, OCH(CH₃)₂], 1.41 (д, J_{H,H} = 6.8 Гц, 3H, CH₂CH₂CH), 1.35 [д, ³J_{H,H} = 6.1 Гц, 3H, OCH(CH₃)₂], 0.80 [д, ³J_{H,H} = 6.6 Гц, 3H, CH₂CH(CH₃)₂], 0.74 [д, ³J_{H,H} = 6.6 Гц, 3H, CH₂CH(CH₃)₂]; ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 283.3, 180.4, 153.3, 145.5, 143.2, 140.1, 139.5, 139.4, 138.6, 138.2, 135.6, 135.3, 129.6, 129.5, 129.3, 128.6, 123.4, 123.1 (д, ¹J_{C,F} = 293 Гц, CF₃), 122.9 (д, ¹J_{C,F} = 288 Гц, CF₃), 122.1, 121.6, 113.7, 84.2 [гепт, ²J_{C,F} = 30 Гц, C(CF₃)₂], 75.5, 68.0, 38.8, 24.8, 22.8, 22.6, 21.5, 21.5, 21.1, 21.0, 20.9, 20.7, 20.2; ¹⁹F ЯМР (376 МГц, C₆D₆): δ -64.32 (CF₃), -71.75 (CF₃). Вычислено (%) для C₃₈H₄₄Cl₂F₆N₂O₂Ru: C, 53.90; H, 5.24; N, 3.31; найдено C, 54.07; H, 5.44; N, 3.13.

5.2.5 Общая методика получения соединений 9a-c.

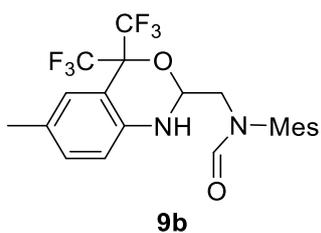
2-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-гидроксипропен-2-ил)-4,6-диметиланилин **2(2a)** (1 эквивалент) добавляли к раствору *N*-мезитил-*N*-(2-оксоэтил)формамида **8a** или *N*-(2,6-диизопропилфенил)-*N*-(2-оксоэтил) формамида **8b** (1 эквивалент) в гексане при перемешивании. После полного растворения анилина к смеси по каплям вносили 0,1 эквивалент ледяной уксусной кислоты. Реакционную смесь оставляли на ночь при перемешивании при комнатной температуре. На следующий день выпавший осадок отфильтровывали и получали соответствующие оксазины в виде белых порошков.

N-{[6,8-Диметил-4,4-бис(трифторметил)-2,4-дигидро-1*H*-бензо[*d*][1,3]оксазин-2-ил]-метил}-*N*-мезитилформамид (**9a**)



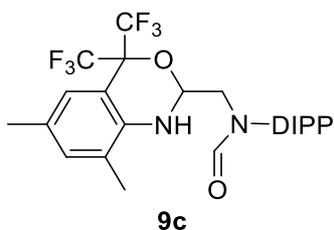
Выход: 80%. Белый порошок. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ 8.11 (с, 1H, CHO), 7.16 (с, 1H, H_{Ar}), 7.06 (с, 1H, H_{Ar}), 6.99 (с, 1H, H_{Ar}), 6.95 (с, 1H, H_{Ar}), 5.46 (уш.с, 1H, NH), 4.87 (д, J_{H,H} = 5.7 Гц, 1H, OCHN), 4.40 (дд, J_{H,H} = 14.1, 8.0 Гц, 1H, CH₂), 3.54 (дд, J_{H,H} = 14.1, 3.1 Гц, 1H, CH₂), 2.31 (с, 3H, CH₃), 2.29 (с, 3H, CH₃), 2.23 (с, 3H, CH₃), 2.21 (с, 3H, CH₃), 2.20 (с, 3H, CH₃); ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃): δ 165.8, 139.1, 139.0, 136.3, 136.3, 132.8, 130.1, 130.0, 129.9, 127.4, 124.9, 123.0 (кв, ¹J_{C,F} = 290 Гц, CF₃), 122.3 (кв, ¹J_{C,F} = 287 Гц, CF₃), 112.2, 80.6, 77.74 (гепт, ²J_{C,F} = 29 Гц), 50.1, 21.0, 21.0, 18.2, 18.2, 16.8; ¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): δ -72.17 (д, ⁴J_{F,F} = 7.6 Гц, 3F, CF₃), -75.71 (д, ⁴J_{F,F} = 7.6 Гц, 3F, CF₃). Вычислено (%) для C₂₃H₂₄F₆N₂O₂: C, 58.23; H, 5.10; N, 5.90; найдено: C, 58.31; H, 5.17; N, 5.75.

N-Мезитил-*N*-{[6-метил-4,4-бис(трифторметил)-2,4-дигидро-1*H*-бензо[*d*][1,3]оксазин-2-ил]-метил}формамид (**9b**).



Выход: 62%. Белый порошок. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ 8.09 (с, 1H, CHO), 7.29 (с, 1H, H_{Ar}), 7.15 (д, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Гц, 1H, H_{Ar}), 6.98 (с, 1H, H_{Ar}), 6.95 (с, 1H, H_{Ar}), 6.83 (д, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Гц, 1H, H_{Ar}), 5.17 (уш.с, 1H, NH), 4.91 (дд, $J_{\text{H,H}} = 7.0, 2.8$ Гц, 1H, OCHN), 4.29 (дд, $J_{\text{H,H}} = 14.2, 7.1$ Гц, 1H, CH_2), 3.59 (дд, $J_{\text{H,H}} = 14.2, 3.1$ Гц, 1H, CH_2), 2.31 (с, 6H, CH_3), 2.22 (с, 6H, CH_3); ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ 165.7, 141.0, 138.9, 136.4, 136.3, 136.2, 131.9, 130.6, 130.0, 129.8, 127.5, 122.9 (кв, $^1J_{\text{C,F}} = 290$ Гц, CF_3), 122.2 (кв, $^1J_{\text{C,F}} = 286$ Гц, CF_3), 119.4, 112.3, 80.8, 78.4-77.4, 50.33, 21.04, 21.01, 18.3, 18.2; ^{19}F ЯМР (376 МГц, C_6D_6): δ -72.30 – -72.40 (м, 3F, CF_3), -75.71 – -75.81 (м, 3F, CF_3). Вычислено (%) для $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$ (%): С, 57.39, Н, 4.82, N, 6.08, найдено С, 57.24, Н, 5.12, N, 6.15.

N-(2,6-диизопропилфенил)-*N*-{[6,8-диметил-4,4-бис(трифторметил)-2,4-дигидро-1*H*-бензо[*d*][1,3]оксазин-2-ил]метил}формамид (**9c**)



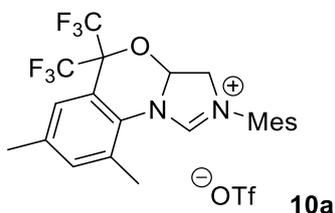
Выход: 71%. Белый порошок. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ 8.14 (с, 1H, CHO), 7.40 (т, $J_{\text{H,H}} = 7.7$ Гц, 2H, H_{Ar}), 7.26 (дд, $J_{\text{H,H}} = 7.7$ Гц, 1H, H_{Ar}), 7.21 (дд, $J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, 1H, H_{Ar}), 7.16 (с, 1H, H_{Ar}), 5.51 (д, $J_{\text{H,H}} = 6.8$ Гц, 1H, NH), 4.89-4.83 (м, 1H, NCHO), 4.64 (дд, $J_{\text{H,H}} = 13.9, 9.1$ Гц, 1H, CH_2), 3.36-3.26 (м, 2H, CH_2 , CHMe_2), 2.89 (гепт, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Гц, 1H, CHMe_2), 2.29 (с, 3H, CH_3), 2.22 (с, 3H, CH_3), 1.32 [д, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Гц, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.16 [д, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Гц, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.14 [д, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Гц, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.02 [д, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Гц, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ 165.5, 147.9, 147.3, 139.0, 135.8, 132.8, 130.4, 130.1, 127.9, 125.0, 124.9, 124.8, 112.5, 80.2, 78.5-77.3 [м, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$], 51.5, 28.7, 27.9, 25.3, 25.2, 23.64, 23.59, 21.1, 16.8; ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3): δ -72.29 (кв, $^4J_{\text{F,F}} = 8.4$ Гц, CF_3), -75.83 (кв, $^4J_{\text{F,F}} = 8.4$ Гц, CF_3). Вычислено (%) для $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$: С, 60.46; Н, 5.85; N, 5.42; найдено: С, 60.61; Н, 5.89; N, 5.20.

5.2.6 Общая методика получения трициклических имидазолиновых солей **10a-c**.

К раствору оксазина **9a-c** (1.37 ммоль) в толуоле (30 мл) последовательно добавляли по каплям при перемешивании, при комнатной температуре сначала трифторметансульфокислоту (1.37 ммоль), затем (через 15 минут) добавляли ангидрид трифторметансульфокислоты (1.37 ммоль). Реакционную смесь нагревали до 65°C и перемешивали при этой температуре в течение 1.5 часов. Далее вносили диизопропилэтиламин (4.11 ммоль), и реакционную смесь грели при 80°C еще 1.5 часа. После охлаждения до комнатной температуры растворители удаляли при пониженном

давлении, остаток растворяли в CH_2Cl_2 (30 мл), и этот раствор промывали водой (3×20 мл). Органический слой сушили MgSO_4 , фильтровали, и маточник концентрировали при пониженном давлении. Остаток растирали с петролейным эфиром до образования твердых продуктов **10a-c** бежевого цвета.

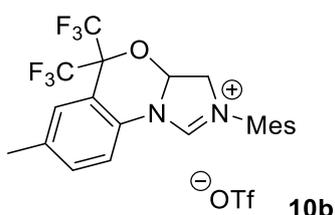
*2-Мезитил-7,9-диметил-5,5-бис(трифторметил)-3а,5-дигидро-3Н-бензо[*d*]имидазо[5,1-*b*][1,3]оксазин-2-ия трифлат (10a)*



Выход: 75%. Бежевый порошок. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ 9.04 (с, 1H, NCHN), 7.34 (с, 1H, H_{Ar}), 7.29 (с, 1H, H_{Ar}), 6.96 (с, 2H, H_{Ar}), 6.13 (д, $J_{\text{H,H}} = 6.3$ Гц, 1H, NCHO), 4.94 (дд, $J_{\text{H,H}} = 14.4$, 6.5 Гц, 1H, CH_2), 4.08 (д, $J_{\text{H,H}} = 14.4$ Гц, 1H, CH_2), 2.46 (с, 3H, CH_3), 2.40 (с, 3H, CH_3), 2.30 (с, 6H, CH_3), 2.19 (с, 3H, CH_3); ^{13}C

ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ 158.0, 141.3, 139.0, 135.3, 135.2, 134.7, 132.1, 130.1, 129.3, 128.5, 125.8, 121.9 (кв, $^1J = 288$ Гц, CCF_3), 121.3 (кв, $^1J_{\text{C,F}} = 286$ Гц, CCF_3), 120.4 (кв, $^1J_{\text{C,F}} = 320$ Гц, CCF_3), 117.5, 85.6, 78.2 [гепт, $^2J_{\text{C,F}} = 30$ Гц, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$], 57.6, 21.4, 21.1, 17.4, 16.8; ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3): δ -71.90 (кв, $^4J_{\text{F,F}} = 8.5$ Гц, 3F, CCF_3), -76.13 (кв, $^4J_{\text{F,F}} = 8.4$ Гц, 3F, CCF_3), -78.98 (с, 3F, CCF_3). Вычислено (%) для $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{F}_9\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$: С, 47.53; Н, 3.82; N, 4.62; найдено: С, 47.42; Н, 3.93; N, 4.60. Дополнительные данные по структуре этого вещества доступны в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC 1850675).

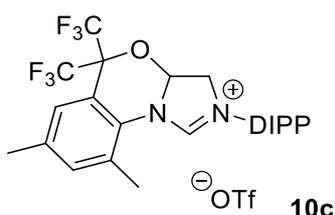
*2-Мезитил-7-метил-5,5-бис(трифторметил)-3а,5-дигидро-3Н-бензо[*d*]имидазо[5,1-*b*][1,3]оксазин-2-ия трифлат (10b)*



Выход: 82%. Бежевый порошок. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ 9.24 (с, 1H, NCHN), 7.93 (д, $J_{\text{H,H}} = 8.2$ Гц, 1H, H_{Ar}), 7.48 (с, 1H, H_{Ar}), 7.31 (д, $J_{\text{H,H}} = 7.9$ Гц, 1H, H_{Ar}), 6.97 (с, 2H, H_{Ar}), 6.23 (д, $J_{\text{H,H}} = 6.3$ Гц, 1H, NCHO), 4.98 (дд, $J_{\text{H,H}} = 14.3$, 7.3 Гц, 1H, CH_2), 4.08 (дд, $J_{\text{H,H}} = 14.2$, 2.4 Гц, 1H, CH_2), 2.43 (с, 3H, CH_3), 2.34 (с, 3H,

CH_3), 2.32 (с, 3H, CH_3), 2.18 (с, 3H, CH_3). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 157.2, 141.3, 139.4, 135.7, 134.3, 133.4, 130.3, 130.0, 129.6, 129.4, 127.9, 121.9 (кв, $^1J_{\text{C,F}} = 289$ Гц, CCF_3), 121.8, 121.3 (кв, $^1J_{\text{C,F}} = 286$ Гц, CCF_3), 120.4 (кв, $^1J_{\text{C,F}} = 289$ Гц, CCF_3), 115.8, 84.3, 79.0-77.4 [м, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$], 57.9, 21.5, 21.1, 17.4, 16.9. ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3): δ -71.82 (кв, $^4J_{\text{F,F}} = 7.6$ Гц, 3F, CCF_3), -75.98 (кв, $^4J_{\text{F,F}} = 7.2$ Гц, 3F, CCF_3), -78.75 (с, 3F, SCF_3). Вычислено (%) для $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{F}_9\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$: С, 46.63; Н, 3.57; N, 4.73; найдено: С, 46.40; Н, 3.68; N, 4.74.

2-(2,6-Диизопропилфенил)-7,9-диметил-5,5-бис(трифторметил)-3а,5-дигидро-3Н-бензо[*d*]имидазо[5,1-*b*][1,3]оксазин-2-ия трифлат (**10с**).

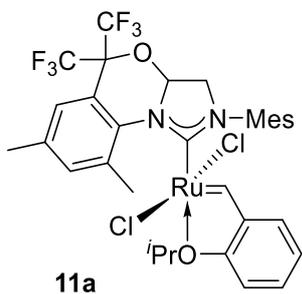


Выход: 98%. Бежевый порошок. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ 8.70 (с, 1Н, NCHN), 7.47 (т, $J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, 1Н, H_{Ar}), 7.33 (с, 1Н, H_{Ar}), 7.29-7.22 (м, 3Н, H_{Ar}), 6.12 (д, $J_{\text{H,H}} = 6.0$ Гц, 1Н, NCHO), 4.95 (дд, $J_{\text{H,H}} = 14.7, 6.4$ Гц, 1Н, CH_2), 4.08 (д, $J_{\text{H,H}} = 14.6$ Гц, 1Н, CH_2), 3.00 (гепт, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Гц, 1Н, CHMe_2), 2.79 (гепт, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Гц, 1Н, CHMe_2), 2.41 (с, 3Н, ArCH_3), 2.40 (с, 3Н, ArCH_3), 1.28 [д, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Гц, 3Н $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 1.24 [д, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Гц, 3Н, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 1.19 [д, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Гц, 3Н, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 1.10 [д, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Гц, 3Н, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$]; ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ 158.1, 146.4, 145.9, 139.1, 135.4, 132.3, 131.9, 128.8, 128.4, 125.7, 125.0, 124.9, 121.9 (кв, $^1J_{\text{C,F}} = 289$ Гц, CF_3), 121.4 (кв, $^1J_{\text{C,F}} = 286$ Гц, CF_3), 120.4 [м, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$], 117.5, 85.8, 59.8, 28.5, 28.5, 24.8, 24.2, 23.8, 23.6, 21.5, 16.6; ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3): δ -71.91 – -72.01 (м, 3F, CCF_3), -76.39 – -76.48 (м, 3F, CCF_3), -78.82 (с, 3F, CCF_3). Вычислено (%) для $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{F}_9\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (%): С, 50.00; Н, 4.51; N, 4.32; найдено: С, 50.26; Н, 4.64; N, 4.38.

5.2.7 Общая методика синтеза катализаторов Ховейды-Граббса **11а-с**

В предварительно прокаленный сосуд Шленка помещали имидазолиниевую соль **10а-с** (0.42 ммоль) и 15 мл безводного толуола. Полученную смесь трижды дегазировали, охлаждали до -5°C , и затем к смеси добавляли KHMDS (0.45 мл 1М раствора в ТГФ, 0.45 ммоль) в атмосфере аргона. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 минут после чего добавляли катализатор **HGI** (0.19 г, 0.32 ммоль). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 часа 40 минут при этом реакционная смесь меняла цвет с коричневого на зеленый. После завершения реакции растворители удаляли из реакционной смеси при пониженном давлении, а полученные продукты очищали методом колоночной хроматографии с использованием петролейного эфира/этилацетата (3:1) в качестве элюента. Были выделены комплексы типа Ховейды **11а-с** в виде зеленых порошков.

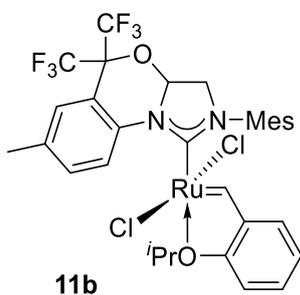
Дихлор(2-изопропоксибензилиден)[2-мезитил-7,9-диметил-5,5-бис(трифторметил)-3а,5-дигидро-3Н-бензо[*d*]имидазо[5,1-*b*][1,3]оксазин-1-илиден]рутения(II) (**11а**)



Выход: 59%. Зеленый порошок. ^1H ЯМР (500 МГц, CD_2Cl_2) δ 16.91 (с, 1Н, $\text{Ru}=\text{CH}$), 7.63 (ддд, $J_{\text{H,H}} = 8.7, 7.1, 1.8$ Гц, 1Н, H_{Ar}), 7.43 (с, 1Н, H_{Ar}), 7.41 (с, 2Н, H_{Ar}), 7.21 (с, 1Н, H_{Ar}), 7.07-6.98 (м, 3Н, H_{Ar}), 5.62 (д, $J_{\text{H,H}} = 5.6$ Гц, 1Н, NCHO), 5.19-5.11 (м, 1Н, CHMe_2), 4.50 (д, $J_{\text{H,H}} = 6.9$ Гц, 1Н, CH_2), 4.04 (д, $J_{\text{H,H}} = 13.0$ Гц, 1Н, CH_2),

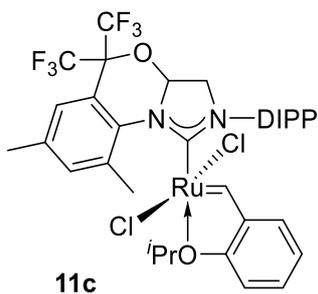
3.37 (с, 3H, ArCH₃), 2.52 (с, 3H, ArCH₃), 2.51 (с, 3H, ArCH₃), 2.44 (с, 3H, ArCH₃), 2.40 (с, 3H, ArCH₃), 1.76-1.50 [м, 6H, C(CH₃)₂]; ¹³C ЯМР (126 МГц, CD₂Cl₂) δ 296.4, 217.1, 153.1, 144.9, 140.0, 138.9, 138.0, 137.4, 137.1, 134.3, 131.2, 130.6, 129.6, 125.8, 123.4 (кв, ¹J_{C,F} = 290 Гц, CF₃), 123.1, 123.0, 122.4 (кв, ¹J_{C,F} = 287 Гц, CF₃), 119.1, 114.0, 84.9, 78.4 [гепт, ²J_{C,F} = 31 Гц, C(CF₃)₂], 76., 59.8, 22.4, 22.2, 21.6, 21.4, 19.6, 18.6; ¹⁹F ЯМР (376 МГц, CD₂Cl₂) δ -72.52 (с, 3F, CF₃), -73.74 (с, 3F, CF₃). Вычислено (%) для C₃₃H₃₄Cl₂F₆N₂O₂Ru (%): С, 51.04; Н, 4.41; N, 3.61; найдено С, 50.84; Н, 4.52; N, 3.84. Дополнительные данные по структуре этого вещества доступны в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC 1850674).

*Дихлор(2-изопропоксибензилиден)[2-мезитил-7-метил-5,5-бис(трифторметил)-3а,5-дигидро-3Н-бензо[*d*]имидазо[5,1-*b*][1,3]оксазин-1-илиден]рутения(II) (11b)*



Выход: 30%. Зеленый порошок. ¹H ЯМР (400 МГц, C₆D₆): δ 16.31 (с, 1H, Ru=CH), 9.91 (д, J_{H,H} = 7.9 Гц, 1H, H_{Ar}), 7.65 (с, 1H, H_{Ar}), 7.34 (дд, J_{H,H} = 8.0, 1.8 Гц, 1H, H_{Ar}), 7.13-7.08 (м, 1H, H_{Ar}), 6.98 (дд, J_{H,H} = 7.5, 1.6 Гц, 1H, H_{Ar}), 6.79 (с, 1H, H_{Ar}), 6.72 (с, 1H, H_{Ar}), 6.66 (т, J_{H,H} = 7.3 Гц, 1H, H_{Ar}), 6.44 (д, J_{H,H} = 8.3 Гц, 1H, H_{Ar}), 4.97 (д, J_{H,H} = 6.7 Гц, 1H, NCHO), 4.65 (гепт, ³J_{H,H} = 5.9 Гц, 1H, OCHMe₂), 3.54 (дд, J_{H,H} = 13.0, 6.9 Гц, 1H, CH₂), 3.37 (дд, J_{H,H} = 12.9, 1.7 Гц, 1H, CH₂), 2.33 (с, 3H, ArCH₃), 2.27 (с, 3H, ArCH₃), 2.17 (с, 3H, ArCH₃), 1.94 (с, 3H, ArCH₃), 1.81 [д, ³J_{H,H} = 6.0 Гц, 3H, C(CH₃)₂], 1.56 [д, ³J_{H,H} = 6.0 Гц, 3H, C(CH₃)₂]; ¹³C ЯМР (126 МГц, C₆D₆): δ 294.4, 217.8, 153.1, 144.5, 139.5, 138.8, 138.6, 137.6, 137.2, 136.7, 133.0, 130.1, 130.0, 124.1, 123.4 (кв, ¹J_{C,F} = 290 Гц, CF₃), 122.8, 122.7 (кв, ¹J_{C,F} = 286 Гц, CF₃), 122.4, 116.9, 113.4, 83.0, 78.5 [гепт, ²J_{C,F} = 30 Гц, C(CF₃)₂], 75.1, 58.9, 22.5, 22.3, 21.1, 18.2, 17.7; ¹⁹F ЯМР (376 МГц, C₆D₆): δ -71.61 (кв, ⁴J_{F,F} = 8.1 Гц, 3F, CF₃), -73.69 (кв, ⁴J_{F,F} = 8.1 Гц, 3F, CF₃). Вычислено (%) для C₃₂H₃₂Cl₂F₆N₂O₂Ru (%): С, 50.40; Н, 4.23; N, 3.67; найдено: С, 50.44; Н, 4.43; N, 3.86. Дополнительные данные по структуре этого вещества доступны в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC 1854390).

Дихлор(2-изопропоксипбензилиден)[2-(2,6)диизопропилфенил-7,9-диметил-5,5-бис(трифторметил)-3а,5-дигидро-3Н-бензо[*d*]имидазо[5,1-*b*][1,3]оксазин-1илиден]рутения(II) (**11c**)

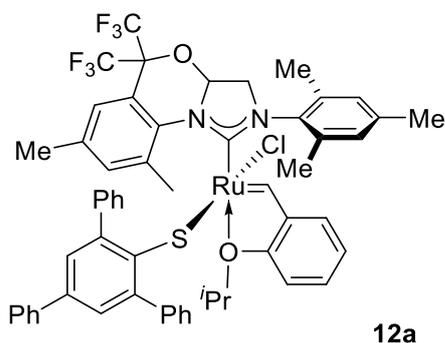


Выход: 38%. Зеленый порошок. ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6): δ 16.59 (с, 1H, Ru=CH), 7.53 (с, 1H, H_{Ar}), 7.32 (т, $J_{\text{H,H}} = 7.7$ Гц, 1H, H_{Ar}), 7.24 (дд, $J_{\text{H,H}} = 7.8, 1.7$ Гц, 1H, H_{Ar}), 7.15-7.04 (м, 3H, H_{Ar}), 6.97 (дд, $J_{\text{H,H}} = 7.5, 1.7$ Гц, 1H, H_{Ar}), 6.61 (т, $J_{\text{H,H}} = 7.4$ Гц, 1H, H_{Ar}), 6.37 (д, $J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, 1H, H_{Ar}), 5.12 (д, $J_{\text{H,H}} = 5.6$ Гц, 1H, NCHO), 4.57 (гепт, $^3J_{\text{H,H}} = 6.2$ Гц, 1H, OCHMe₂), 3.79 (дд, $J_{\text{H,H}} = 12.8, 5.6$ Гц, 1H, CH₂), 3.65-3.53 (м, 5H, ArCH₃, ArCHMe₂), 3.41 (д, $J_{\text{H,H}} = 12.9$ Гц, 1H, CH₂), 1.95 (с, 3H, ArCH₃), 1.66 [д, $^3J_{\text{H,H}} = 6.1$ Гц, 3H, C(CH₃)₂], 1.42 [д, $^3J_{\text{H,H}} = 6.1$ Гц, 3H, C(CH₃)₂], 1.33 [д, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Гц, 3H, C(CH₃)₂], 1.20 [д, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Гц, 3H, C(CH₃)₂], 1.12 [д, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Гц, 3H, C(CH₃)₂], 1.01 [д, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Гц, 3H, C(CH₃)₂]; ^{13}C ЯМР (151 МГц, C_6D_6): $\delta = 292.5, 221.1, 153.1, 149.6, 148.0, 144.3, 137.8, 137.6, 137.0, 134.4, 130.4, 130.3, 128.4, 125.7, 125.4, 125.1, 122.8, 122.4, 119.1, 113.6, 84.9, 75.3, 61.9, 28.6, 27.6, 27.1, 25.6, 24.0, 23.6, 23.3, 22.4, 21.9, 21.0$; ^{19}F ЯМР (376 МГц, C_6D_6): $\delta -71.84$ (кв, $^4J_{\text{C,F}} = 11.5$ Гц, 3F, CF₃), -72.89 (кв, $^4J_{\text{C,F}} = 11.0$ Гц, 3F, CF₃). Вычислено (%) для $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{Ru}$ (%): C, 52.81; H, 4.92; N, 3.42; найдено: C, 52.96; H, 5.01; N, 3.22.

5.2.8 Общая методика синтеза катализаторов Ховейды **12a,b**

В предварительно прокаленный сосуд Шленка помещали дихлоридные комплексы **11a,b** (0.12 ммоль) и 12 мл безводного ТГФ в атмосфере аргона, затем к раствору добавляли твердый 2,4,6-трифенилтиофенолят калия (54 мг, 0.14 ммоль). Полученную смесь трижды дегазировали и перемешивали в течение 3 часов при комнатной температуре. После завершения реакции (ТСХ-контроль) растворитель удаляли из реакционной смеси при пониженном давлении, а остаток очищали колоночной хроматографией с использованием петролейного эфира/этилацетата 6:1 в качестве элюента в атмосфере аргона. Полученные твердые вещества были перекристаллизованы из MeOH с получением арилтиокомплексов рутения **12a,b** в виде коричневых порошков.

Хлор(2-изопропоксибензилиден)[2-мезитил-7,9-диметил-5,5-бис(трифторметил)-3а,5-дигидро-3Н-бензо[*d*]имидазо[5,1-*b*][1,3]оксазин-1-илиден](2,4,6-трифенилфенилтио)-рутений(II) (**12a**)

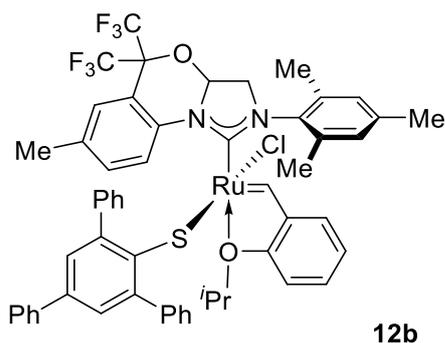


12a

Выход: 36%. Коричневый порошок. ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6): δ 14.96 (с, 1Н, Ru=CH), 8.01 (с, 2Н, H_{Ar}), 7.49-7.44 (м, 4Н, H_{Ar}), 7.37-7.28 (м, 5Н, H_{Ar}), 7.24-7.09 (м, 3Н, H_{Ar}), 7.03-6.94 (м, 3Н, H_{Ar}), 6.91-6.84 (м, 2Н, H_{Ar}), 6.76 (с, 1Н, H_{Ar}), 6.59-6.51 (м, 4Н, H_{Ar}), 6.23 (д, $J_{\text{H,H}} = 8.2$ Гц, 1Н, H_{Ar}), 4.79 (д, $^3J_{\text{H,H}} = 5.7$ Гц, 1Н, NCHO), 4.26 (гепт, $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$ Гц, 1Н, CHMe₂), 3.42 (dd, $J_{\text{H,H}} 13.0, 6.1$ Hz, 1Н,

CH₂), 2.77 (д, $J_{\text{H,H}} = 12.8$ Hz, 1Н, CH₂), 2.76 (с, 3Н, CH₃), 2.70 (с, 3Н, CH₃), 2.28 (с, 3Н, CH₃), 2.24 (с, 3Н, CH₃), 1.88 (с, 3Н, CH₃), 1.46 [д, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Гц, 3Н, C(CH₃)₂], 0.58 [д, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Гц, 3Н, C(CH₃)₂]; ^{13}C ЯМР (126 МГц, C_6D_6): $\delta = 273.0, 215.8, 154.2, 149.0, 147.5, 145.4, 145.1, 141.7, 141.1, 139.0, 138.6, 138.1, 138.0, 137.8, 136.4, 133.8, 131.9, 131.2, 130.9, 130.6, 130.4, 129.0, 128.5, 127.4, 127.1, 126.9, 125.0, 125.0, 123.7$ (кв, $^1J_{\text{C,F}} = 288$ Гц, CF₃), 123.1, 122.6 (кв, $^1J_{\text{C,F}} = 291$ Гц, CF₃), 122.2, 121.5, 121.4, 118.6, 114.6, 113.6, 113.0, 84.5, 79.2-78.1 [м, C(CF₃)₂], 75.6, 59.2, 23.7, 23.1, 21.1, 20.9, 20.5, 20.1, 18.3; ^{19}F ЯМР (376 МГц, C_6D_6): $\delta - 72.03$ (с, 3F, CF₃), -72.60 (с, 3F, CF₃). Вычислено (%) для C₅₇H₅₁ClF₆N₂O₂RuS (%): С, 63.47; Н, 4.77; N, 2.60; найдено: С, 63.63; Н, 4.91; N, 2.48.

Хлор(2-изопропоксибензилиден)[2-мезитил-7-метил-5,5-бис(трифторметил)-3а,5-дигидро-3Н-бензо[*d*]имидазо[5,1-*b*][1,3]оксазин-1-илиден](2,4,6-трифенилфенилтио)-рутений(II) (**12b**)



12b

Выход: 64%. Коричневый порошок. ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6): δ 13.65 (с, 1Н, CHAr), 8.96 (д, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Гц, 1Н, H_{Ar}), 7.65-7.60 (м, 2Н, H_{Ar}), 7.54-7.44 (с, 1Н, H_{Ar}), 7.38-7.21 (м, 4Н, H_{Ar}), 7.15-6.99 (м, 7Н, H_{Ar}), 6.98-6.86 (м, 3Н, H_{Ar}), 6.85-6.61 (м, 6Н, H_{Ar}), 6.51 (д, $J_{\text{H,H}} = 7.4$ Гц, 1Н, H_{Ar}), 6.36 (д, $J_{\text{H,H}} = 8.3$ Гц, 1Н, H_{Ar}), 4.63 (с, 1Н, NCHO), 4.40 (с, 1Н, CHMe₂), 3.29 (с, 2Н, CH₂), 2.40 (с, 3Н, CH₃),

2.28 (с, 3Н, CH₃), 2.12 (с, 3Н, CH₃), 2.09 (с, 3Н, CH₃), 1.67 [д, $^3J_{\text{H,H}} = 6.1$ Гц, 3Н, C(CH₃)₂], 0.62 [д, $^3J_{\text{H,H}} = 6.1$ Гц, 3Н, C(CH₃)₂]; ^{13}C ЯМР (101 МГц, C_6D_6): $\delta = 274.1, 215.1, 153.6, 148.9, 147.5, 145.4, 143.8, 142.2, 141.3, 141.1, 138.6, 138.1, 137.9, 137.6, 137.4, 137.1, 135.1, 131.3, 131.1, 130.8, 129.7, 129.2, 128.9, 128.8, 128.6, 127.4, 127.2, 127.2, 127.0, 126.77, 125.8, 125.3, 123.5$ (кв, $^1J_{\text{C,F}} = 291$ Гц, CF₃), 122.8, 122.7 (кв, $^1J_{\text{C,F}} = 289$ Гц, CF₃), 121.6, 115.7, 113.0, 83.8, 79.7-78.5 [м, C(CF₃)₂], 75.0, 57.7, 23.0, 22.1, 21.2, 20.3, 18.4, 18.0; ^{19}F ЯМР (376

MHz, C₆D₆): δ -71.04 (с, 3F, CF₃), -74.43 (с, 3F, CF₃). Вычислено (%) для C₅₆H₄₉ClF₆N₂O₂RuS (%): C, 63.18; H, 4.64; N, 2.63; найдено: C, 63.27; H, 4.79; N, 2.57. Дополнительные данные по структуре этого вещества доступны в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC 1866377).

5.3. Катализ

5.3.1. *Метатезис с замыканием цикла с диаллилмалонатом.*

Раствор диаллилмалоната в CD₂Cl₂ (0.11M, 0.5 мл, 0.055 ммоль) переносили в ЯМР-ампулу в атмосфере аргона. После получения спектра чистого диаллилмалоната раствор катализатора в CD₂Cl₂ (0.011M, 0.05 мл, 0.55 мкмоль, 1 моль. %) добавляли с помощью шприца в ампулу с диаллилмалонатом и регистрировали сигналы образца при 30°C на приборе Bruker AC-200. Конверсию определяли путем сравнения соотношений интегралов протонов метилена в исходном диаллилмалонате (δ 2.61 м.д.) с интегралами продукта реакции (δ 2.98 м.д.).

5.3.2. *Метатезис с замыканием цикла с аллилметаллилмалонатом.*

Раствор аллилметаллилмалоната в CD₂Cl₂ (0.11M, 0.5 мл, 0.055 ммоль) переносили в ЯМР-ампулу в атмосфере аргона. После получения спектра чистого аллилметаллилмалоната раствор катализатора в CD₂Cl₂ (0.011M, 0.05 мл, 0.55 мкмоль, 1 моль. %) добавляли с помощью шприца в ампулу с аллилметаллилмалонатом и регистрировали сигналы образца при 30°C на приборе Bruker AC-200. Конверсию аллилметаллилмалоната определяли путем сравнения соотношений интегралов протонов метилена в исходном аллилметаллилмалонате (δ 2.67 и 2.64 м.д.) с интегралами продукта реакции (δ 2.93 и 2.88 м.д.).

5.3.3. *Метатезис с замыканием цикла с диметаллилмалонатом.*

В ЯМР-ампулу в атмосфере аргона вносили раствор диметаллилмалоната в CD₂Cl₂ (0.11M, 0.5 мл, 0.055 ммоль). После получения спектра чистого диметаллилмалоната раствор катализатора в CD₂Cl₂ (0.055M, 0.05 мл, 2.75 мкмоль, 5 моль. %) добавляли с помощью шприца в ампулу с диметаллилмалонатом и регистрировали сигналы образца при 30°C на приборе Bruker AC-200. Конверсия определялась путем сравнения соотношений интегралов протонов метилена в исходном диметаллилмалонате (δ 2.71 м.д.) с интегралами продукта реакции (δ 2.89 м.д.).

5.3.4. Метатезис с замыканием цикла *N,N*-диаллилтозиламида.

В предварительно прокаленный сосуд Шленка вносили *N,N*-диаллилтозиламид (201 мг, 0.8 ммоль), затем с помощью шприца в атмосфере аргона добавляли раствор катализатора в толуоле (0.01М, 8 мл, 8 мкмоль). Реакционную смесь перемешивали при температуре 30°C. Кинетические данные были получены путем взятия проб (объемом ~0.5 мл) из реакционной смеси. Реакцию гасили добавлением этилвинилового эфира (0.5 мл). Конверсию определяли методом ЯМР ¹Н путем сравнения соотношений интегралов протонов метилена в исходном *N,N*-диаллилтозиламиде (δ 3.80 м.д., д, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$ Гц, 4Н) с интегралами продукта реакции (δ 4.11 м.д., с, 4Н).

5.4.5. Гомо-метатезис аллилбензола.

В предварительно прокаленный сосуд Шленка вносили аллилбензол (355 мг, 3.0 ммоль), затем с помощью шприца в атмосфере аргона добавляли раствор катализатора в толуоле (0.05М, 0.6 мл, 30 мкмоль). Реакционную смесь перемешивали при температуре 30°C. Кинетические данные были получены путем взятия проб (объемом ~0.5 мл) из реакционной смеси. Реакцию гасили добавлением избытка этилвинилового эфира (0.5 мл). Конверсию определяли методом ЯМР ¹Н путем сравнения соотношений интенсивностей интегралов протонов в исходном аллилбензоле с интегралами продуктов реакции (для *цис*-1,4-дифенилбутена-2 δ 3.54 м.д., д, $J_{\text{H,H}} = 5.5$ Гц, 4Н, для *транс*-1,4-дифенилбутена-2 δ 3.41 м.д., д, $J_{\text{H,H}} = 4.5$ Гц, 4Н).

6. Заключение

Разработан эффективный метод синтеза серии новых карбеновых комплексов рутения с *N,N'*-диарильными имидазол-2-илиденовыми лигандами, содержащими объемную гексафторизопропилалкокси группу в *орто*-положении одного из *N*-арильных заместителей. Ключевая стадия конструирования имидазолиевого цикла предшественников ННС-лигандов – 1,3-бис(арил)-4,5-имидазолиевых солей несимметричного строения, основана на реакции легкодоступного фторсодержащего ариламина с *N*-Mes-замещенной тетрафторборатной оксазолиниевой солью в присутствии эфирата тетрафторборной кислоты.

Каталитическая активность синтезированных комплексов была протестирована на модельных реакциях внутримолекулярного метатезиса диаллил- и аллилметаллилмалонатов. В результате установлено, что новые фосфинсодержащие комплексы с несимметричными ННС-лигандами на основе имидазола демонстрируют более высокие скорости инициации и выходы продуктов циклизации во всех изученных случаях по сравнению с эталонными катализаторами. Напротив, катализаторы типа Ховейды-Граббса, не содержащие фосфиновый лиганд, оказались существенно менее активными в исследуемых процессах.

Разработан эффективный способ получения новых конформационно жестких имидазолиниевых солей трициклического строения с двумя геминальными трифторметильными группами. Синтетическая стратегия основана на конденсации анилинов, содержащих объемную гексафторизопропоксигруппу в *орто*-положении, с *N*-арил-*N*-(2-оксоэтил)формамидом с последующей внутримолекулярной гетероциклизацией в условиях реакции Вильсмаера-Хаака.

На основе полученных трициклических солей был разработан синтез ряда новых комплексов рутения с конформационно жесткими ННС-лигандами и исследована их каталитическая активность в модельных реакциях внутри- и межмолекулярного метатезиса олефинов. Установлено, что в гомо-метатезисе аллилбензола новые комплексы демонстрируют наряду с высокой реакционной способностью значительно более высокую селективность по сравнению с катализатором Граббса-Ховейды второго поколения. В большинстве случаев побочные продукты изомеризации образуются в количествах, не превышающих 1%, что на два порядка ниже, чем при использовании коммерческого катализатора.

Разработан эффективный синтез моноиолатных комплексов рутения с конформационно жесткими ННС-лигандами. Ключевая стадия метода включает реакцию замещения атома хлора при рутении на 2,4,6-трифенилтиофенолят анион. Полученные

комплексы показали более низкую активность и селективность по сравнению с их дихлоридными предшественниками.

Исследована активность некоторых синтезированных катализаторов в метатезисной полимеризации 1,5-циклооктадиена (ЦОД) с раскрытием цикла. В результате установлено, что несмотря на практически одинаковую активность комплексов, варьирование структуры NHC-лиганда влияет на термические и кристаллические свойства полученного полибутадиена.

Перспективы дальнейшего развития данного диссертационного исследования предполагает получение более стерически затрудненных рутениевых (например, с адамантилсодержащими лигандами) комплексов для селективного внутри- и межмолекулярного метатезиса промышленно важных алкенов, разработку инновационных препаратов для медицины, а также для получения стереорегулярных полимеров с заданными свойствами.

Разработанные в диссертации методы получения NHC лигандов можно **рекомендовать** не только для получения новых *Z*-селективных рутениевых катализаторов метатезиса олефинов, но и синтезировать на их основе другие металлокомплексы для разнообразных металлкализуемых трансформаций (реакции кросс-сочетания, циклоприсоединения и др.). Высокая термическая стабильность влажно- и воздухостойкость ненасыщенных и трициклических фторсодержащих комплексов типа Ховейды-Граббса второго поколения может быть использована в реакциях метатезиса с более высокой температурой, где их симметричные аналоги обладают более низкой каталитической активностью и селективностью.

7. Список литературы

1. Sommer W. J., Weck M. Supported *N*-heterocyclic carbene complexes in catalysis. // *Coord. Chem. Rev.* – 2007. – V. 251. – P. 860–873.
2. Hopkinson M. N., Richter C., Schedler M., Glorius F. An overview of *N*-heterocyclic carbenes. // *Nature* – 2014. – V. 510. – P. 485–496.
3. Hindi K. M., Panzner M. J., Tessier C. A., Cannon C. L., Youngs W. J. The medicinal applications of imidazolium carbenometal complexes. // *Chem. Rev.* – 2009. – V. 109. – P. 3859–3884.
4. Raubenheimer H. G., Cronje S. Carbene complexes of gold: preparation, medical application and bonding. // *Chem. Soc. Rev.* – 2008. – V. 37. – P. 1998–2011.
5. Liu W., Gust R. Metal *N*-heterocyclic carbene complexes as potential antitumor metallodrugs. // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42. – P. 755–773.
6. Nieniałowski T., Szczepanik P., Małeckci P., Czajkowska-Szczykowska D., Czarnocki S., Pawłowska J., Kajetanowicz A., Karol G. Large-Scale Synthesis of a Niche Olefin Metathesis Catalyst Bearing an Unsymmetrical *N*-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligand and its Application in a Green Pharmaceutical Context. // *Chem. Eur. J.* – 2020. – V. 26. – P. 1–11.
7. Lee K. M., Lee C. K., Lin I. J. B. A facile synthesis of unusual liquid-crystalline gold (I) dicarbene compounds. // *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.* – 1997. – V. 36. – P. 1850–1852.
8. Boydston A. J., Williams K. A., Bielawski C. W. A modular approach to mainchain organometallic polymers. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 12496–12497.
9. Visbal R. & Gimeno M. C. *N*-heterocyclic carbene metal complexes: photoluminescence and applications. // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43. – P. 3551–3574.
10. Trnka T. M., Grubbs R. H. The Development of $L_2X_2= RuCHR$ Olefin Metathesis Catalysts: An Organometallic Success Story. // *Acc. Chem. Res.* – 2001. – V. 34. – P. 18–29.
11. Bourissou D., Guerret O., Gabbai F. P., Bertrand G. Stable Carbenes. // *Chem. Rev.* – 2000. – V. 100. – P. 39–92.
12. de Fremont P., Marion N., Nolan S. P. Carbenes: Synthesis, properties, and organometallic chemistry. // *Coord. Chem. Rev.* – 2009. – V. 253. – P. 862–892.
13. Wanzlick H.-W. Aspects of Nucleophilic Carbene Chemistry. // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1962. – V. 1. – P. 75–80.
14. Öfele K. J. 1,3-Dimethyl-4-imidazolinylden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer übergangsmetall-carben-komplex. // *Organomet. Chem.* – 1968. – V. 12. – P. 42–43.
15. Cardin D. J., Cetinkaya B., Lappert M. F. Transition metal-carbene complexes. // *Chem. Rev.* – 1972. – V. 72. – P. 545–574.
16. Igau A., Grützmacher H., Baceiredo A., Bertrand G. Analogous α, α' -Bis-Carbenoid Triply Bonded Species: Synthesis of a Stable λ^3 -Phosphinocarbene- λ^5 -Phosphaacetylene. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1988. – V. 110. – P. 6463–6466.
17. Arduengo A. J. III., Harlow R. L., Kline M. A stable crystalline carbene. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – V. 113. – P. 361–363.
18. Melaimi M., Soleilhavoup M., Bertrand G. Stable cyclic carbenes and related species beyond diaminocarbenes. // *Angew. Chem. Int. Edn.* – 2010. – V. 49. – P. 8810–8849.
19. Lavallo V., Canac Y., Präsang C., Donnadiou B., Bertrand G. Stable cyclic (alkyl)(amino)carbenes as rigid or flexible, bulky, electron-rich ligands for transition-metal catalysts: a quaternary carbon atom makes the difference. // *Angew. Chem. Int. Edn.* – 2005. – V. 44. – P. 5705–5709.

20. Hillier A. C., Sommer W. J., Yong B. S., Petersen J. L., Cavallo L., Nolan S. A Combined Experimental and Theoretical Study Examining the Binding of *N*-Heterocyclic Carbenes (NHC) to the Cp*RuCl (Cp* = η^5 -C₅Me₅) Moiety: Insight into Stereoelectronic Differences between Unsaturated and Saturated NHC Ligands. // *Organometallics* – 2003. – V. 22. – P. 4322–4326.
21. Gomez-Suarez A., Nelson D. J., Nolan S. P. Quantifying and understanding the steric properties of *N*-heterocyclic carbenes. // *Chem. Commun.* – 2017. – V. 53. – P. 2650–2660.
22. Clavier H., Nolan S. P. Percent buried volume for phosphine and *N*-heterocyclic carbene ligands: steric properties in organometallic chemistry. // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – P. 841–861.
23. Tolman C. A. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. // *Chem. Rev.* – 1977. – V. 77. – P. 313–348.
24. Fürstner A., Alcarazo M., Krause H., Lehmann C. W. Effective Modulation of the Donor Properties of *N*-Heterocyclic Carbene Ligands by «Through-Space» Communication within a Planar Chiral Scaffold. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – № 42. – P. 12676–12677.
25. Grubbs R. H., Wenzel A. G., O’Leary D. J., Khosravi E. *Handbook of Metathesis*, 2-nd ed. // Wiley-VCH: Weinheim, Germany. – 2015.
26. Grela K. *Olefin Metathesis Theory and Practice*. // Wiley & Sons: Hoboken, NJ. – 2014.
27. Tornatzky J., Kannenberg A., Blechert S. New catalysts with unsymmetrical *N*-heterocyclic carbene ligands. // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41. – P. 8215–8225.
28. Hamad F. B., Sun T., Xiao S., Verpoort F. Olefin metathesis ruthenium catalysts bearing unsymmetrical heterocyclic carbenes. // *Coord. Chem. Rev.* – 2013. – V. 257. – P. 2274–2292.
29. Herbert M. B., Grubbs R. H. *Z*-Selective Cross Metathesis with Ruthenium Catalysts: Synthetic Applications and Mechanistic Implications. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2015. – V. 54. – P. 5018–5024.
30. Montgomery T. P., Johns A. M., Grubbs R. H. Recent Advancements in Stereoselective Olefin Metathesis Using Ruthenium Catalysts. // *Catalysts* – 2017. – V. 7. – P. 87–125.
31. Ogba O. M., Warner N. C., O’Leary D. J., Grubbs R. H. Recent advances in ruthenium-based olefin metathesis. // *Chem. Soc. Rev.* – 2018. – V. 47. – P. 4510–4544.
32. Vehlow K., Gessler S., Blechert S. Deactivation of Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts through Intramolecular Carbene–Arene Bond Formation. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – P. 8082–8085.
33. Vougioukalakis C. G., Grubbs R. H. Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts Bearing an *N*-Fluorophenyl-*N*-Mesityl-Substituted Unsymmetrical *N*-Heterocyclic Carbene. // *Organometallics* – 2007. – V. 26. – P. 2469–2472.
34. Vougioukalakis G. C., Grubbs R. H. Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with Unsymmetrical *N*-Heterocyclic Carbene Ligands: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity. // *Chem. Eur. J.* – 2008. – V. 14. – P. 7545–7556.
35. Ritter T., Day M. W., Grubbs R. H. Rate Acceleration in Olefin Metathesis through a Fluorine–Ruthenium Interaction. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 11768–11769.
36. Masoud S. M., Mailyan A. K., Dorcet V., Roisnel T., Dixneuf P. H., Bruneau C., Osipov S. N. Metathesis Catalysts with Fluorinated Unsymmetrical NHC Ligands. // *Organometallics* – 2015. – V. 34. – P. 2305–2313.
37. Karras M., Dąbrowski M., Pohl R., Rybáček J., Vacek J., Bednárová L., Grela K., Starý I., Stará I. G., Schmidt B. Helicenes as chirality inducing groups in transition metal catalysis:

- the first helically chiral olefin metathesis catalyst. // *Chem. Eur. J.* – 2018. – V. 24. – P. 10994–10998.
38. Ablialimov O., Kędziorek M., Torborg C., Malińska M., Woźniak K., Grela K. New Ruthenium(II) Indenylidene Complexes Bearing Unsymmetrical *N*-Heterocyclic Carbenes. // *Organometallics* – 2012. – V. 31. – P. 7316–7319.
 39. Ablialimov O., Kędziorek M., Malińska M., Woźniak K., Grela K. Synthesis, Structure, and Catalytic Activity of New Ruthenium(II) Indenylidene Complexes Bearing Unsymmetrical *N*-Heterocyclic Carbenes. // *Organometallics* – 2014. – V. 33. – P. 2160–2171.
 40. Malinowska M., Kozłowska M., Hryniewicka A., Witkowski S., Morzycki J. W. New indenylidene-type metathesis catalysts bearing unsymmetrical *N*-heterocyclic ligands with mesityl and nitrobenzyl substituents. // *Monatsh. Chem.* – 2016. – V. 147. – P. 1091–1100.
 41. Małecki P., Gajda K., Ablialimov O., Malińska M., Gajda R., Woźniak K., Kajetanowicz A., Grela K. Hoveyda–Grubbs-Type Precatalysts with Unsymmetrical *N*-Heterocyclic Carbenes as Effective Catalysts in Olefin Metathesis. *Organometallics* – 2017. – V. 36. – P. 2153–2166.
 42. Małecki P., Gajda K., Gajda R., Woźniak K., Trzaskowski B., Kajetanowicz A., Grela K. Specialized Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts Bearing Bulky Unsymmetrical NHC Ligands: Computations, Synthesis, and Application. // *ACS Catal.* – 2019. – V. 9. – №1. – P. 587–598.
 43. Dąbrowski M., Wyrębek P., Trzybiński D., Woźniak K., Grela K. In a Quest for Selectivity Paired with Activity: A Ruthenium Olefin Metathesis Catalyst Bearing an Unsymmetrical Phenanthrene-Based *N*-Heterocyclic Carbene. // *Chem. Eur. J.* – 2020. – V. 26. – P. 3782–3794.
 44. Chung C. K., Grubbs R. H. Olefin Metathesis Catalyst: Stabilization Effect of Backbone Substitutions of *N*-Heterocyclic Carbene. *Org. Lett.* – 2008. – V. 10. – P. 2693–2696.
 45. Paczal A., Bényei A. C., Kotschy A. Modular Synthesis of Heterocyclic Carbene Precursors. *J. Org. Chem.* – 2006. – V. 71. – P. 5969–5979.
 46. Van Veldhuizen J. J., Garber S. B., Kingsbury J. S., Hoveyda A. H. A Recyclable Chiral Ru Catalyst for Enantioselective Olefin Metathesis. Efficient Catalytic Asymmetric Ring-Opening/Cross Metathesis in Air. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 4954–4955.
 47. Van Veldhuizen J. J., Campbell J. E., Giudici R. E., Hoveyda A. H. A Readily Available Chiral Ag-Based *N*-Heterocyclic Carbene Complex for Use in Efficient and Highly Enantioselective Ru-Catalyzed Olefin Metathesis and Cu-Catalyzed Allylic Alkylation Reactions. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 6877–6882.
 48. Leuthäuser S., Schmidts V., Thiele C. M., Plenio H. π -Face Donor Properties of *N*-Heterocyclic Carbenes in Grubbs II Complexes. // *Chem. Eur. J.* – 2008. – V. 14. – P. 5465–5481.
 49. Tiede S., Berger A., Schlesiger D., Rost D., Lühl A., Blechert S. Highly Active Chiral Ruthenium-Based Metathesis Catalysts through a Monosubstitution in the *N*-Heterocyclic Carbene. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – V. 49. – P. 3972–3975.
 50. Kannenberg A., Rost D., Eibauer S., Tiede S., Blechert S. A Novel Ligand for the Enantioselective Ruthenium-Catalyzed Olefin Metathesis. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2011. – V. 50. – P. 3299–3302.
 51. Wang T-W., Huang P-R., Chow J. L., Kaminsky W., Golder M. R. A Cyclic Ruthenium Benzylidene Initiator Platform Enhances Reactivity for Ring-Expansion Metathesis Polymerization. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2021. – V. 143. – P. 7314–7319.

52. Dinger M. B., Nieczypor P., Mol J. C. Adamantyl-Substituted *N*-Heterocyclic Carbene Ligands in Second-Generation Grubbs-Type Metathesis Catalysts. *Organometallics* – 2003. – V. 22. – P. 5291–5296.
53. Endo K., Grubbs R. H. Chelated Ruthenium Catalysts for *Z*-Selective Olefin Metathesis. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – P. 8525–8527.
54. Dumas A., Tarrieu R., Vives T., Roisnel T., Dorcet V., Basle O., Mauduit M. Versatile and Highly *Z*-Selective Olefin Metathesis Ruthenium Catalyst Based on a Readily Accessible *N*-Heterocyclic Carbene. // *ACS Catal.* – 2018. – V. 8. – № 4. – P. 3257–3262.
55. Vehlow K., Maechling S., Blechert S. Ruthenium Metathesis Catalysts with Saturated Unsymmetrical *N*-Heterocyclic Carbene Ligands. *Organometallics* – 2006. – V. 25. – P. 25–28.
56. Ledoux N., Allaert B., Pattyn S., Mierde H. V., Vercaemst C., Verpoort F. *N,N'*-Dialkyl- and *N*-Alkyl-*N*-mesityl-Substituted *N*-Heterocyclic Carbenes as Ligands in Grubbs Catalysts. // *Chem. Eur. J.* – 2006. – V. 12. – P. 4654–4661.
57. Ledoux N., Allaert B., Linden A., Van Der Voort P., Verpoort F. Bis-coordination of *N*-(Alkyl)-*N'*-(2,6-diisopropylphenyl) Heterocyclic Carbenes to Grubbs Catalysts. // *Organometallics* – 2007. – V. 26. – P. 1052–1056.
58. Ledoux N., Linden A., Allaert B., Vander Mierde H., Verpoort F. Comparative Investigation of Hoveyda–Grubbs Catalysts bearing Modified *N*-Heterocyclic Carbene Ligands. // *Adv. Synth. Catal.* – 2007. – V. 349. – P. 1692–1700.
59. Yu B., Hamad F. B., Sels B., Van Hecke K., Verpoort F. Ruthenium indenylidene complexes bearing *N*-alkyl/*N*-mesityl-substituted *N*-heterocyclic carbene ligands. // *Dalton Trans.* – 2015. – V. 44. – P. 11835–11842.
60. Vehlow K., Wang D., Buchmeiser M. R., Blechert S. Alternating Copolymerizations Using a Grubbs-Type Initiator with an Unsymmetrical, Chiral *N*-Heterocyclic Carbene Ligand. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 2615–2618.
61. Lichtenheldt M., Wang D., Vehlow K., Reinhardt I., Kühnel C., Decker U., Blechert S., Buchmeiser M. R. Alternating Ring-Opening Metathesis Copolymerization by Grubbs-Type Initiators with Unsymmetrical *N*-Heterocyclic Carbenes. // *Chem. Eur. J.* – 2009. – V. 15. – P. 9451–9457.
62. Vasiuta R., Stockert A., Plenio H. Alternating ring-opening metathesis polymerization by Grubbs-type catalysts with *N*-pentiptycenylium, *N*-alkyl-NHC ligands. // *Chem. Commun.* – 2018. – V. 54. – P. 1706–1709.
63. Kavitate S., Samantaray M. K., Dehn R., Deuerlein S., Limbach M., Schachner J. A., Jeanneau E., Copéret C., Thieuleux C. Unsymmetrical Ru-NHC catalysts: a key for the selective tandem Ring Opening–Ring Closing alkene Metathesis (RO–RCM) of cyclooctene. // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40. – P. 12443–12446.
64. Thomas R. M., Grubbs R. H. Mechanistic Studies of Enantioselective *N*-aryl, *N*-alkyl NHC Ruthenium Metathesis Catalysts in Asymmetric Ring-Opening Cross-Metathesis. // *Chem. N. Z.* – 2011. – V. 75. – P. 65–71.
65. Thomas R. M., Keitz B. K., Champagne T. M., Grubbs R. H. Highly Selective Ruthenium Metathesis Catalysts for Ethenolysis. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – P. 7490–7496.
66. Thomas R. M., Fedorov A., Keitz B. K., Grubbs R. H. Thermally Stable, Latent Olefin Metathesis Catalysts. // *Organometallics* – 2011. – V. 30. – P. 6713–6717.

67. Rouen M., Borré E., Falivene L., Toupet L., Berthod M., Cavallo L., Olivier-Bourbigou H., Mauduit M. Cycloalkyl-based unsymmetrical unsaturated (U₂)-NHC ligands: flexibility and dissymmetry in ruthenium-catalysed olefin metathesis. // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43. – P. 7044–7049.
68. Fürstner A., Ackermann L., Gabor B., Goddard R., Lehmann C. W., Mynott R., Stelzer F., Thiel O. R. Comparative Investigation of Ruthenium-Based Metathesis Catalysts Bearing *N*-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligands. // *Chem. Eur. J.* – 2001. – V. 7. – P. 3236–3253.
69. Prühs S., Lehmann C. W., Fürstner A. Preparation, Reactivity, and Structural Peculiarities of Hydroxyalkyl-Functionalized “Second-Generation” Ruthenium Carbene Complexes. // *Organometallics* – 2004. – V. 23. – P. 280–287.
70. Keitz B. K., Grubbs R. H. Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts Bearing Carbohydrate-Based *N*-Heterocyclic Carbenes. // *Organometallics* – 2010. – V. 29. – P. 403–408.
71. Jong H., Patrick B. O., Fryzuk M. D. Coordination Chemistry of a Hemilabile Amino-Tethered *N*-Heterocyclic Carbene with Ruthenium (II). // *Organometallics* – 2011. – V. 30. – P. 2333–2341.
72. Smoleń M., Kośnik W., Loska R., Gajda, R., Malińska M., Woźniak K., Grela K. Synthesis and catalytic activity of ruthenium indenylidene complexes bearing unsymmetrical NHC containing a heteroaromatic moiety. // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6. – P. 77013–77019.
73. Grudzień K., Trzaskowski B., Smoleń M., Gajda R., Woźniak K., Grela K. Hoveyda-Grubbs catalyst analogues bearing the derivatives of *N*-phenylpyrrol in the carbene ligand – structure, stability, activity and unique ruthenium–phenyl interactions. // *Dalton Trans.* – 2017. – V. 46. – P. 11790–11799.
74. Fürstner A., Alcarazo M., Cesar V., Lehmann C. W. Convenient, scalable and flexible method for the preparation of imidazolium salts with previously inaccessible substitution patterns. // *Chem. Commun.* – 2006. – P. 2176–2178.
75. Herbert M. B., Suslick B. A., Liu P., Zou L., Dornan P. K., Houk K. N. and Grubbs R. H. Cyclometalated *Z*-Selective Ruthenium Metathesis Catalysts with Modified *N*-Chelating Groups. // *Organometallics* – 2015. – V. 34. – P. 2858–2869.
76. Masoud S. M., Topchiy M. A., Peregudov A. S., Roisnel T., Dixneuf P. H., Bruneau C. and Osipov S. N. Synthesis of metathesis catalysts with fluorinated unsymmetrical *N,N'*-diaryl imidazoline-based NHC ligands. // *J. Fluorine Chem.* – 2017. – V. 200. – P. 66–76.
77. Masoud S. M., Mailyan A. K., Peregudov A. S., Bruneau C. and Osipov S. N. New fluorinated catalysts for olefin metathesis. // *Mendeleev Commun.* – 2016. – V. 26. – P. 474–476.
78. Masoud S. M., Akmalov T. R., Artyushin O. I., Bruneau C. and Osipov S. N. Novel olefin metathesis catalysts with fluorinated *N*-alkyl-*N'*-arylimidazolin-2-ylidene ligands. // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* – 2017. – V. 66. – P. 1601–1606.
79. Topchiy M. A., Zotova M. A., Masoud S. M., Mailyan A. K., Ananyev I. V., Nefedov S. E., Asachenko A. F. and Osipov S. N. Fluorinated Unsymmetrical *N,N'*-Diaryl Imidazolium Salts–New Functionalized NHC-Ligand Precursors. // *Chem. Eur. J.* – 2017. – V. 23. – P. 6663–6674.
80. Schwab P., France M. B., Ziller J. W. and Grubbs R. H. A Series of Well-Defined Metathesis Catalysts–Synthesis of [RuCl₂(=CHR')(PR₃)₂] and Its Reactions. // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1995. – V. 34. – P. 2039–2041.
81. Kingsbury J. S., Harrity J. P. A., Gray B. L. and Hoveyda A. H. A Recyclable Ru-Based Metathesis Catalyst. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121. – P. 791–799.

82. Scholl M., Trnka T. M., Morgan J. P. and Grubbs R. H. Increased ring closing metathesis activity of ruthenium-based olefin metathesis catalysts coordinated with imidazolin-2-ylidene ligands. // *Tetrahedron Lett.* – 1999. – V. 40. – P. 2247–2250.
83. Tsimmerman M., Mallik D., Matsuo T., Otani T., Tamao K., Organ M. G. Sterically demanding imidazolium salts through the activation and cyclization of formamides. // *Chem. Commun.* – 2012. – V. 48. – P. 10352–10354.
84. Garber S. B., Kingsbury J. S., Gray B. L., Hoveyda A. H. Efficient and Recyclable Monomeric and Dendritic Ru-Based Metathesis Catalysts. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – P. 8168–8179.
85. Lozano Vila A. M., Monsaert S., Drozdak R., Wolowiec S., Verpoort F. New Indenylidene-Schiff Base-Ruthenium Complexes for Cross-Metathesis and Ring-Closing Metathesis. // *Adv. Synth. Catal.* – 2009. – V. 351. – P. 2689–2701.
86. Shao M., Zheng L., Qiao W., Wang J., Wang J. A Unique Ruthenium Carbyne Complex: A Highly Thermo-endurable Catalyst for Olefin Metathesis. // *Adv. Synth. Catal.* – 2012. – V. 354. – P. 2743–2750.
87. Engel J., Smit W., Foscatto M., Occhipinti G., Törnroos K. W., Jensen V. R. Loss and Reformation of Ruthenium Alkylidene: Connecting Olefin Metathesis, Catalyst Deactivation, Regeneration, and Isomerization. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139. – P. 16609–16619.
88. Falivene L., Credendino R., Poater A., Petta A., Serra L., Oliva R., Scarano V., Cavallo L. SambVca 2. A Web Tool for Analyzing Catalytic Pockets with Topographic Steric Maps. // *Organometallics* – 2016. – V. 35. – P. 2286–2293.
89. Barbasiewicz M., Bieniek M., Michrowska A., Szadkowska A., Makal A., Woźniak K., Grela K. Probing of the Ligand Anatomy: Effects of the Chelating Alkoxy Ligand Modifications on the Structure and Catalytic Activity of Ruthenium Carbene Complexes. // *Adv. Synth. Catal.* – 2007. – V. 349. – P. 193–203.
90. Occhipinti G., Hansen F. R., Törnroos K. W. and Jensen V. R. Simple and Highly Z-Selective Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalyst. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – P. 3331–3334.
91. Occhipinti G., Koudriavtsev V., Törnroos K. W. and Jensen V. R. Theory-assisted development of a robust and Z-selective olefin metathesis catalyst. // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43. – P. 11106–11117.
92. Smit W., Koudriavtsev V., Occhipinti G., Törnroos K. W. and Jensen V. R. Phosphine-Based Z-Selective Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts. // *Organometallics* – 2016. – V. 35. – P. 1825–1837.
93. Bieniek M., Bujok R., Cabaj M., Lugan N., Lavigne G., Arlt D. and Grela K. Advanced Fine-Tuning of Grubbs/Hoveyda Olefin Metathesis Catalysts: A Further Step toward an Optimum Balance between Antinomic Properties. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 13652–13653.
94. Gułajski Ł., Michrowska A., Bujok R., Grela K. New tunable catalysts for olefin metathesis: Controlling the initiation through electronic factors. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2006. – V. 254. – P. 118–123.
95. Michrowska A., Bujok R., Harutyunyan S., Sashuk V., Dolgonos G. and Grela K. Nitro-Substituted Hoveyda–Grubbs Ruthenium Carbenes: Enhancement of Catalyst Activity through Electronic Activation. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – P. 9318–9325.

96. Gringolts M. L., Denisova Yu. I., Shandryuk G. A., Krentsel L. B., Litmanovich A. D., Finkelshtein E. Sh. and Kudryavtsev Y. V. Synthesis of norbornene–cyclooctene copolymers by the cross-metathesis of polynorbornene with polyoctenamer. // RSC Adv. – 2015. – V. 5. – P. 316–319.
97. Denisova Yu. I., Gringolts M. L., Krentsel' L. B., Shandryuk G. A., Litmanovich A. D., Finkelshtein E. Sh. and Kudryavtsev Y. V. Regulation of the degree of blockiness of the norbornene–cyclooctene copolymer synthesized via the cross-metathesis reaction. // Polym. Sci., Ser. B – 2016. – V. 58. – P. 292–297.
98. Denisova Yu. I., Gringolts M. L., Peregudov A. S., Krentsel L. B., Litmanovich E. A., Litmanovich A. D., Finkelshtein E. Sh. and Kudryavtsev Y. V. Cross-metathesis of polynorbornene with polyoctenamer: a kinetic study. // Beilstein J. Org. Chem. – 2015. – V. 11. – P. 1796–1808.
99. Denisova Y. I., Gringolts M. L., Roenko A. V., Shandryuk G. A., Finkelshtein E. Sh. and Mendeleev Commun. Y. V. New multiblock copolymers of norbornene and 5-hydroxycyclooctene. // Mendeleev Commun. – 2017. – V. 27. – P. 416-418.
100. Ivin K. J., Mol J. C. Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization. // Academic Press. – 1997.
101. Ivin K. J., Lapienis G., Rooney J. J. Ring-opening copolymerization of cycloalkenes investigated by ^{13}C NMR spectroscopy. // Makromol. Chem.– 1982. – V. 183. – P. 9-28.

8. Список научных публикаций

Статьи в журналах:

1. **Akmalov T. R.**, Masoud S. M., Petropavlovskikh D. A., Zotova M. A., Nefedov S. E., Osipov S. N. New olefin metathesis catalysts with fluorinated unsymmetrical imidazole-based ligands. // *Mendeleev Commun.* – 2018. – Vol. 28. – P. 609–611.
2. S. M. Masoud, **Akmalov T. R.**, Palagin K. A., Dolgushin F. M., Nefedov S. E., Osipov S. N. Ruthenium-Alkylidene Complexes with Sterically Rigid Fluorinated NHC Ligands. // *Eur. J. Org. Chem.* – 2018. – P. 5988-5996.
3. **Akmalov T. R.**, Masoud S. M., Vorobyeva D. V., Dolgushin F. M., Nefedov S. E., Osipov S. N. Monothiolate ruthenium alkylidene complexes with tricyclic fluorinated *N*-heterocyclic carbene ligands. // *Mendeleev Commun.* – 2019. – Vol. 29. – P. 38–40.
4. Morontsev A. A., Gringolts M. L., Filatova M. P., Peregudov A. S., **Akmalov T. R.**, Masoud S. M., Osipov S. N., Denisova Yu. I., Kudryavtsev Y.V. Ruthenium–Carbene Complexes in the Synthesis of Polybutadiene and Its Cross-Metathesis with Polynorbornene // *Polymer Science, Series C* – 2019. – Vol. 61. – №1. – P. 65–75.

Тезисы докладов:

1. **Akmalov T. R.**, Osipov S. N., Masoud S. M. Olefin metathesis catalysts with fluorinated tricyclic NHC-ligands // 27-th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry 4th Conference-School for Young Researchers «Physicochemical Methods in Coordination Chemistry», N. Novgorod, Russia, October 2-6, 2017, P6.
2. **Акмалов Т. Р.**, Осипов С. Н., Петропавловских Д. А., Масоуд С. М. Новые катализаторы метатезиса олефинов с несимметричными фторсодержащими имидазолилиденовыми лигандами // V Всероссийская конференция с международным участием по органической химии, Владикавказ, Россия, 10-14 сентября 2018, стр. 248.