

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

На правах рукописи

Андреев Максим Владимирович

**СЕМИЧЛЕННЫЕ ЦИРКОНАЦИКЛОКУМУЛЕНОВЫЕ
КОМПЛЕКСЫ ЦИРКОНОЦЕНА. ПРОТОЛИЗ И РЕАКЦИИ С
НЕНАСЫЩЕННЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель
в.н.с., д.х.н. В.В. Бурлаков

Москва – 2020

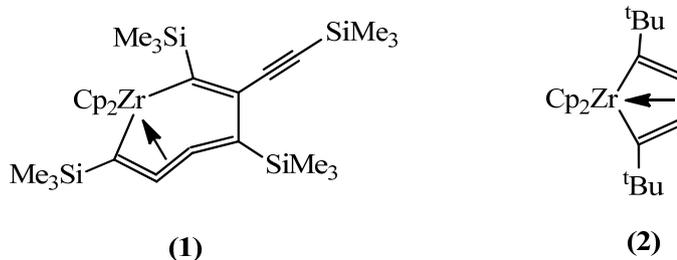
ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. СЕМИЧЛЕННЫЕ МЕТАЛЛАЦИКЛОКУМУЛЕНЫ. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)	7
1.1. Методы синтеза семичленных металациклокумуленовых комплексов	8
1.1.1. Синтез семичленных цирконациклокумуленовых комплексов взаимодействием реактива Негиши с сопряженными диацетиленами	8
1.1.2. Синтез семичленных цирконациклокумуленовых комплексов взаимодействием ацетиленовых комплексов цирконоцена с диацетиленами	12
1.1.3. Синтез семичленных цирконациклокумуленовых комплексов взаимодействием пятичленного цирконациклокумулена $Cp_2Zr(\eta^4-tBuC_4tBu)$ с моноацетиленами и сопряженными диацетиленами	14
1.1.4. Синтез семичленных металациклокумуленовых комплексов тория и урана взаимодействием соответствующих пятичленных металациклокумуленов $Cp^*_2M(\eta^4-RC_4R)$ с фенилтиоизоцианатом	16
1.2. Строение семичленных металациклокумуленов	17
1.3. Реакционная способность	20
1.3.1. Термическая изомеризация семичленного цирконациклокумулена 1	20
1.3.2. Реакции семичленного цирконациклокумулена 1 с ацетиленами	21
1.3.3. Взаимодействие семичленного цирконациклокумуленового комплекса 1 с фенилацетонитрилом	25
1.3.4. Взаимодействие семичленного цирконациклокумуленового комплекса 1 с S_2Cl_2	26
ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	27
2.1. Протолиз семичленных цирконациклокумуленов	27
2.2. Реакции семичленных цирконациклокумуленовых комплексов с карбонильными соединениями	39
2.3. Реакция цирконациклокумуленового комплекса Бухвальда с <i>N</i> -бензилиденанилином	55
2.4. Реакции семичленных цирконациклокумуленов с нитрилами	62

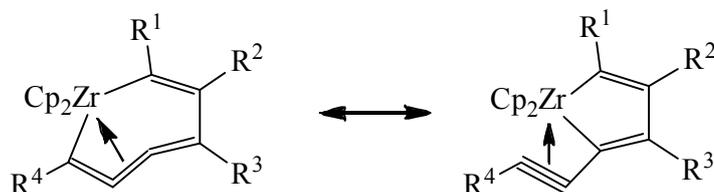
2.5. Полимеризации ϵ -капролактона с раскрытием цикла под действием семичленных цирконациклокумуленовых комплексов	71
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	75
3.1. Методика работы в инертной атмосфере	75
3.2. Исходные реагенты и растворители	75
3.3. Физико-химические методы	78
3.4. Реакции семичленных цирконациклокумуленовых комплексов с HCl	78
3.5. Реакции семичленных цирконациклокумуленовых комплексов с карбонильными соединениями	81
3.6. Реакция семичленного цирконациклокумуленового комплекса $\text{Cp}_2\text{Zr}[\eta^4\text{-Me}_3\text{SiC}_4(\text{SiMe}_3)\text{-C}(\text{C}_2\text{SiMe}_3)=\text{CSiMe}_3]$ (1) с N-бензилиденанилином	85
3.7. Реакции семичленных цирконациклокумуленовых комплексов с нитрилами	87
3.8. Полимеризации ϵ -капролактона с раскрытием цикла под действием семичленных цирконациклокумуленовых комплексов	89
ВЫВОДЫ	90
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	91

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В последние десятилетия всё возрастающее внимание исследователей разных стран привлекает химия напряженных металациклических систем, содержащих в цикле ацетиленовую связь либо кумулированные связи C=C. Большой интерес к подобным металациклам обусловлен их удивительно высокой стабильностью по сравнению с соответствующими чисто органическими аналогами. Первый напряженный металацикл такого типа, синтезированный в 1993 г. Бухвальдом с сотр. [1], представлял собой цирконациклокумуленовый комплекс цирконоцена (1), содержащий [3]кумуленовую группировку в цикле и оказавшийся вполне устойчивым соединением при комнатной температуре в отличие от крайне нестабильного циклогепта-1,2,3-триена. Вскоре был получен еще более напряженный, но весьма устойчивый пятичленный цирконацикло[3]кумулен (2).



В дальнейшем были синтезированы многочисленные аналоги соединений 1 и 2 и, кроме того, разнообразные металациклоаллены и металациклоалкины. В работах нашей лаборатории было также показано, что аномально высокая термическая стабильность вышеуказанных семичленных цирконациклокумуленов обусловлена значительным вкладом в их электронное строение цирконациклопентадиеновой резонансной формы, содержащей в α -положении координированную с цирконием тройную C \equiv C-связь.



Следует, однако, отметить, что, несмотря на успехи, достигнутые в последние годы в области синтеза и исследования строения семичленных металациклокумуленов, данные о химических свойствах этих необычных соединений до недавнего времени оставались крайне ограниченными.

Целью настоящей работы является подробное исследование реакционной способности семичленных цирконациклокумуленовых комплексов цирконоцена и выяснение возможности их применения в катализе.

Научная новизна и практическая значимость. При изучении реакций протолиза семичленных цирконациклокумуленовых комплексов продемонстрирована применимость вышеуказанного резонансного описания электронного строения таких комплексов для анализа их реакционной способности. Впервые исследовано взаимодействие семичленных цирконациклокумуленов с диарилкетонами и α -дикарбонильными соединениями (бензил, аценафтенхинон) и показано, что в то время как с диарилкетонами исходные цирконациклы реагируют в своей кумуленовой резонансной форме, в реакциях с дикарбонильными соединениями вовлекается их цирконациклопентадиеновая резонансная форма. Особенно интересна реакция семичленного цирконациклокумулена **1** с аценафтенхиноном, приводящая при 80°C к образованию десятичленного тетраоксицирконацикла, относящегося к классу металакраунов, и октазамещенного циклооктатетраена $[(Me_3Si)C=C(C\equiv CSiMe_3)]_4$. Показано, что промежуточным при образовании циклооктатетраена является соответствующий циклобутадиеп $[(Me_3Si)C=C(C\equiv CSiMe_3)]_2$, который удалось ввести в реакцию Дильса-Альдера с циклопентадиеном. На примере реакции цирконациклокумулена **1** с *N*-бензилиденанилином продемонстрирована способность таких цирконациклов реагировать с соединениями, содержащими двойную C=N-связь. Найдены интересные реакции семичленных цирконациклокумуленов с ацетонитрилом, приводящие при 100°C к образованию цирконаазабициклов и трициклов в зависимости от соотношения реагентов и времени реакции. Обнаружено, что бензонитрил, в отличие от ацетонитрила, реагирует в сходных условиях с цирконациклокумуленом **1** с образованием тетразамещенного пиримидина, который можно рассматривать как продукт социклизации двух молекул PhCN с диацетиленом $Me_3SiC\equiv C-C\equiv CSiMe_3$. При этом в присутствии избытка бензонитрила и диацетилена процесс социклизации становится каталитическим. Установлено, что семичленные цирконациклокумулены способны катализировать полимеризацию ϵ -капролактона с раскрытием цикла. Результаты проведенного исследования создают научную основу для дальнейшего развития химии напряженных металациклов и их успешного применения в синтезе и катализе.

Апробация работы. Отдельные разделы диссертации были представлены на кластере конференций «Оргхим-2016» (Репино, Россия, 2016), Международной металлоорганической конференции «ICOMC 2018» (Флоренция, Италия, 2018) и Всероссийской конференции с международным участием «Химия элементоорганических соединений и полимеров 2019», посвященной 65-летию ИНЭОС РАН и 120-летию академика А.Н. Несмеянова. Москва, ИНЭОС РАН.

Публикации. По результатам работы опубликованы 4 статьи в отечественных и международных журналах, рекомендованных ВАК, и 5 тезисов докладов.

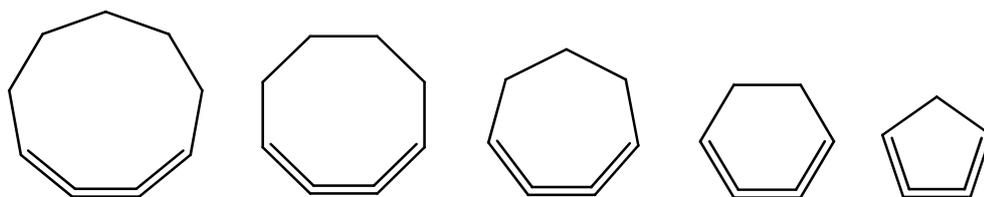
Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы. В первой главе (литературный обзор) рассмотрены имеющиеся в литературе данные по синтезу, строению и реакционной способности семичленных металлацикло[3]кумуленовых комплексов. Во второй главе приведены и обсуждаются данные, полученные нами при исследовании протолиза семичленных цирконациклокумуленов, их реакций с различными карбонильными соединениями, *N*-бензилиденанилином и нитрилами, а также результаты их испытаний в катализе полимеризации ϵ -капролактона с раскрытием цикла. В третьей главе (экспериментальная часть) подробно описаны методики проведения экспериментов. Работа изложена на 95 стр., включая 17 рисунков и 2 таблицы. Список цитируемой литературы включает 42 наименования.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательских работ в ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН в лаборатории металлокомплексной активации малых молекул (зав. лаб. проф. В.Б. Шур) в период с 2013 по 2020 гг. при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, а также программ ОХНМ РАН и Президиума РАН. Автор выражает глубокую признательность заведующему лабораторией проф. В.Б. Шуру и своему научному руководителю д.х.н. В.В. Бурлакову за неоценимую помощь и поддержку при выполнении работы. Автор выражает искреннюю благодарность к.х.н. М.Х. Миначевой, к.х.н. В.С. Богданову за помощь в выполнении работы, д.х.н. Ф.М. Долгушину и к.х.н. А.Ф. Смольякову за проведение рентгеноструктурных исследований, к.х.н. Т.В. Стрелковой за снятие и обсуждение спектров ЯМР, проф. Л.А. Лейтес и к.х.н. Р.Р. Айсину за снятие и обсуждение ИК-спектров и спектров КР, к.х.н. А.Г. Буяновской и И.Г. Бараковской за выполнение элементных анализов.

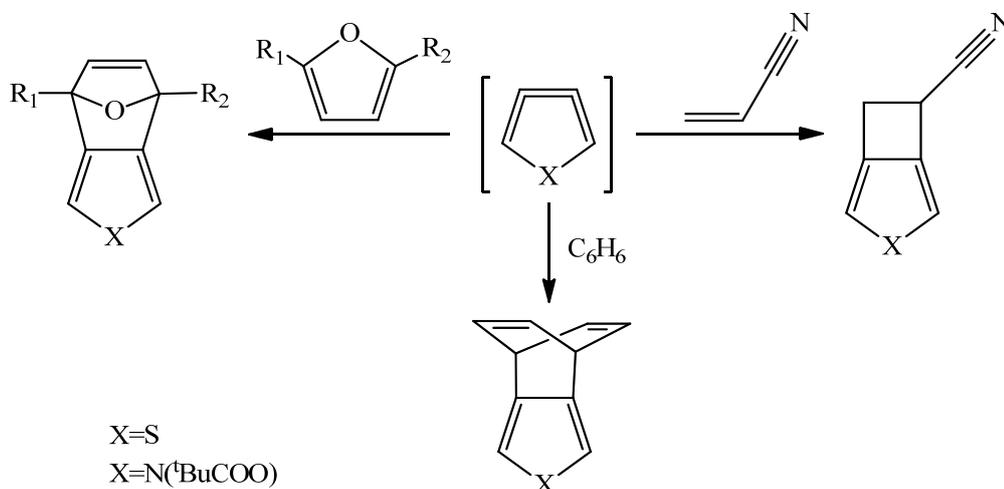
ГЛАВА 1

СЕМИЧЛЕННЫЕ МЕТАЛЛАЦИКЛОКУМУЛЕНА. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

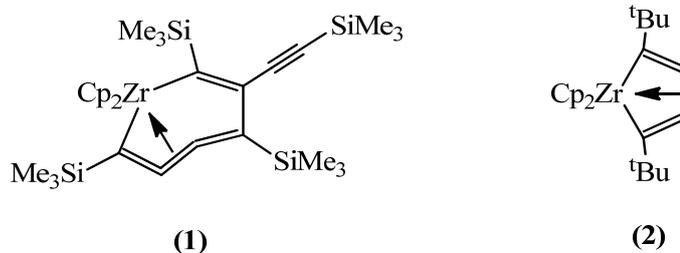
Известно, что самый маленький алифатический цикло[3]кумулен, стабильный при комнатной температуре, а именно циклонона-1,2,3-триен, содержит в цикле девять атомов углерода [2]. Меньший по размеру циклоокта-1,2,3-триен может существовать лишь очень короткое время в растворе, циклогепта-1,2,3-триен и циклогекса-1,2,3-триен известны только как высокорезонансные промежуточные соединения [2,3], тогда как пятичленные циклопента-1,2,3-триены вообще не были обнаружены. Такая низкая устойчивость вышеуказанных алифатических циклокумуленов обусловлена сильным угловым напряжением их восьми-, семи-, шести- и, соответственно, пятичленного кольца.



В 1997 году Вонгу с сотр. удалось генерировать содержащие серу и азот нестабильные пятичленные гетероциклокумулены – 3,4-дидегидротиофен и 3,4-дидегидропиррол – и провести некоторые реакции с ними, например, с фураном, акрилонитрилом и бензолом [4,5]. Однако все попытки авторов выделить и охарактеризовать эти неустойчивые интермедиаты спектральными и аналитическими методами оказались безуспешными.



В 1990-х годах было обнаружено, что введение металлоценового фрагмента в малый цикл, содержащий [3]кумуленовый фрагмент, приводит к резкому увеличению устойчивости таких соединений. Первый стабильный семичленный цирконацикло[3]кумуленовый комплекс цирконоцена (**1**), как уже отмечалось, был синтезирован в 1993 году Бухвальдом с сотр. [1]. Годом позже был получен уже первый пятичленный цирконацикло[3]кумулен (**2**) [6].



В противоположность пятичленным металациклокумуленам 4B группы, $\text{Cp}_2\text{M}(\eta^4\text{-}^t\text{BuC}_4^t\text{Bu})$, для которых описаны как циркониевые [6] так и соответствующие титановый [7] и гафниевого [8] аналоги, семичленные металациклокумулены долгое время были известны лишь для циркония. И только недавно появились сообщения о синтезе и строении ториевого и урановых семичленных металациклокумуленов [9-11].

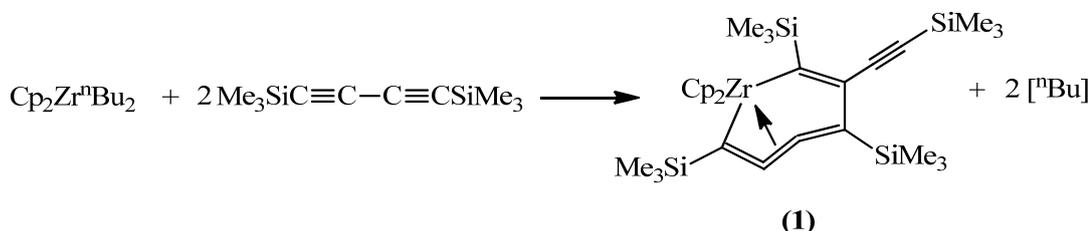
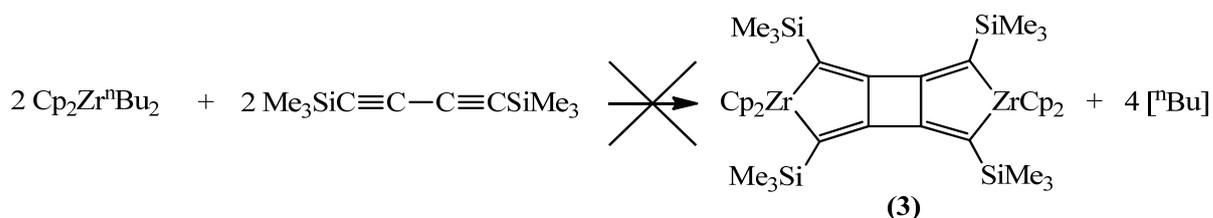
Ниже рассмотрены имеющиеся литературные данные по синтезу, строению и реакционной способности известных в настоящее время семичленных металацикло[3]кумуленовых комплексов.

1.1. Методы синтеза семичленных металациклокумуленовых комплексов

Известны несколько методов получения семичленных металациклокумуленовых комплексов, содержащих бутатриеновый фрагмент в цикле. И хотя эти методы пока еще недостаточно хорошо разработаны и имеют ограниченную практическую применимость, их использование привело к синтезу достаточно широкого круга таких металациклов.

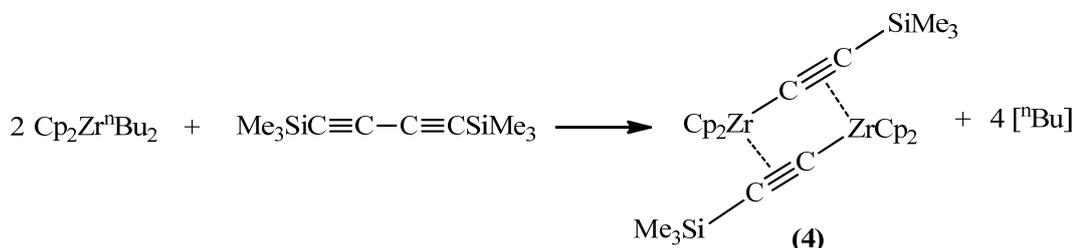
1.1.1. Синтез семичленных цирконациклокумуленовых комплексов взаимодействием реактива Негиши с сопряженными диацетиленами

Как было сказано в предыдущем разделе, первый семичленный металациклокумуленовый комплекс цирконоцена был описан в 1993 году Бухвальдом с сотр. [1]. Изначальной целью авторов работы было исследовать взаимодействие реактива Негиши $\text{Cp}_2\text{Zr}^n\text{Bu}_2$ с бис(триметилсилил)бутадиеном в надежде синтезировать биядерный цирконийорганический [4]радиален (**3**). Однако радиалена в данной реакции не было обнаружено, а основным продуктом реакции оказался семичленный цирконациклокумуленовый комплекс **1**.

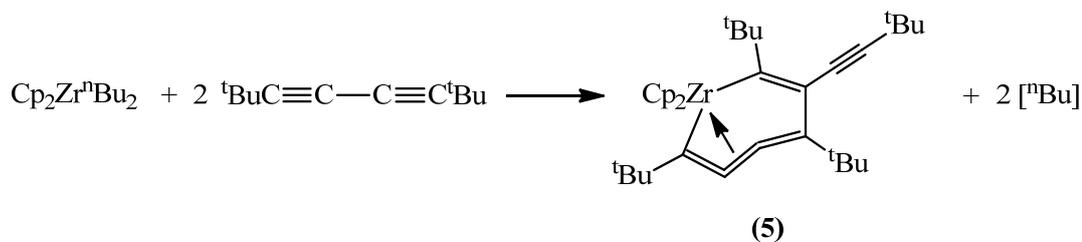


Комплекс был выделен из раствора с выходом 66% и оказался весьма стабильным соединением при комнатной температуре даже на воздухе. Строение комплекса было установлено рентгеноструктурным методом. Согласно данным РСА, в практически плоском семичленном цирконацикле имеются три кумулированные двойные связи C(1)–C(2) 1.279(6) Å, C(2)–C(3) 1.298(6) Å и C(3)–C(4) 1.337(6) Å, связанные в единый бутатриенильный фрагмент. Интересной особенностью комплекса является то, что этот кумуленовый фрагмент в цикле сильно отклоняется от линейности (эндоциклические валентные углы C(1)–C(2)–C(3) и C(2)–C(3)–C(4) равны 148.8(5) и 160.1(5)° соответственно) и имеет трансoidную конфигурацию. Авторами было также предположено [1], что центральная C=C-связь бутатриенильного фрагмента в 1 вовлечена во взаимодействие с атомом циркония, однако это предположение никак не было обосновано.

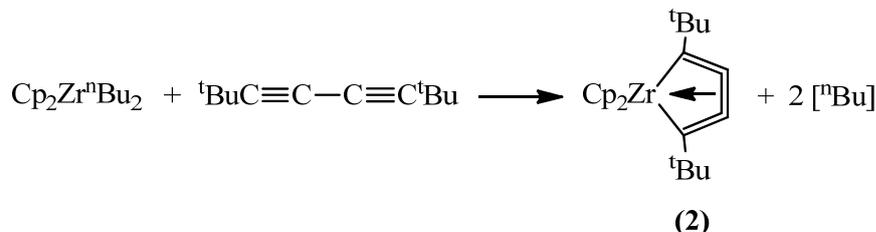
Помимо семичленного цирконациклокумулена 1, в данной реакции образуются небольшие количества биядерного триметилсилацетиленида цирконоцена (4), который получается в результате расщепления центральной C≡C-связи исходного диацетилена [1].



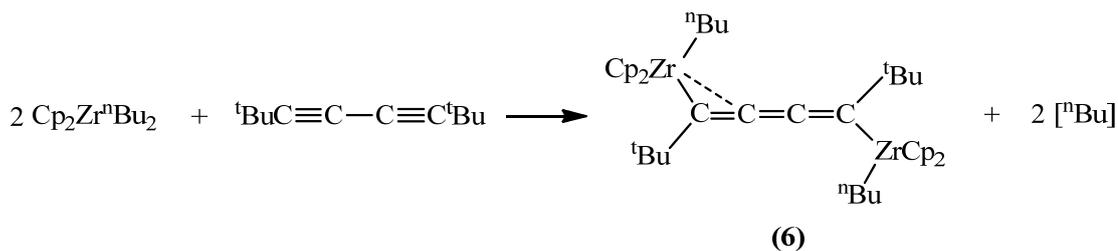
Позднее было найдено, что в аналогичной реакции реактива Негиши, но с использованием бис(*трет*-бутил)бутадиина образуется сложная смесь продуктов, из которой удалось выделить и охарактеризовать четыре соединения, в том числе семичленный цирконациклокумулен (5), строение которого установлено рентгеноструктурным анализом. Однако его относительное содержание в смеси, по данным спектров ЯМР, не превышает 19%. [12,13].



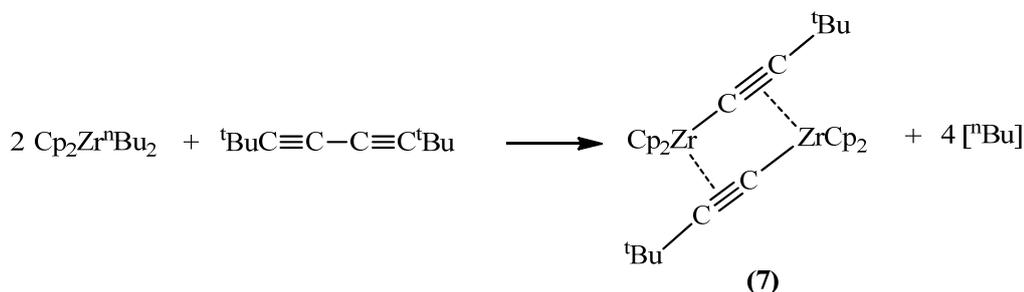
Основным же продуктом реакции оказался вышеупомянутый пятичленный цирконациклокумуленовый комплекс **2** (относительное содержание в смеси 72%).



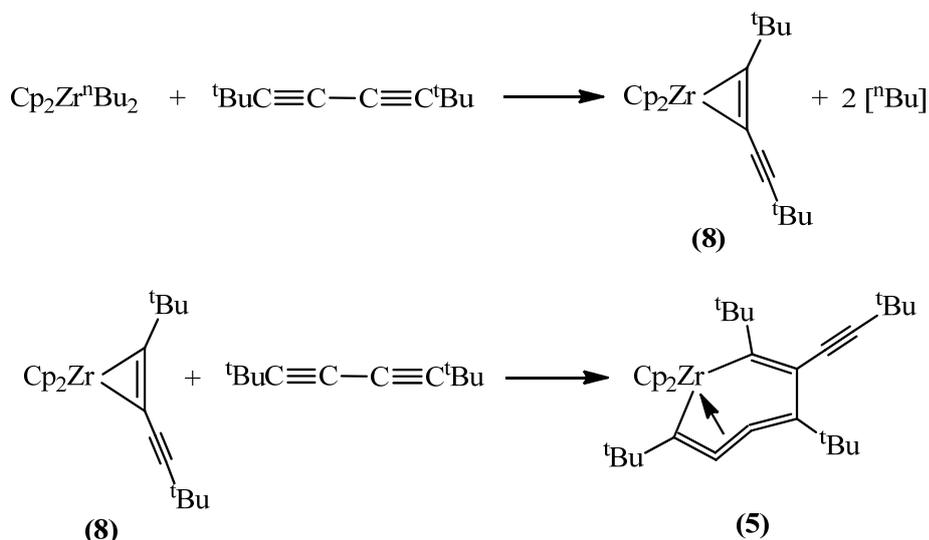
Также в небольших количествах (2.4%) был получен биядерный кумуленовый комплекс цирконоцена (**6**), содержащий координационную связь между одним из атомов циркония и β -атомом углерода кумуленовой группировки.



И, наконец, четвертым соединением, выделенным из реакционной смеси в небольших количествах (0.9%), оказался димерный ацетиленидный комплекс $[\text{Cp}_2\text{ZrC}\equiv\text{C}^t\text{Bu}]_2$ (**7**), аналогичный по своему строению комплексу **4**.

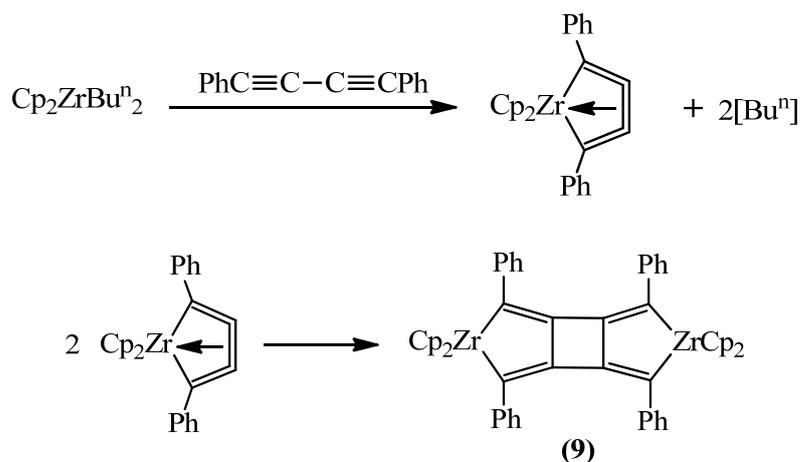


Согласно предположению авторов [13], механизм образования семичленного цирконациклокумулена **5** включает два основных этапа. Сначала происходит образование ацетиленового комплекса $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{ }^t\text{BuC}\equiv\text{CC}_2^t\text{Bu})$ (**8**), имеющего цирконациклопропенную структуру, а затем с ним реагирует вторая молекула диацетилена с образованием конечного соединения **5**.

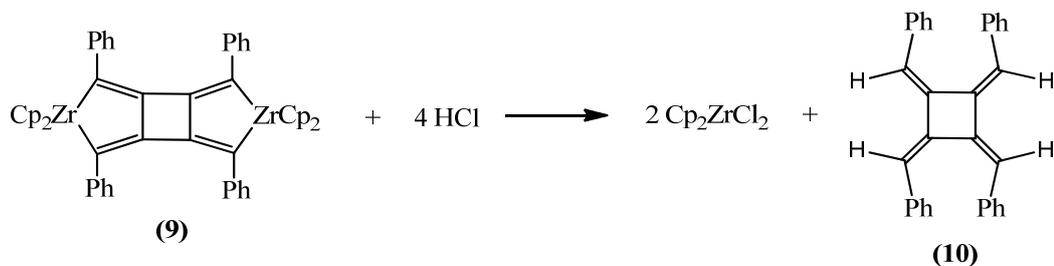


Вероятно, аналогичным образом протекает образование семичленного цирконациклокумулена **1** при взаимодействии $\text{Cp}_2\text{Zr}^n\text{Bu}_2$ с бис(триметилсил)бутадином [14]. О способности ацетиленовых комплексов цирконоцена образовывать подобные металациклокумулены при взаимодействии с сопряженными диацетиленами см. далее раздел 1.3.2.

В сходных условиях взаимодействие реактива Негиши с дифенилбутадином не приводит к образованию соответствующего семичленного цирконациклокумулена $\text{Cp}_2\text{Zr}[\eta^4\text{-PhC}_4(\text{Ph})\text{-C}(\text{C}_2\text{Ph})=\text{CPh}]$, а получается биядерный цирконийорганический [4]радиален (**9**) [15], аналогичный тому, который надеялись получить Бухвальд с сотрудниками (см. выше). По-видимому, первоначально в этой реакции образуется пятичленный цирконациклокумуленовый комплекс, который в результате последующей циклодимеризации дает конечный радиален **9**.

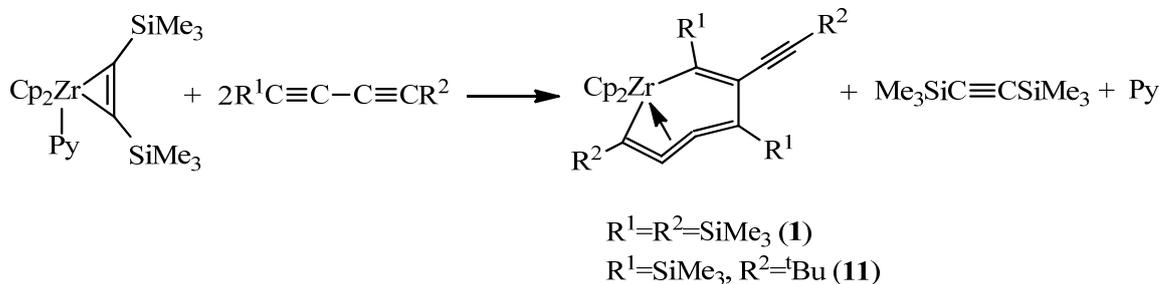


Строение **9** установлено аналитическими и спектральными методами, а также превращением в смесь Cp_2ZrCl_2 и описанного ранее органического [4]радиалена (**10**) [15] в соотношении 2 : 1 действием HCl в эфире при 20 °С.

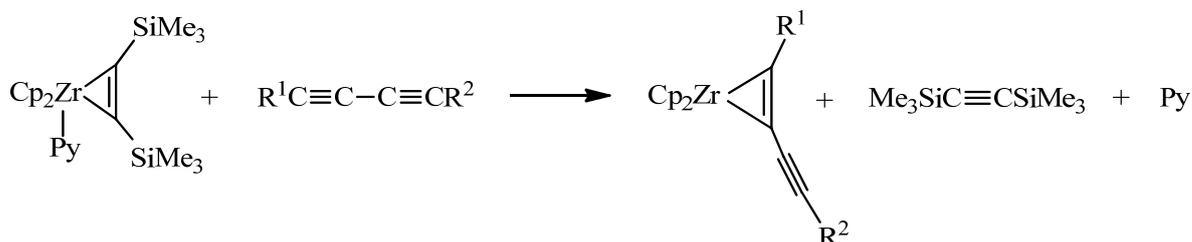


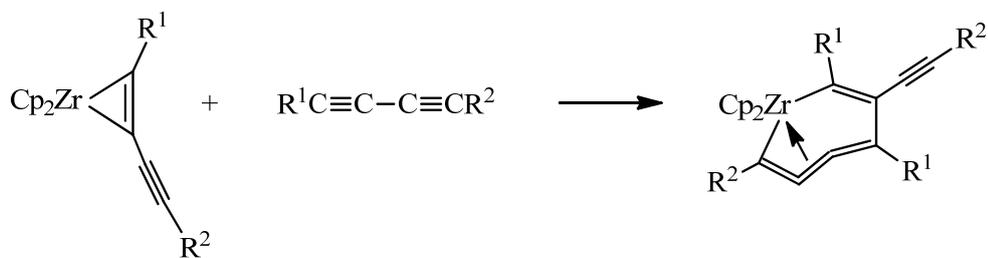
1.1.2. Синтез семичленных цирконациклокумуленовых комплексов взаимодействием ацетиленовых комплексов цирконоцена с диацетиленами

Еще один удобный метод получения семичленных цирконациклокумуленовых комплексов, разработанный в 1990-х годах [17,18], основан на взаимодействии ацетиленовых комплексов цирконоцена с сопряженными диацетиленами. Авторами этих работ проводились исследования реакций бис(триметилсилил)ацетиленового комплекса цирконоцена $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)(\text{Py})$ с диацетиленами $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ и $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$ при комнатной температуре в *n*-гексане. И оказалось, что в этих условиях происходит быстрое вытеснение бис(триметилсилил)ацетилена из координационной сферы циркония с образованием семичленных цирконациклокумуленовых комплексов **1** и **(11)**, которые были выделены из раствора с выходами 51 и 38% соответственно.

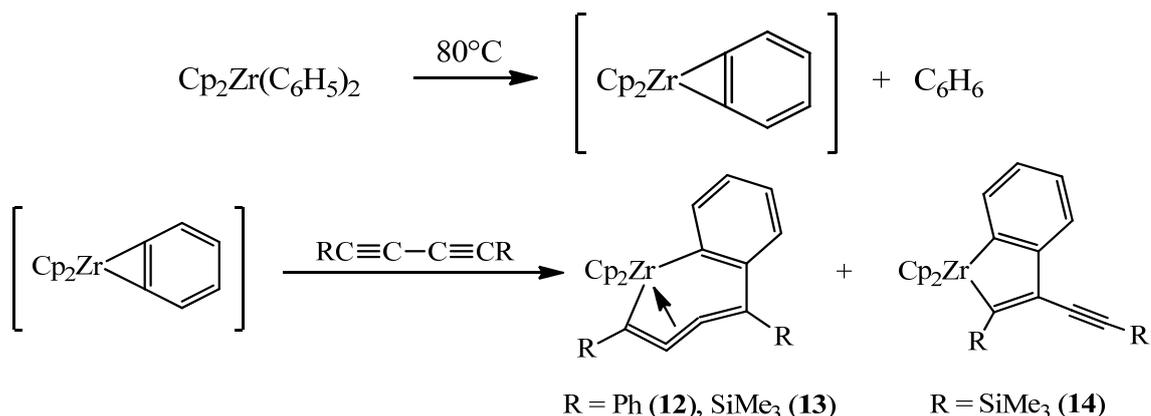


Можно полагать [14], что в результате взаимодействия исходного комплекса с диацетиленами происходит вытеснение бис(триметилсилил)ацетиленового и пиридинового лигандов из координационной сферы металла диинном с образованием ацетиленового комплекса $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CC}_2\text{R}^2)$, аналогичного **8**. Последующее внедрение второй молекулы исходного диацетилена по σ -связи $\text{Zr}-\text{C}(\text{C}\equiv\text{CR}^2)$ ацетиленового комплекса приводит к образованию конечного семичленного цирконациклокумулена.

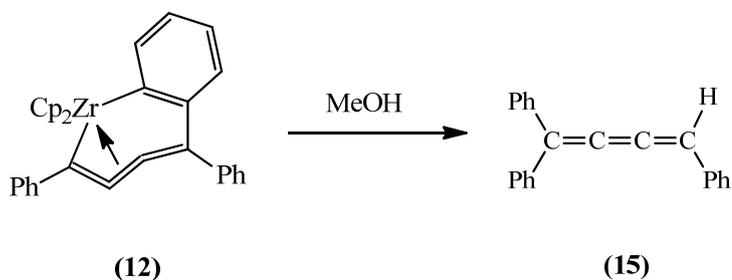




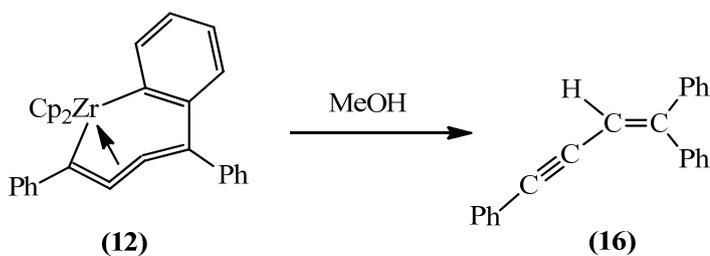
Позднее французские исследователи изучили взаимодействие дегидробензольного комплекса цирконоцена, образующегося в качестве промежуточного продукта в ходе термического разложения дифенилцирконоцена при 80°C, с дифенилбутадином и бис(триметилсилил)бутадином [19,20]. В результате реакций наблюдалось внедрение молекулы диацетилена по σ -связи Zr-C дегидробензольного комплекса, с образованием семичленных цирконациклокумуленовых комплексов **(12)** и **(13)**. Интересно, что в реакции с $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ наряду с **13** получается также цирконациклопентадиеновый металацикл **(14)**.



В результате обработки выделенного комплекса **12** метанолом в толуоле при -30°C авторами был получен органический продукт, который был интерпретирован ими как 1,1,4-трифенилбута-1,2,3-триен **(15)** [19].

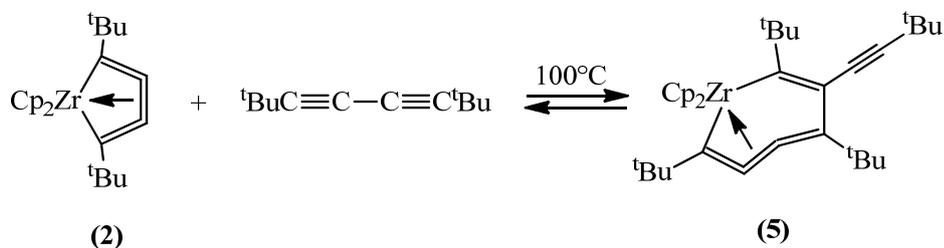


Более глубокое исследование ЯМР-спектров в работе [21] показало, однако, что на самом деле при протолизе метанолом комплекса **12** образуется не органический кумулен **15**, а 1,1,4-трифенилбут-1-ен-3-ин **(16)**.

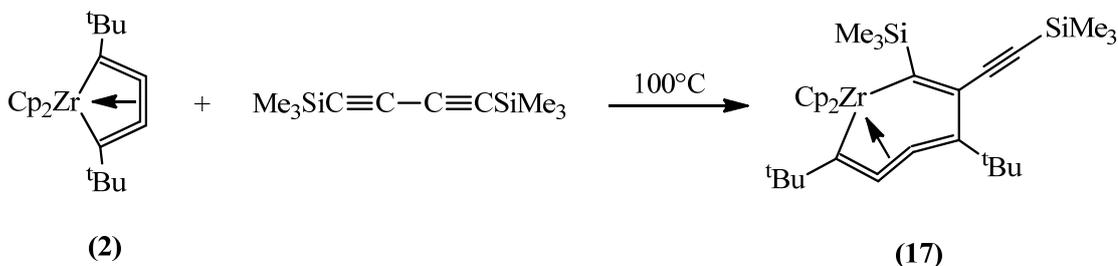


1.1.3. Синтез семичленных цирконациклокумуленовых комплексов взаимодействием пятичленного цирконациклокумулена $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^4\text{-}^t\text{BuC}_4^t\text{Bu})$ с моноацетиленами и сопряженными диацетиленами

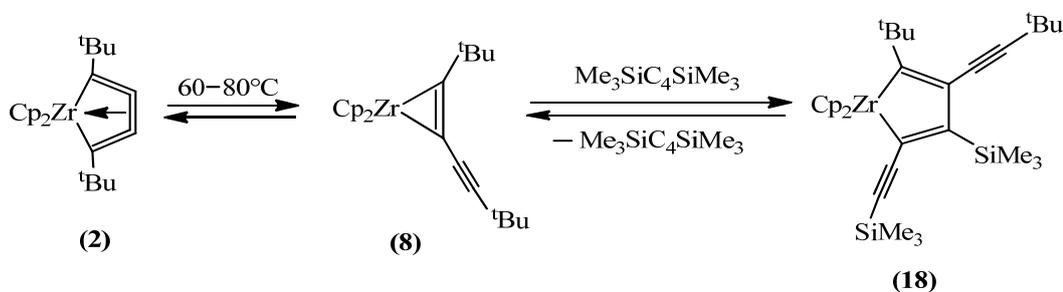
В 2014 году было показано, что нагревание пятичленного цирконациклокумулена **2** в толуольном растворе при 100°C в атмосфере аргона с сопряженными бис(*трет*-бутил)бутадином и бис(триметилсилил)бутадином также приводит к образованию семичленных цирконациклокумуленовых комплексов [22]. Так, оказалось, что при использовании бис(*трет*-бутил)бутадиина $^t\text{BuC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$ в результате реакции образуется семичленный цирконациклокумуленовый комплекс **5**, причем процесс является обратимым и через сутки достигает равновесия, отвечающего мольному соотношению **2:5**, равному 3:1. Увеличение продолжительности реакции до 11 суток практически не изменяет это соотношение, несмотря на присутствие в смеси свободного диацетилена.



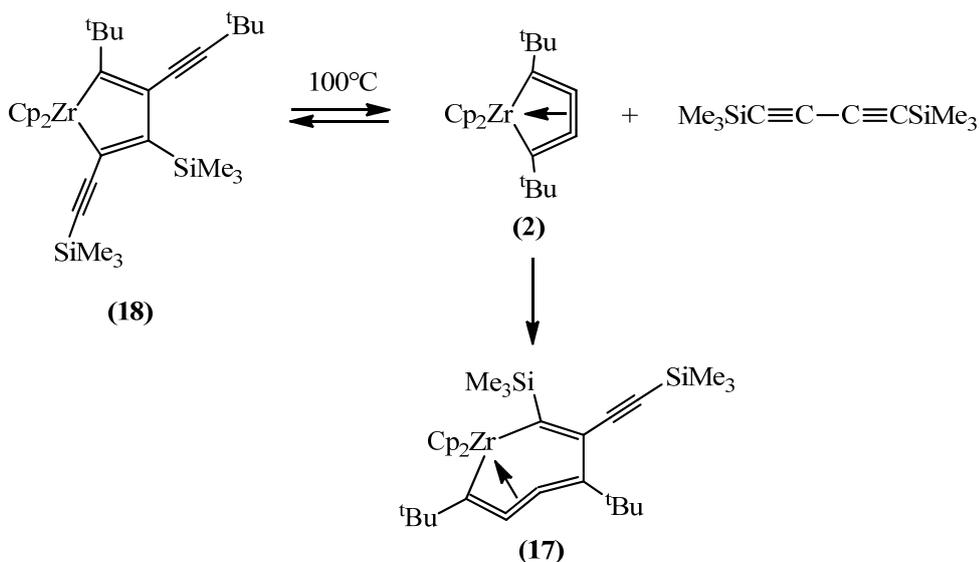
При нагревании комплекса **2** с бис(триметилсилил)бутадином $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CSiMe}_3$ в толуоле при 100°C в течение 11 суток образуется аналогичный семичленный цирконациклокумулен (**17**) в качестве основного продукта наряду с небольшими количествами комплекса **1** и других соединений. Длительный нагрев выделенного аналитически чистого комплекса **17** при 100°C не приводит обратно к образованию смеси соединения **2** и бис(триметилсилил)бутадиина, что говорит о том, что в данном случае реакция необратима [22].



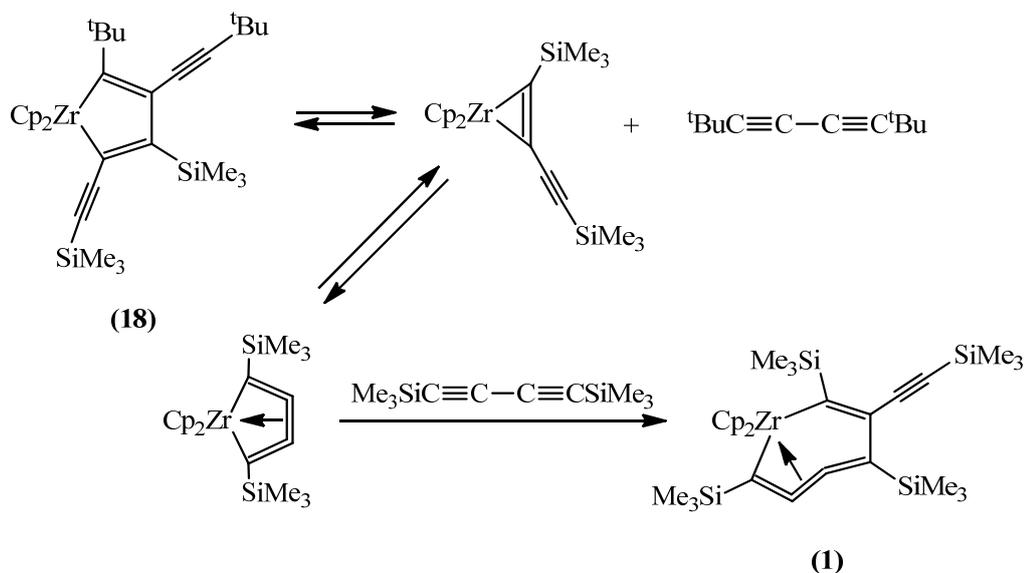
Интересно, что если эту реакцию проводить не при 100°C, а при 60–80°C, то основным продуктом становится цирконациклопентадиеновый металацикл (18), а не семичленный цирконациклокумулен 17 [22]. Авторы объясняют это наличием равновесия между исходным 2 и ацетиленовым комплексом $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{tBuC}\equiv\text{CCtBu})$ (8) в указанных условиях. Взаимодействие именно ацетиленового комплекса 8 с бутадиеном и приводит к цирконациклопентадиену 18, строение которого было определено методом РСА.



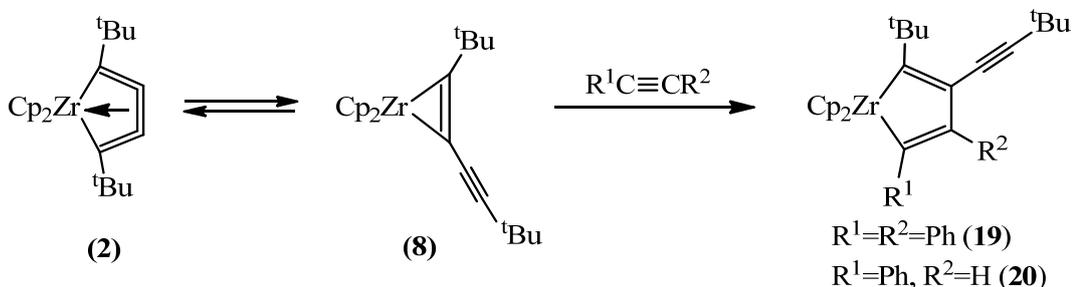
В свою очередь, нагревание выделенного цирконацикла 18 при 100°C в толуоле приводит к его постепенной изомеризации в ранее упомянутый семичленный цирконациклокумулен 17 и небольшие количества 1, что, по мнению авторов, говорит об обратимом характере образования 18 из 2 и бис(триметилсилил)бутадиена.



Образование же 1 наряду с 17 в ходе реакции позволяет сделать вывод о возможности реализации альтернативного варианта механизма термоллиза 18.



В отличие от сопряженных диацетиленов, реакции комплекса **2** с толаном и фенилацетиленом даже при длительном нагреве толуольного раствора при 100°C приводят к образованию не семичленных цирконациклокумуленов, а цирконациклопентадиеновых металациклов (**19**) и (**20**) [22]. По-видимому, образование данных продуктов протекает через стадию внедрения ацетилена по σ -связи Zr-C(C \equiv CR^tBu) цирконациклопропенового металацикла **8**, находящегося, вероятно, в равновесии с исходным пятичленным цирконациклокумуленом **2**.

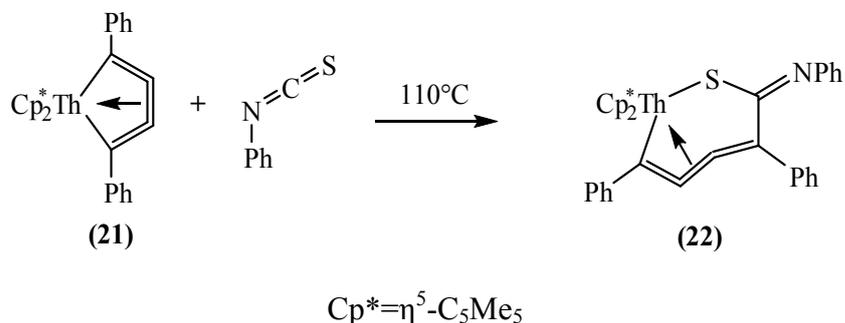


О реакциях семичленного цирконациклокумуленового комплекса **1** при 100°C с различными ацетиленами, в результате которых получают новые семичленные цирконациклокумулены см. далее, раздел 1.3.2.

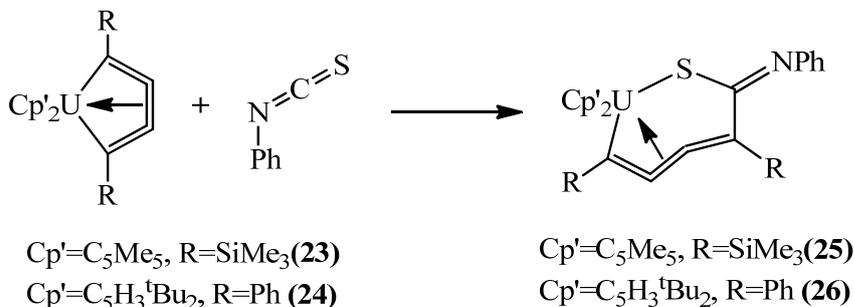
1.1.4. Синтез семичленных металациклокумуленовых комплексов тория и урана взаимодействием соответствующих пятичленных металациклокумуленов $\text{Cp}'_2\text{M}(\eta^4\text{-RC}_4\text{R})$ с фенилтиоизоцианатом

В работах [9-11] разработан подход к синтезу семичленных металагетероциклокумуленовых комплексов актинидов (торий, уран), заключающийся во взаимодействии соответствующих пятичленных металациклокумуленовых комплексов $\text{Cp}'_2\text{Th}(\eta^4\text{-PhC}_4\text{Ph})$ и $\text{Cp}'_2\text{U}(\eta^4\text{-RC}_4\text{R})$ с фенилтиоизоцианатом PhNCS. При использовании

пятичленного ториевого циклокумулена $\text{Cp}^*_2\text{Th}(\eta^4\text{-PhC}_4\text{Ph})$ (**21**) реакция протекает в толуоле при 110°C в течение двух суток и приводит к образованию семичленного металациклокумулена (**22**) с выходом 77%.



В случае же пятичленных уранациклокумуленов (**23**) и (**24**) реакция протекает при комнатной температуре в течение ночи с таким же выходом (77%). Простота синтеза и высокие выходы продуктов могут оказаться полезными с препаративной точки зрения.

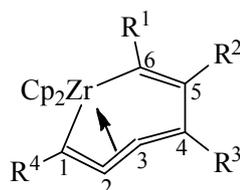


Строение комплексов **22**, **25** и **26** установлено рентгеноструктурным анализом, который показал, что атомы металла и углерода во всех семичленных металациклах находятся в одной плоскости, совпадающей с биссекторной плоскостью двугранного угла между Cp-кольцами, тогда как атом серы выходит из этой плоскости.

1.2. Строение семичленных металациклокумуленов

Аномально высокая термическая стабильность семичленного цирконациклокумуленового кольца, содержащего три кумулированные C=C-связи, обусловлена особенностями его электронного строения. По данным РСА, во всех известных в настоящее время структурно охарактеризованных соединениях такого типа (см. табл. 1) семичленный цирконацикл является плоским, а бутатриенильный фрагмент сильно отклоняется от линейности, приобретая трансoidную конфигурацию. При этом центральная C(2)=C(3)-связь кумуленовой группировки существенно удлинена (1,298(6)–1,327(5)Å; ср. 1,31 Å) в сравнении с соответствующей центральной C=C-связью (1,241–1,276 Å; ср. 1,26 Å) в обычных, чисто органических бутатриенах [23-27], что свидетельствует о вовлечении этой C(2)=C(3)-связи во взаимодействие с атомом циркония. Сопоставимость расстояний

Таблица 1. Длины связей С–С (Å) в бутатриенильном фрагменте семичленных цирконациклокумуленовых комплексов по данным РСА

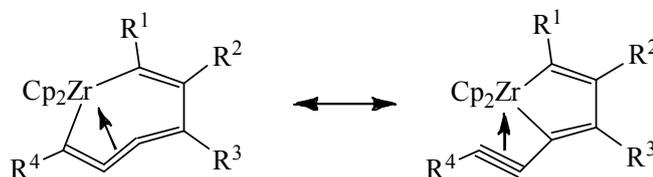


Комплекс	Длины связей С–С			Литература
	C(1)–C(2)	C(2)–C(3)	C(3)–C(4)	
1	1.279(6)	1.298(6)	1.337(6)	1
5	1.2697(17)	1.3219(17)	1.3317(17)	12
11	1.281(5)	1.325(5)	1.323(5)	18
12	1.293(3)	1.300(3)	1.343(3)	19
13	1.275(5)	1.327(5)	1.338(5)	20
17	1.287(2)	1.317(2)	1.336(2)	22
27*	1.287(8)	1.315(8)	1.349(9)	28
29*	1.280(3)	1.310(3)	1.338(3)	28
32*	1.281(3)	1.318(3)	1.338(3)	28

* О комплексах **27**, **29**, **32** см. в следующем разделе.

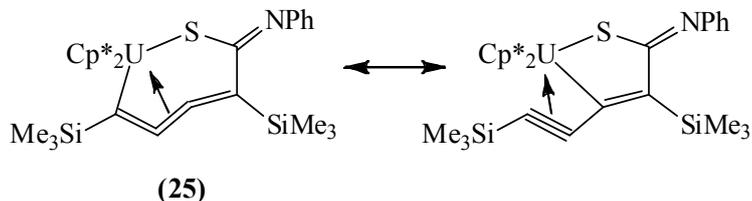
Zr...C(2) ($\sim 2,41\text{--}2,44 \text{ \AA}$; ср. $2,43 \text{ \AA}$) и Zr...C(3) ($\sim 2,36\text{--}2,49 \text{ \AA}$; ср. $2,42 \text{ \AA}$) с длинами связей Zr–C(1) ($\sim 2,35\text{--}2,45 \text{ \AA}$; ср. $2,43 \text{ \AA}$) и Zr–C(6) ($\sim 2,39\text{--}2,50 \text{ \AA}$; ср. $2,42 \text{ \AA}$) в семичленных цирконациклокумуленах согласуется со сделанным выводом. Отметим также, что предполагаемой координации C(2)=C(3)-связи кумуленовой группировки с атомом циркония благоприятствует расположение одной из пар p-орбиталей sp-гибридизованных атомов углерода этой связи в плоскости металлацикла, совпадающей с биссекторной плоскостью двугранного угла между Cp-кольцами.

Другая важная особенность электронного строения семичленных цирконациклокумуленов, приводящая к их стабилизации, следует из сравнения длин концевых связей C(1)–C(2) и C(3)–C(4) бутатриенильного фрагмента. Как видно из табл. 1, в то время как длина концевой C(3)–C(4)-связи этого фрагмента во всех восьми приведенных циклокумуленах составляет $\sim 1,33\text{--}1,35 \text{ \AA}$, что соответствует длине нормальной двойной C=C-связи (ср. $1,331 \text{ \AA}$), другая концевая C–C-связь, а именно C(1)–C(2), существенно короче ($\sim 1,27\text{--}1,29 \text{ \AA}$) и является, таким образом, промежуточной между двойной и тройной (ср. $1,19 \text{ \AA}$) связями. А это означает, что в электронное строение семичленных цирконациклокумуленов значительный вклад вносит цирконациклопентадиеновая резонансная форма, содержащая в α -положении координированную с цирконием тройную C \equiv C-связь [13,14,28].



Что касается известных в настоящее время трех семичленных металлациклокумуленовых комплексов тория и урана (см. выше), то лишь для уранового комплекса **25** точность определения длин связей и валентных углов достаточно высока, чтобы можно было обсуждать его структуру. И оказалось, что в этом металлацикле, как и рассмотренных выше семичленных цирконациклокумуленах, бутатриенильный фрагмент также сильно отклоняется от линейности, приобретая трансoidalную конфигурацию, а его центральная связь C(2)=C(3) ($1,333(9) \text{ \AA}$) существенно длиннее соответствующей центральной C=C-связи в чисто органических [3]кумуленах, свидетельствуя, таким образом, о координации этой двойной связи с урановым центром. Другое важное сходство соединения **25** с семичленными цирконациклокумуленами состоит в том, что одна из концевых связей C=C кумуленовой группировки в **25**, а именно C(1)=C(2) ($1,279(9) \text{ \AA}$), как и аналогичные связи в цирконакумуленах, является промежуточной между двойной и тройной

$C\equiv C$ -связями. А это указывает на то, что и в электронное строение уранацклокумулена **25** существенный вклад вносит соответствующая металацклопентадиеновая резонансная структура.



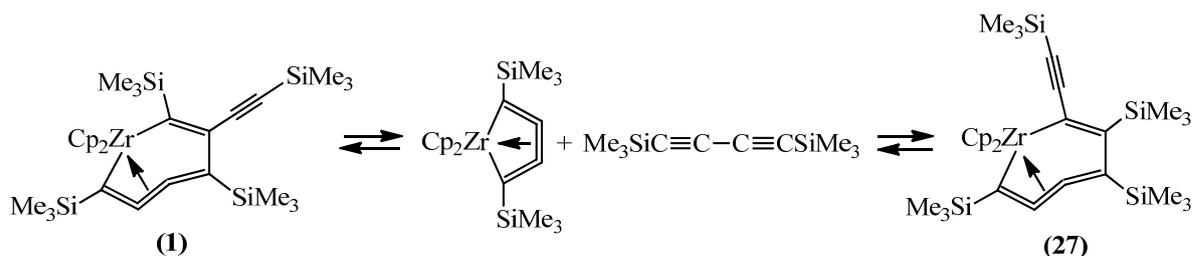
Можно полагать, что рассмотренные выше семичленные металацклокумулены **22** и **26** имеют аналогичное электронное строение.

1.3. Реакционная способность

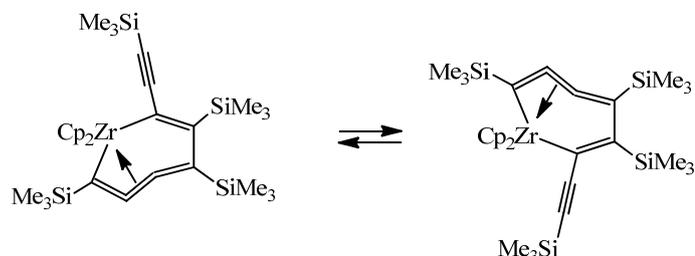
Большинство опубликованных к настоящему времени данных по реакционной способности семичленных металацклокумуленов получено при изучении химических свойств цирконацклокумуленового комплекса **1** как наиболее доступного. Для этого металацклокумулена описаны необычные реакции с различными ацетиленами, фенилацетонитрилом и S_2Cl_2 , а также его термическая изомеризация с образованием нового семичленного цирконацклокумулена. Следует отметить, что почти все указанные реакции даже при $100^\circ C$ протекают, как правило, с очень низкими скоростями, хотя и часто с неплохими выходами. Этот факт еще раз впечатляюще иллюстрирует удивительно высокую термическую стабильность семичленного цирконацклокумуленового кольца несмотря на его сильное угловое напряжение.

1.3.1. Термическая изомеризация семичленного цирконацклокумулена **1**

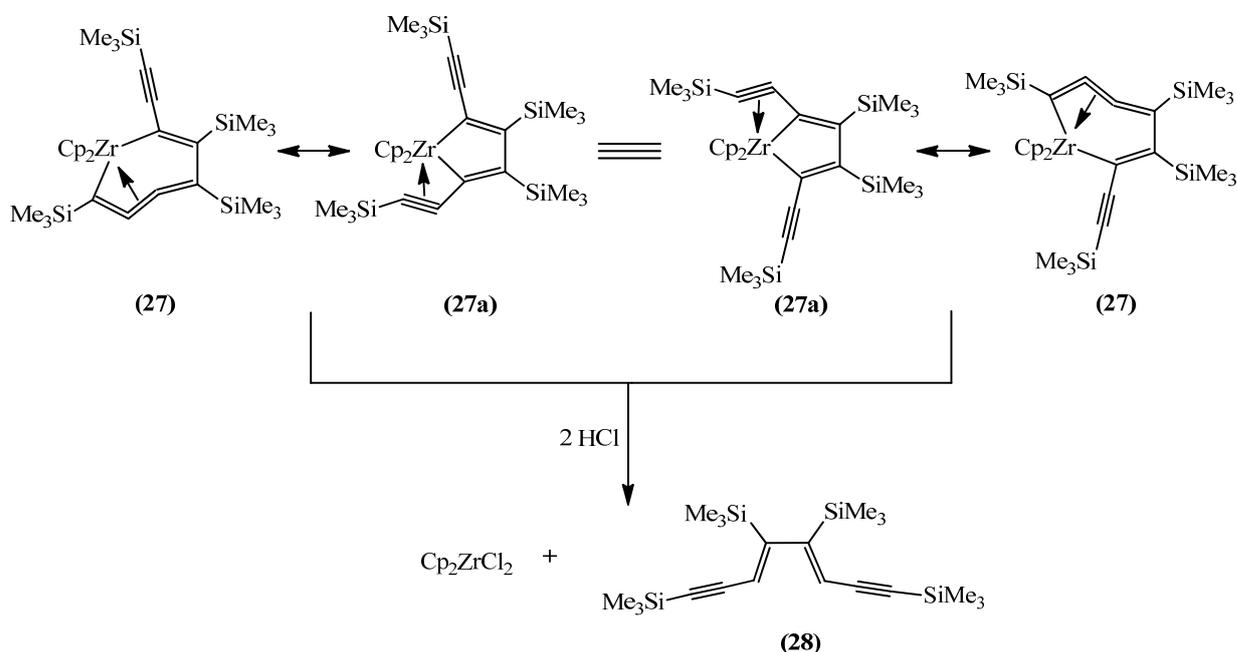
При исследовании свойств семичленного цирконацклокумулена **1** было обнаружено [28], что нагревание **1** в толуольном растворе при $110^\circ C$ в течение трех недель приводит к его изомеризации с образованием другого семичленного цирконацклокумулена (**27**), в котором триметилсилилацетиленидная группа находится в α -положении, а триметилсилильная в β -положении по отношению к атому циркония.



Показательно также, что полученный цирконациклокумулен **27** уже при -20°C подвергается в толуольном растворе вырожденной перегруппировке с высокой скоростью, в результате чего в его спектре ^1H ЯМР наблюдаются лишь два, а не четыре синглета протонов Me_3Si -групп. И лишь при $-70^{\circ}\text{C} \div -80^{\circ}\text{C}$ скорость перегруппировки снижается настолько, что протонный спектр приобретает нормальный вид.



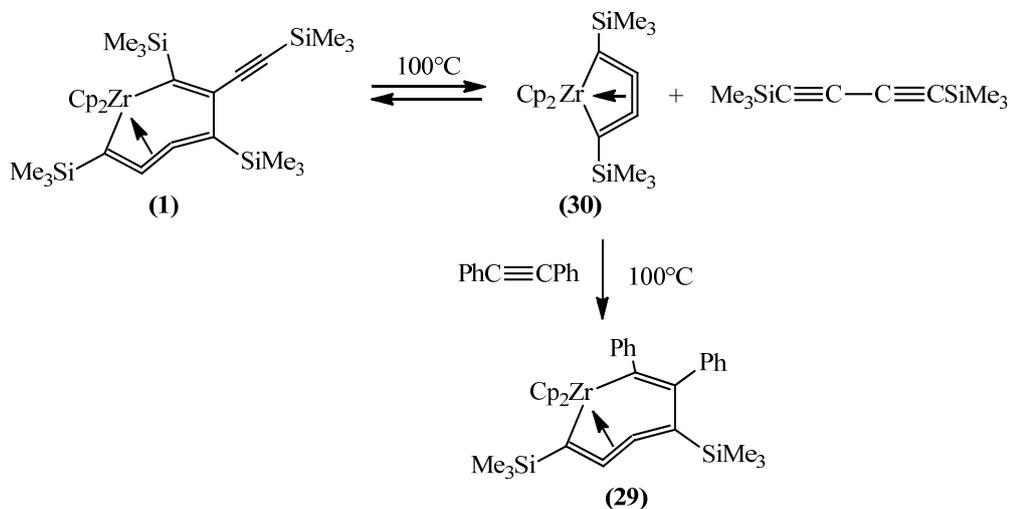
Предполагается, что движущей силой найденной вырожденной перегруппировки является значительный вклад цирконациклопентадиеновой резонансной формы (**27a**) в электронное строение **27**. В подтверждение этой гипотезы обработка комплекса **27** раствором HCl в диоксане при 22°C приводит к образованию цирконоцендихлорида Cp_2ZrCl_2 и 1,3-диена (**28**), строение которого было определено методом РСА [28].



1.3.2. Реакции семичленного цирконациклокумулена **1** с ацетиленами

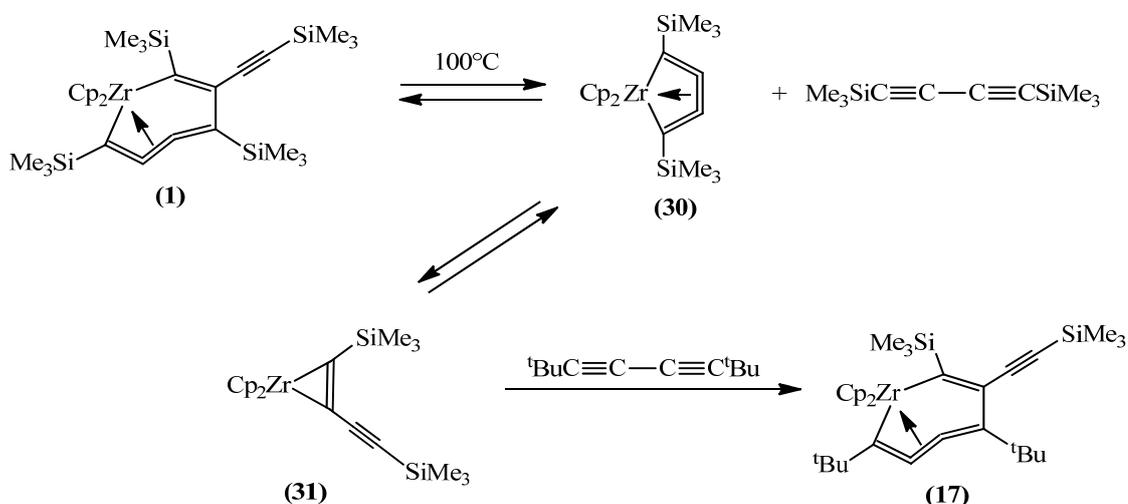
Семичленный цирконациклокумулен **1** оказался способным реагировать с различными моно- и сопряженными диацетиленами с образованием новых цирконациклов такого типа, что представляет интерес с препаративной точки зрения [28]. Так, было показано, что взаимодействие комплекса Бухвальда с толаном при 100°C в течение 16

суток приводит к образованию с выходом 47% семичленного цирконациклокумуленового комплекса (29), содержащего фенильные заместители в α - и β -положениях металлацикла вместо $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ - и Me_3Si -групп. Строение комплекса было установлено аналитическими и спектральными методами, а также методом РСА [28].



Авторы предполагают, что найденная реакция, как и рассмотренная выше термическая изомеризация **1**, протекает через стадию обратимого превращения исходного **1** в промежуточный пятичленный цирконациклокумуленовый комплекс (**30**) и свободный бис(триметилсилил)диацетилен. Последующее внедрение толана по $\text{Zr}-\text{C}$ -связи промежуточного цирконацикла **30** и дает конечный семичленный цирконациклокумулен **29**.

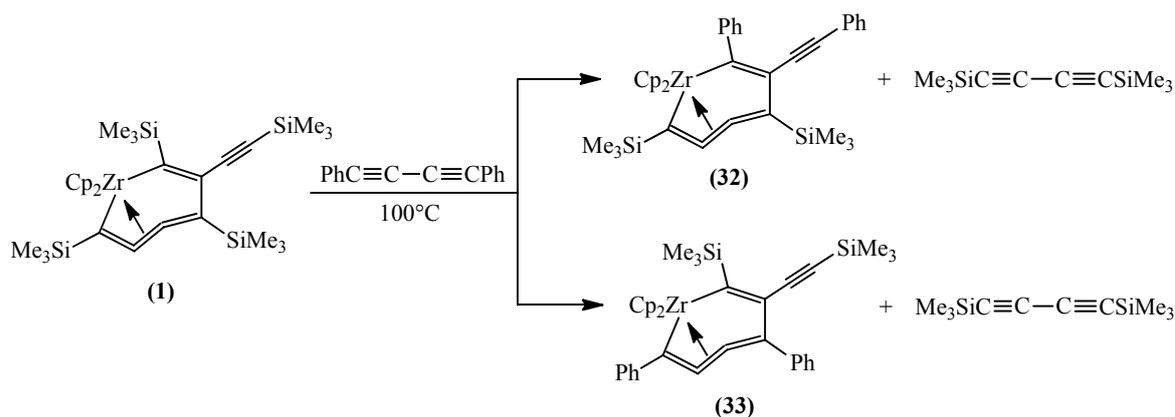
Взаимодействие циклокумулена **1** с бис(*tert*-бутил)бутадином при 100°C в толуоле протекает иначе. В этом случае наблюдается замещение кумуленового фрагмента $\text{Me}_3\text{SiC}_4\text{SiMe}_3$ в исходном цирконацикле на ${}^t\text{BuC}_4{}^t\text{Bu}$ -фрагмент с образованием вышеупомянутого семичленного цирконациклокумулена **17**, впервые синтезированного взаимодействием пятичленного цирконациклокумулена **2** с бис(триметилсилил)бутадином.



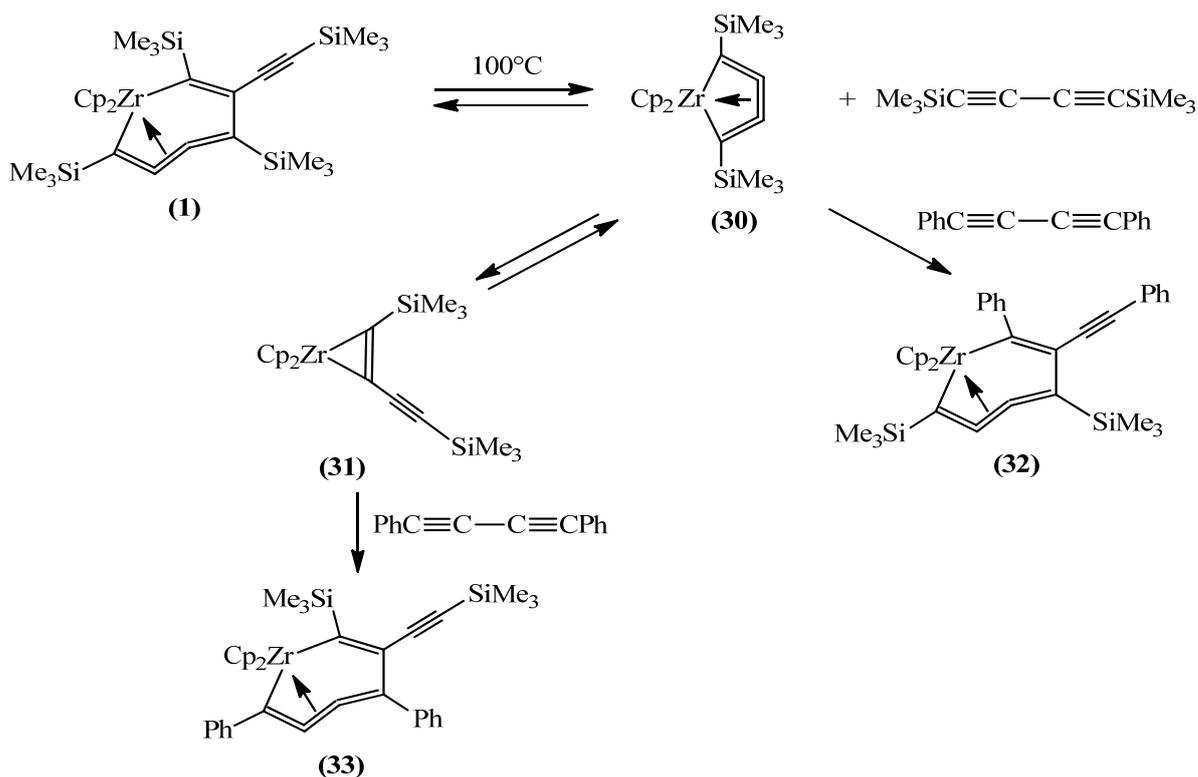
Вероятно, при 100°C в толуольном растворе исходный цирконацикл **1** находится в

равновесии не только с пятичленным цирконациклокумуленом **30**, но и с ацетиленовым комплексом $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CC}_2\text{SiMe}_3)$ (**31**), имеющим цирконациклопропеную структуру. Последующее внедрение бис(*trans*-бутил)диацетилена по σ -связи $\text{Zr}-\text{C}(\text{C}_2\text{SiMe}_3)$ этого интермедиата и приводит к конечному комплексу **17**.

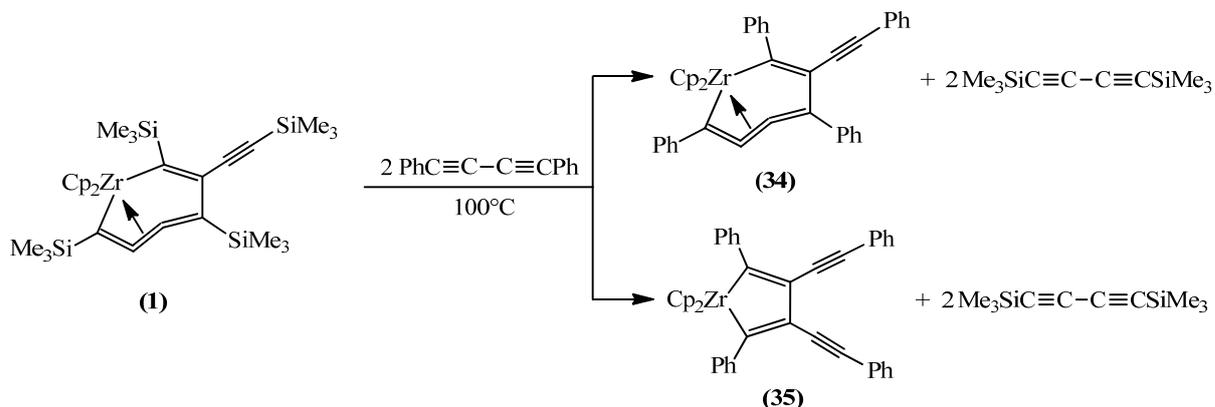
Реакция комплекса Бухвальда с дифенилбутадином при 100°C в толуоле даёт сложную смесь продуктов, из которой были выделены и охарактеризованы четыре соединения [28], два из которых представляют собой изомерные семичленные цирконациклокумулены (**32**) и (**33**).



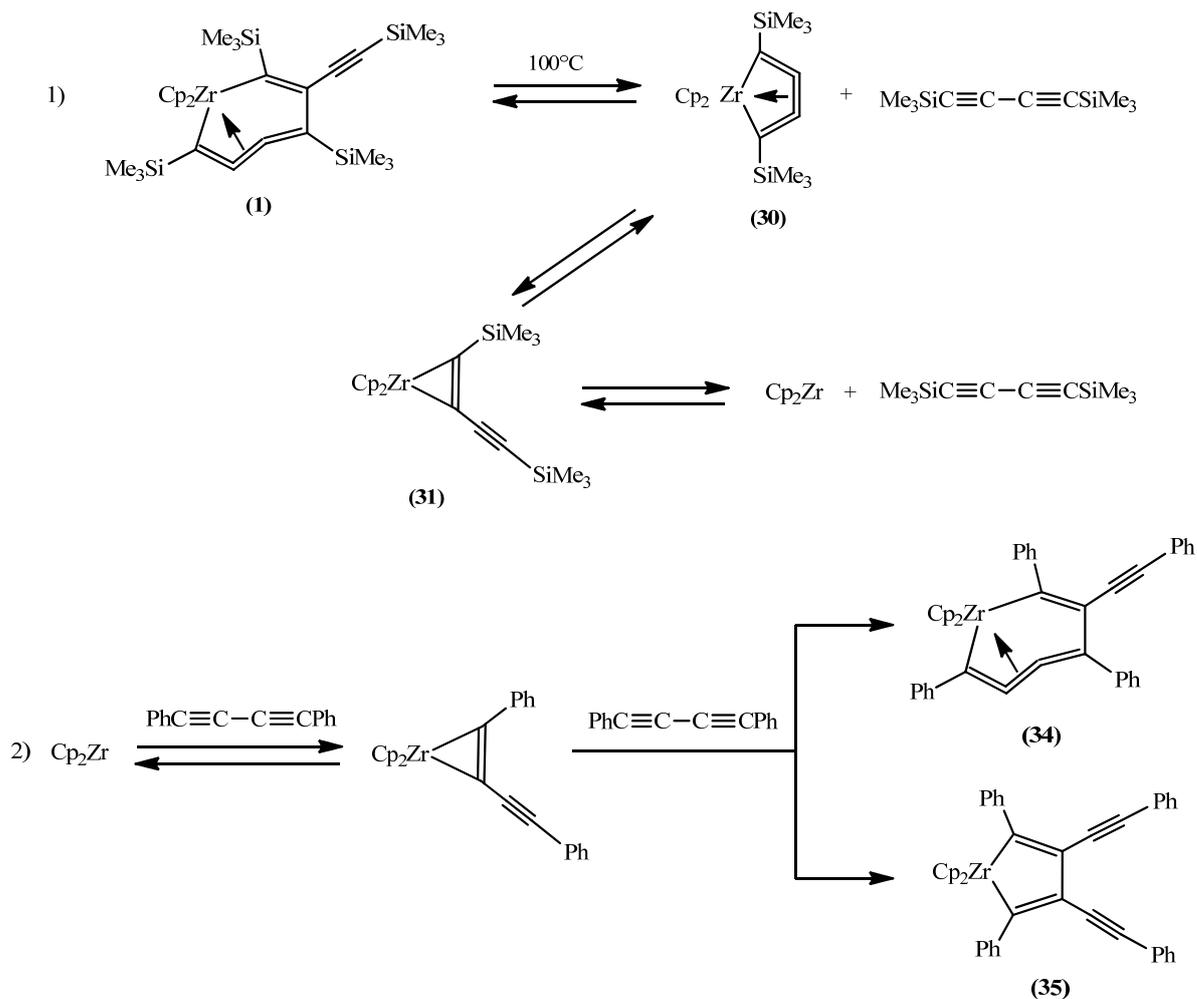
Для образования комплекса **32** был предложен такой же механизм, что и для образования **29** из **1** и толана, а для комплекса **33** – механизм, аналогичный образованию комплекса **17** из цирконациклокумулена **1** и ${}^t\text{BuC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}{}^t\text{Bu}$ (см. выше) [28].



Дважды другими продуктами, выделенными из реакционной смеси, оказались семичленный цирконацикломулен (**34**) и изомерный ему цирконациклопентадиен (**35**) [28].

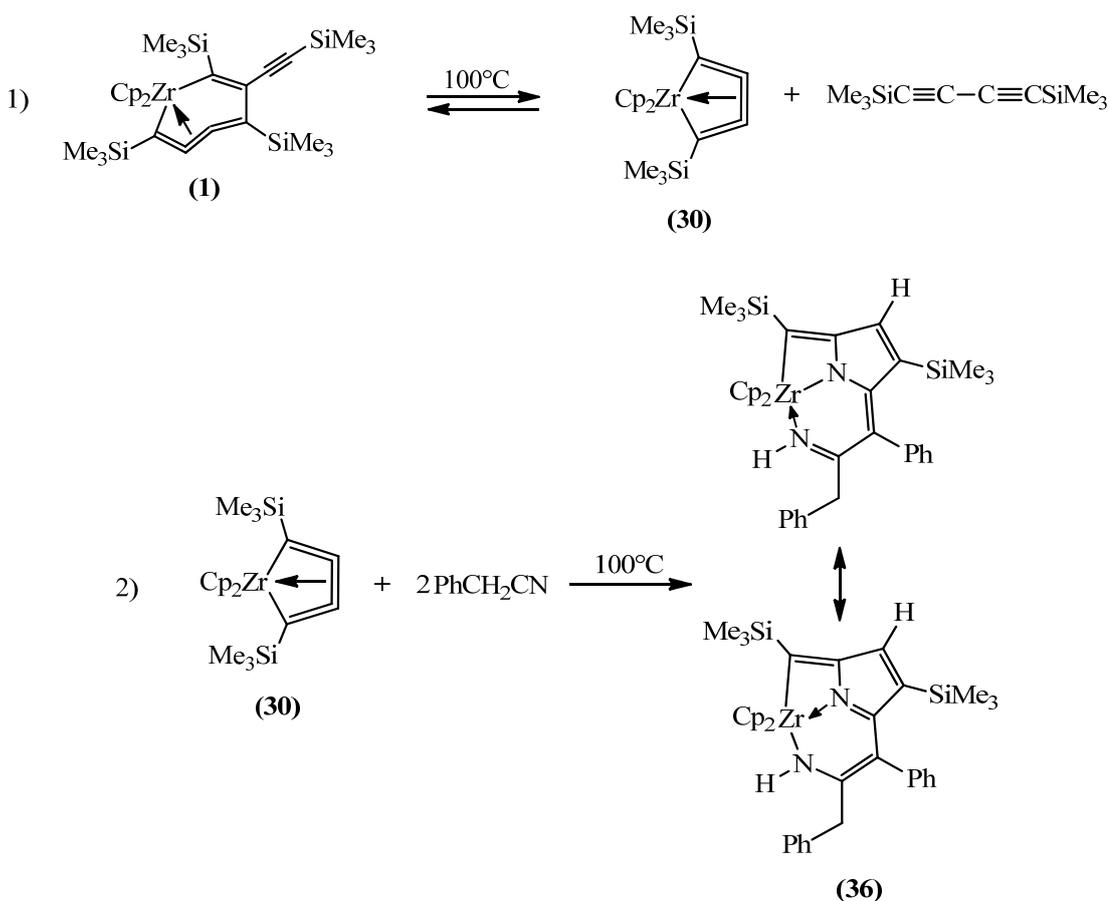


Образование этих металациклов сопровождается полным вытеснением обоих бис(триметилсилил)бутадиеновых фрагментов в исходном **1**, и, по-видимому, протекает по нижеприведенному механизму.



1.3.3. Взаимодействие семичленного цирконациклокумуленового комплекса **1** с фенилацетонитрилом

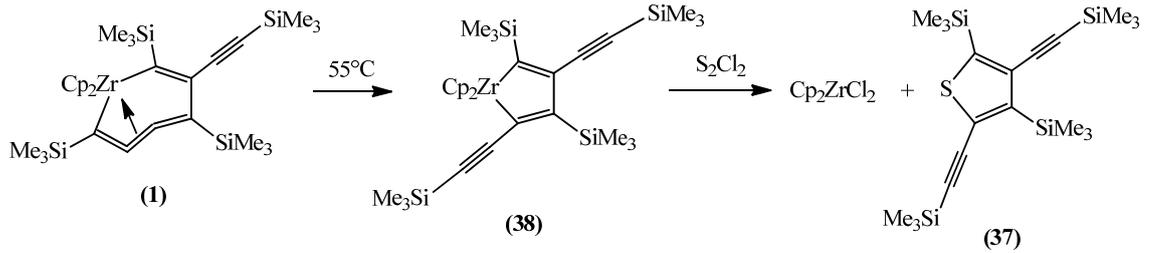
Авторы статьи [29] исследовали взаимодействие фенилацетонитрила PhCH_2CN с семичленным цирконациклокумуленовым комплексом **1** в толуольном растворе при 100°C и нашли, что при проведении этой реакции в течение 24 часов происходит образование необычного трициклического цирконоценового комплекса (**36**), содержащего конденсированные четырех-, пяти- и шестичленные кольца и координационную связь Zr-N . Комплекс был выделен из раствора с выходом 24% и полностью охарактеризован.



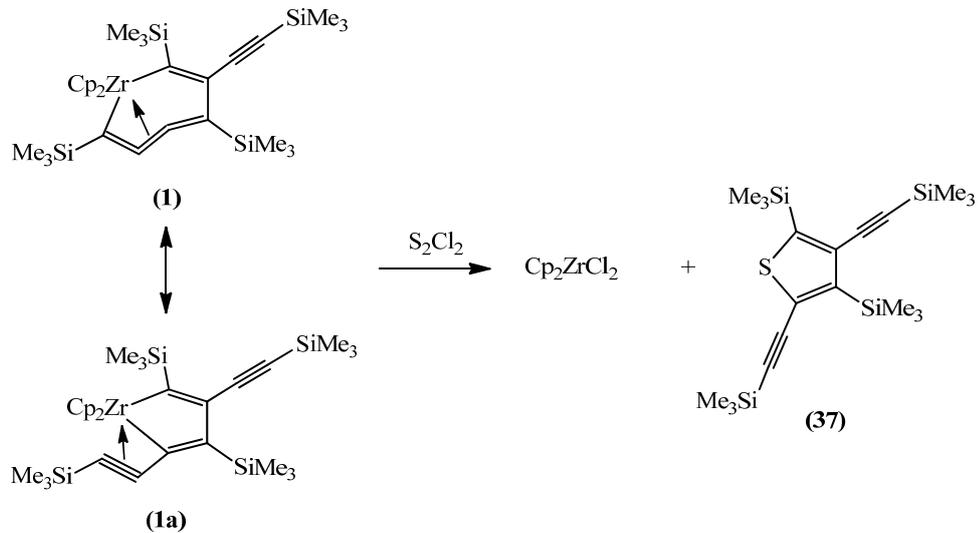
По данным РСА, электронное строение комплекса **36** может быть описано двумя резонансными структурами, отличающимися друг от друга расположением двойных и одинарных связей в шестичленном диазациркоцикле. По-видимому, на первых стадиях найденной реакции исходный **1** обратимо отщепляет молекулу бис(триметилсилил)диацетилена, превращаясь в пятичленный цирконациклокумулен **30**, который и реагирует далее сначала с одной, а затем и с другой молекулой PhCH_2CN , с образованием конечного трициклического комплекса **36**. Механизм этого превращения **30** в **36** пока не вполне ясен.

1.3.4. Взаимодействие семичленного цирконачклокумуленового комплекса **1** с S_2Cl_2

В работе [30] исследовано взаимодействие семичленного цирконачклокумулена **1** с S_2Cl_2 в ТГФ при 55° и показано, что в таких условиях происходит образование цирконоцендихлорида и тетразамещенного производного тиофена (**37**) с выходом 20%. Авторы предполагают, что в ходе реакции исходный **1** превращается в цирконачклопентадиеновый комплекс (**38**), который и является источником **37** при взаимодействии с S_2Cl_2 .



Однако, по нашему мнению [14], наиболее вероятным источником тетразамещенного тиофена **37** в данной реакции является соответствующая цирконачклопентадиеновая резонансная структура цирконачклокумулена **1**.



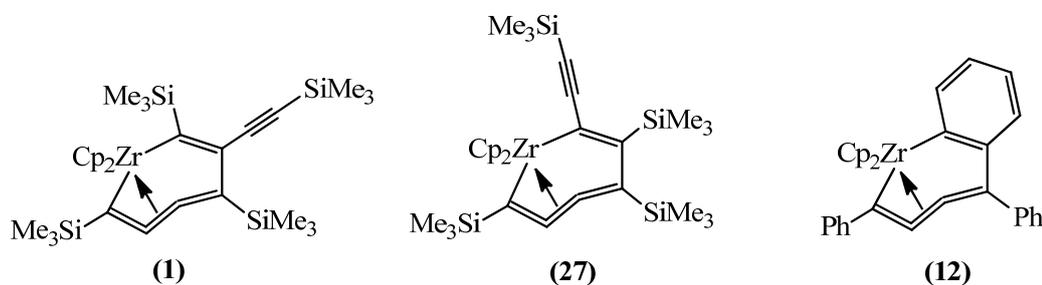
ГЛАВА 2

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом, приведенные в литературном обзоре данные показывают, что химия семичленных металацикло[3]кумуленовых комплексов достигла в последние десятилетия серьёзных успехов. Найдены удобные методы синтеза этих необычных соединений, получены первые данные об их реакционной способности. Особенно важным явилось обнаружение того факта, что в электронное строение металациклокумуленов такого типа существенный вклад вносит металациклопентадиеновая резонансная форма. Учитывая эту замечательную особенность семичленных металациклокумуленов, мы решили подробно изучить на примере соответствующих цирконоценовых производных их реакционную способность. Ниже приведены и обсуждаются результаты, полученные нами при исследовании протолиза семичленных цирконациклокумуленовых комплексов цирконоцена, а также реакции этих цирконациклов с карбонильными соединениями, *N*-бензилиденанилином и нитрилами. Сообщается, кроме того, о способности семичленных цирконациклокумуленов катализировать полимеризацию ϵ -капролактона с раскрытием цикла.

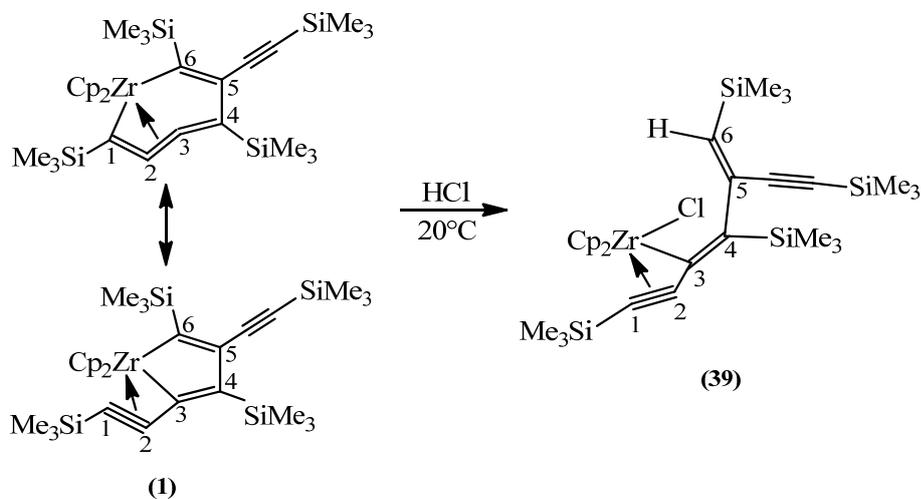
2.1. Протолиз семичленных цирконациклокумуленов

В качестве объектов исследования были выбраны три семичленных цирконациклокумуленовых комплекса цирконоцена, а именно, семичленный цирконациклокумулен Бухвальда **1**, его изомер **27**, синтезированный ранее в нашей лаборатории, а также *o*-фениленсодержащий цирконациклокумуленовый комплекс **12**, описанный французскими исследователями [19]. Эксперименты проводились при комнатной температуре в ТГФ, *n*-гексане и пиридине с использованием 4М раствора HCl в диоксане в качестве источника протонов.



Было найдено, что обработка раствора цирконациклокумулена **1** в ТГФ эквимольным количеством HCl в диоксане при 20°C приводит к расщеплению одной из Zr–C-связей исходного цирконацикла с образованием комплекса Cp₂Zr(Cl)–C(C≡CSiMe₃)=C(SiMe₃)–C(C≡CSiMe₃)=CH(SiMe₃) (**39**), выделенного из реакционной

смеси с выходом 64%. Комплекс был полностью охарактеризован аналитическими и спектральными методами, а его строение было определено рентгеноструктурным анализом.



В спектре ЯМР ^1H комплекса **39** в C_6D_6 наблюдаются четыре синглета протонов SiMe_3 -групп, синглет протонов циклопентадиенильных колец (δ 6,01 м.д.) и синглет винильного протона (δ 5,88 м.д.). Соотношение всех этих сигналов равно теоретическому для **39**. В спектре ЯМР ^{13}C наряду с сигналами SiMe_3 -групп и Cp -колец имеются четыре сигнала ацетиленовых атомов углерода (δ 101,0, 106,8, 114,1 и 115,7 м.д.), а также четыре сигнала атомов углерода винильных групп (δ 138,0 (C6), 143,2, 164,7 и 178,7 м.д.). Масс-спектр **39** содержит молекулярного иона с m/z 644 и характерные пики осколочных ионов с m/z 629 $[\text{M}-\text{Me}]^+$, 609 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 571 $[\text{M}-\text{SiMe}_3]^+$, 536 $[\text{M}-\text{SiMe}_3-\text{Cl}]^+$, 255 $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}]^+$, 220 $[\text{Cp}_2\text{Zr}]^+$.

Независимая часть ячейки комплекса **39** содержит две независимые молекулы (**39A** и **39B**) с близкими геометрическими параметрами. Структура **39A** показана на рис. 1, из которого следует, что в ходе реакции протон атакует атом углерода C6 цирконациклопентадиеновой резонансной формы исходного цирконацикла, что и приводит к образованию комплекса **39** в качестве конечного продукта. Тройная $\text{C}\equiv\text{C}$ -связь одного из триметилсилилацетиленидных заместителей в **39**, как и в вышеупомянутой цирконациклопентадиеновой резонансной форме, координирована с атомом циркония, что приводит к её удлинению (до 1.226(2)/1.227(2) Å в **39A/39B**) в сравнении с обычной некоординированной $\text{C}\equiv\text{C}$ -связью (1.19 Å). Другим следствием координации тройной связи C1–C2 является значительное отклонение углов Si1–C1–C2 и C1–C2–C3 от 180° (155.50(16)/155.39(16) $^\circ$ и 155.75(18)/155.48(18) $^\circ$). Напротив, некоординированная тройная связь C7–C8, принадлежащая другой $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -группе в этом комплексе, заметно короче (1.201(3)/1.204(3) Å), а соответствующие углы при sp-гибридизованных атомах углерода

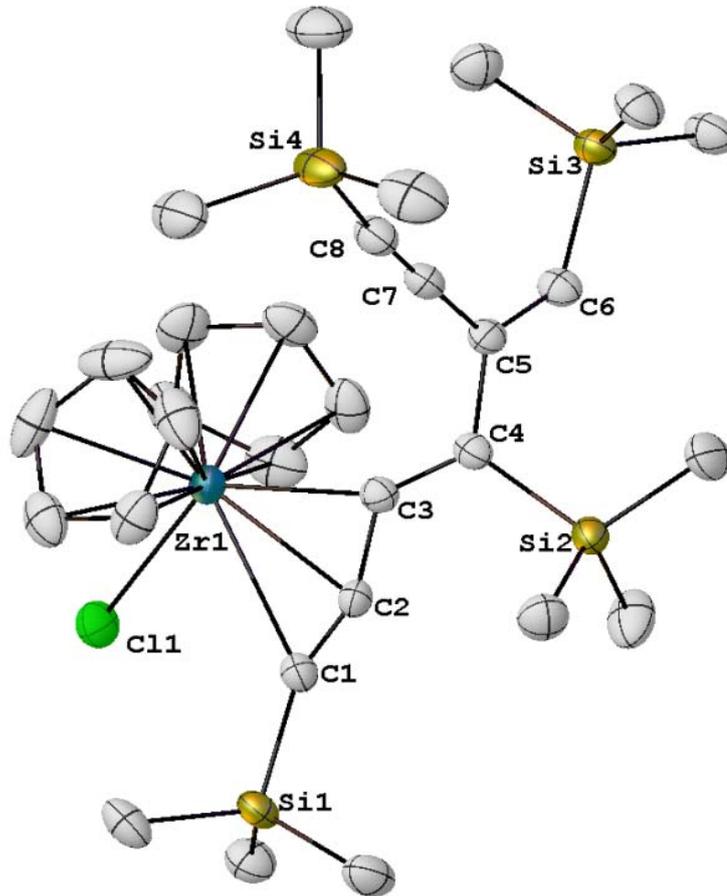
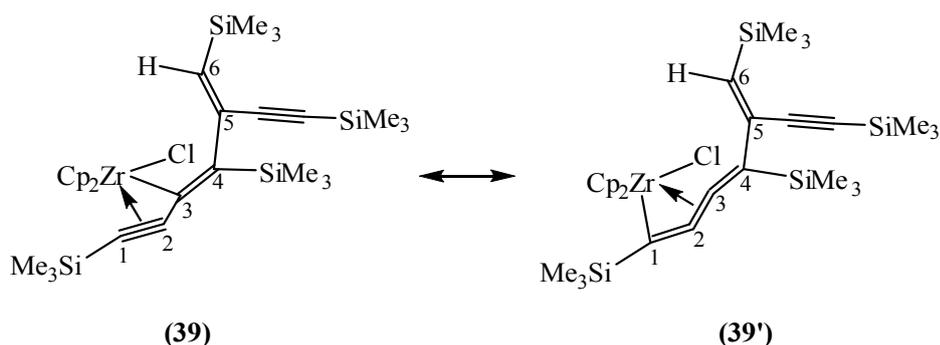


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса **39A**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Некоторые наиболее важные значения длин связей (Å) и валентных углов (°): Zr1–Cl1 2.5624(5), Zr1–C1 2.7358(18), Zr1–C2 2.4920(17), Zr1–C3 2.3551(18), C1–C2 1.226(2), C2–C3 1.395(2), C3–C4 1.349(2), C4–C5 1.501(2), C5–C7 1.441(3), C7–C8 1.201(3), C5–C6 1.341(2), Si1–C1–C2 155.50(16), C1–C2–C3 155.75(18), C2–C3–C4 128.92(17), C5–C7–C8 177.1(2), C7–C8–Si4 171.90(19).

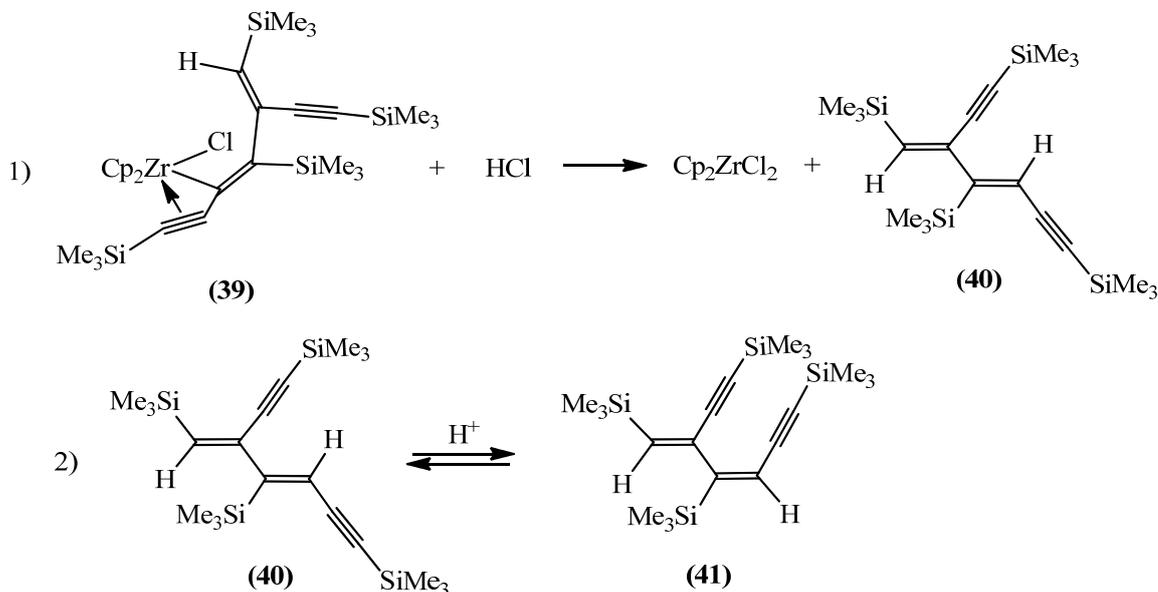
близки к 180° ($\text{Si4-C8-C7 } 171.90(19)/174.84(18)^\circ$ и $\text{C8-C7-C5 } 177.1(2)/176.8(2)^\circ$). Длины двойных связей C3-C4 и C5-C6 в **39** равны $1.349(2)/1.349(2) \text{ \AA}$ и $1.341(2)/1.348(2) \text{ \AA}$ соответственно. Спектр КР соединения **39** содержит полосы колебаний $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ при 2134 и 1979 см^{-1} .

Следует, однако, отметить, что связь C2-C3 в **39** ($1.395(2)/1.395(2) \text{ \AA}$) заметно короче, чем типичные одинарные C-C-связи в $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{C}$ -фрагментах ($1.42-1.44 \text{ \AA}$). Это может указывать на некоторый вклад [3]кумуленовой резонансной формы **39'** в электронное строение комплекса **39**.



Цирконоценовый фрагмент в **39** имеет строение клиновидного сэндвича. Атомы углерода C1, C2, C3, C4 и атом хлора расположены в биссекторной плоскости двугранного угла ($52.35^\circ/52.68^\circ$) этого сэндвича, образованного $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -кольцами. Расстояние Zr-Cl составляет $2.5624(5)/2.5735(5) \text{ \AA}$.

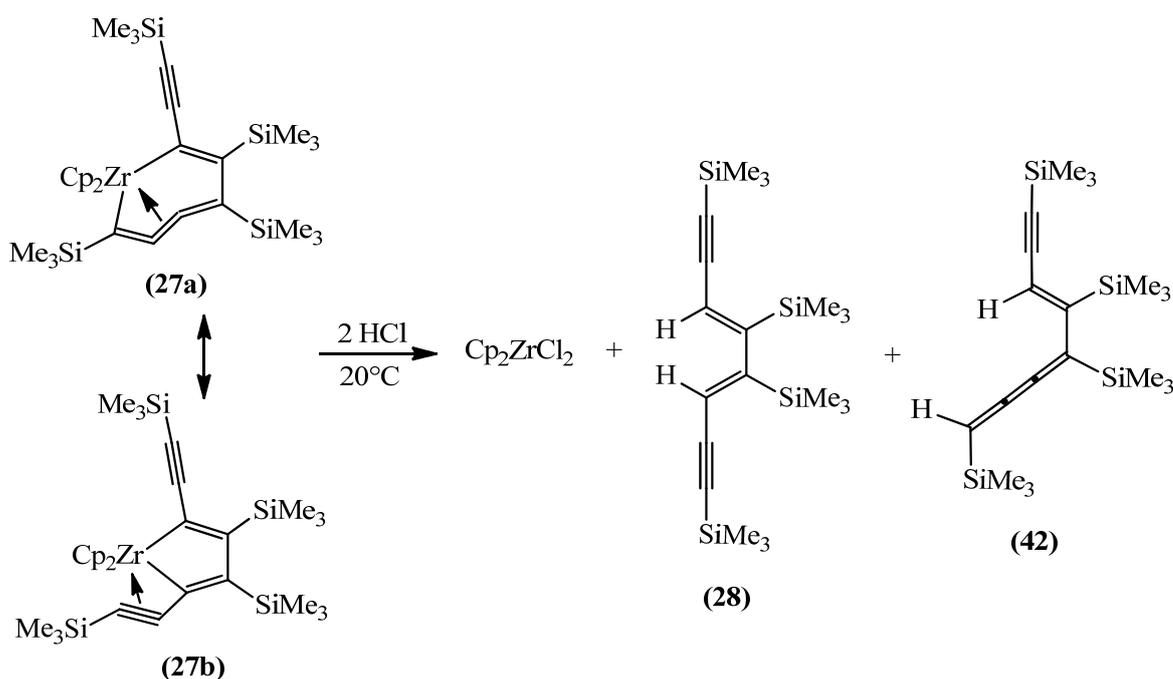
Взаимодействие раствора **39** в ТГФ с избытком HCl в диоксане ($\text{HCl} : \mathbf{39} \approx 7,4 : 1$) при комнатной температуре приводит к мгновенному расщеплению Zr-C3-связи исходного комплекса с образованием Cp_2ZrCl_2 и двух изомерных бис-енинов **40** и **41**, которые были идентифицированы спектрами ЯМР.



Можно предположить, что на первой стадии протолиза происходит образование Cp_2ZrCl_2 и бис-енина **40**, который затем изомеризуется в бис-енин **41** под действием HCl как катализатора. Из схемы также видно, что при взаимодействии с HCl исходный комплекс **39** реагирует в своей ацетиленовой резонансной форме, а не в [3]кумуленовой.

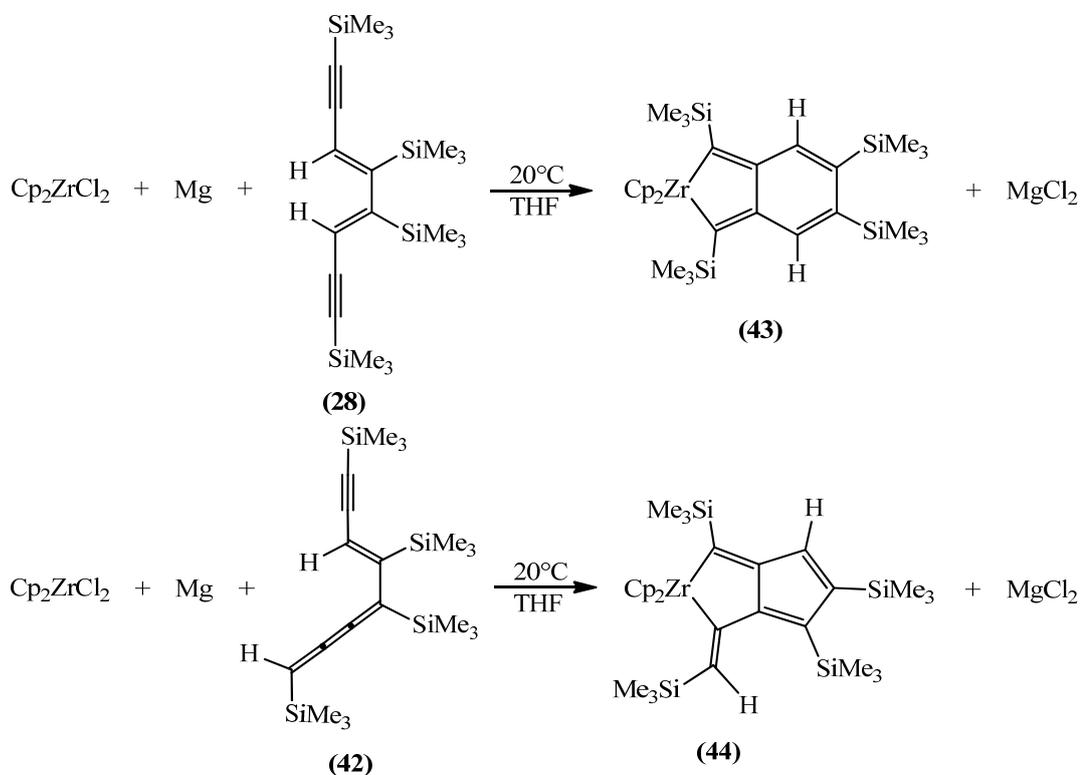
Мольное соотношение **40** : **41** в продуктах протолиза **39** при проведении реакции в ТГФ составляет 50 : 50. При использовании *n*-гексана в качестве растворителя вместо ТГФ относительное количество бис-енина **41** падает (**40** : **41** = 71 : 29), а когда пиридин используется в качестве растворителя, лишь бис-енин **40** наряду с Cp_2ZrCl_2 образуются в ходе протолиза. Аналогичные результаты были получены при исследовании протолиза цирконацикла **1** в ТГФ, *n*-гексане и пиридине с избытком HCl в диоксане (HCl : **1** = 2.2 : 1).

Как было отмечено в литературном обзоре, протолиз цирконациклокумулена **27** в ТГФ двумя эквивалентами HCl в диоксане исследовался ранее в работе [28], и было показано, что в ходе этой реакции происходит расщепление обеих $\text{Zr}-\text{C}$ -связей исходного цирконацикла с образованием Cp_2ZrCl_2 и симметричного бис-енина **28**. Структура соединения **28** была установлена методом РСА, и его образование является результатом протолиза цирконациклопентадиеновой резонансной формы **27b** исходного цирконацикла. В настоящей работе мы продолжили исследование протолиза комплекса **27** двумя эквивалентами HCl в диоксане и нашли, что в результате этой реакции образуется еще одно непредельное соединения (**42**), содержащее в своей структуре [3]кумуленовую группу, связанную с ениновым фрагментом. Источником этого продукта является цирконациклокумуленовая резонансная форма (**27a**) исходного цирконацикла.



При проведении протолиза **27** в ТГФ молярное соотношение **28** : **42** в продуктах реакции равно 73 : 27. Замена ТГФ *n*-гексаном несколько увеличивает относительное количество **42** в смеси (**28** : **42** = 68 : 32). При проведении реакции в пиридине образуется только лишь симметричный бис-енин **28**. Если реакцию **27** с HCl проводить при эквимольном соотношении реагентов, то часть исходного комплекса остается непрореагировавшей, и конечными продуктами реакции, как и прежде, являются Cp_2ZrCl_2 , **28** и **42**.

Следует отметить, что, в отличие от бис-енина **28**, соединение **42** не удалось выделить из реакционной смеси в аналитически чистом состоянии, и вывод о его структуре первоначально был сделан на основании изучения спектров ЯМР ^1H и ^{13}C . Дополнительные сведения в пользу предполагаемого строения **42** были получены из эксперимента, в котором реакционная смесь, полученная после проведения протолиза **27** и содержащая Cp_2ZrCl_2 , **28** и **42**, обрабатывалась (после удаления растворителя) металлическим магнием в ТГФ при размешивании ($\text{Mg} : \text{27} = 1 : 1$) в течение четырех часов при комнатной температуре в атмосфере аргона. И оказалось, что в таких условиях бис-енин **28** превращается в цирконабицикл **43**, а из соединения **42** образуется цирконабицикл **44**. По данным спектров ЯМР, молярное соотношение **43** : **44** в растворе после проведения реакции составляло $\sim 2 : 1$.



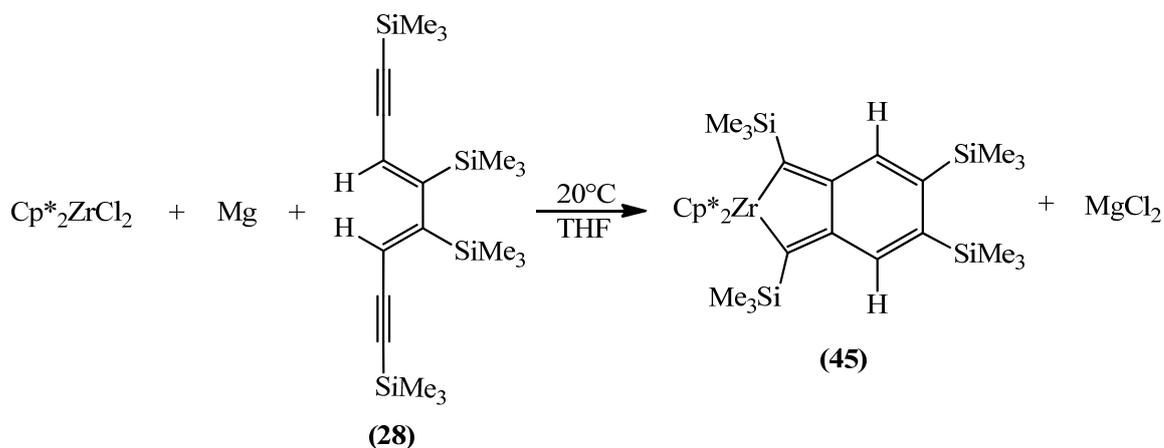
Оба цирконабицикла были выделены из реакционной смеси в аналитически чистом состоянии с выходами 23 и 8% соответственно и полностью охарактеризованы. Для комплекса **44** (в виде сольвата $\text{44}\cdot\text{Et}_2\text{O}$) был также проведено рентгеноструктурное

исследование.

Спектр ЯМР ^1H комплекса **43** в C_6D_6 очень простой и содержит четыре синглета протонов с δ 0,24 (SiMe_3), 0,33 (SiMe_3), 5,91 (Cr) и 6,80 ($\text{CH}=\text{}$) м.д., а в спектре ЯМР ^{13}C присутствуют семь сигналов, полностью соответствующих строению **43**. Спектр ЯМР ^1H комплекса **44** более сложный и содержит четыре сигнала протонов неэквивалентных триметилсилильных групп, синглет Cr-колец и два синглета винильных протонов с δ 6,50 ($\text{C}(3)\text{H}$) и 7,39 ($\text{C}(8)\text{H}$) м.д. (нумерацию см. рис. 2). В масс-спектрах бициклов **43** и **44** наблюдается пик молекулярного иона (с m/z 610) и характерные пики осколочных ионов.

На рис. 2 показана структура соединения **44**. Комплекс состоит из клиновидного $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}$ -сэндвича и практически плоского восьмичленного цирконабицикла, содержащего два конденсированных пятичленных кольца и три эндоциклические сопряженные двойные $\text{C}=\text{C}$ -связи ($\text{C}1\text{-C}2$ 1.368(2) Å, $\text{C}3\text{-C}4$ 1.361(2) Å, $\text{C}5\text{-C}6$ 1.384(2) Å). Комплекс содержит также экзоциклическую двойную $\text{C}7\text{-C}8$ -связь (1.349(2) Å). Атомы циркония и углерода цирконабицикла, а также атом $\text{C}8$ вышеуказанной экзоциклической двойной $\text{C}=\text{C}$ -связи находятся в бисекторной плоскости двугранного угла ($50.11(13)^\circ$), образованного $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -кольцами.

Вывод о структуре комплекса **43** был нами сделан на основании аналитических и спектральных данных. В дополнение к этому была проведена реакция выделенного бисенина **28** с перметилированным цирконодихлоридом $\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2$ и магнием в ТГФ ($\text{Mg} : \text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2 = 1 : 1$) при комнатной температуре под Ar и было показано, что продукт этой реакции, а именно, комплекс **45**, имеет, по данным РСА, структуру, полностью аналогичную, предложенной для **43**.



Независимая часть ячейки комплекса **45** содержит две кристаллографически независимые молекулы **45A** и **45B**, близкие по своим геометрическим параметрам. Структура **45A** изображена на рис. 3.

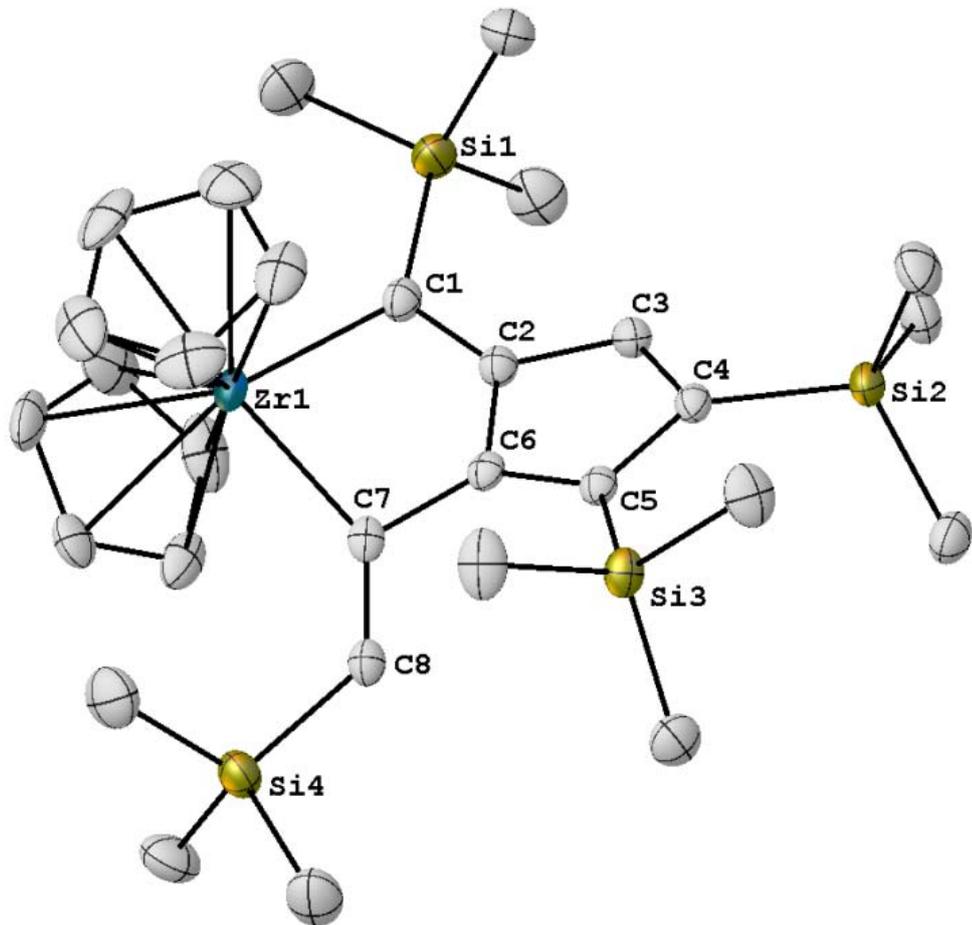


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса **44**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Некоторые наиболее важные значения длин связей (Å) и валентных углов (°): Zr1–C1 2.2616(16), Zr1–C7 2.2912(15), C1–C2 1.368(2), C2–C3 1.463(2), C3–C4 1.361(2), C4–C5 1.508(2), C5–C6 1.384(2), C6–C7 1.480(2), C2–C6 1.497(2), C7–C8 1.349(2), C1–Zr1–C7 85.15(5), Zr1–C1–C2 103.38(10), Zr1–C7–C6 100.13(9), C1–C2–C3 128.82(14), C1–C2–C6 125.83(14), C3–C2–C6 104.39(12), C2–C3–C4 110.97(13), C2–C6–C5 108.64(13), C2–C6–C7 120.50(13), C3–C4–C5 107.55(13), C5–C6–C7 130.86(13), C6–C7–C8 119.65(14), C7–C8–Si4 132.13(13).

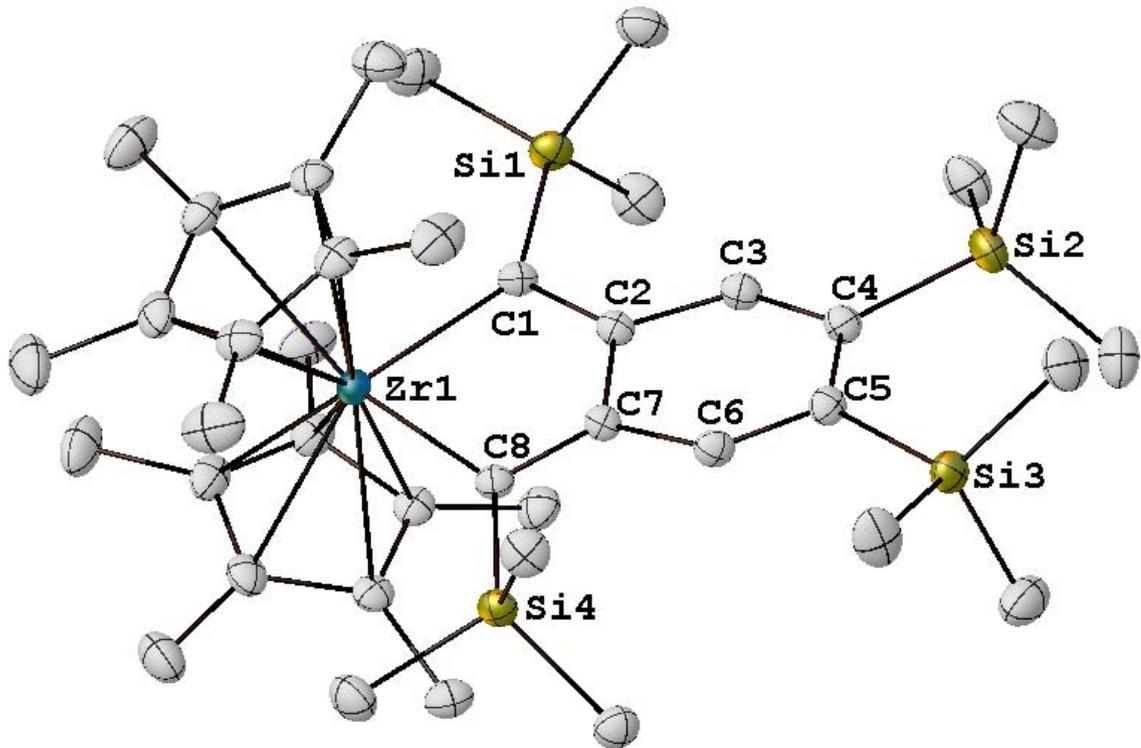


Рис. 3. Молекулярная структура соединения **45A**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Некоторые наиболее важные значения длин связей (Å) и валентных углов (°): Zr1–C1 2.2820(18), Zr1–C8 2.2884(18), C1–C2 1.391(2), C2–C3 1.465(2), C3–C4 1.357(3), C4–C5 1.479(2), C5–C6 1.356(3), C6–C7 1.461(2), C7–C8 1.387(2), C2–C7 1.495(2), C1–Zr1–C8 83.54(6), Zr1–C1–C2 104.31(12), Zr1–C8–C7 104.18(12), C1–C2–C3 121.49(16), C1–C2–C7 123.74(16), C2–C3–C4 127.52(17), C2–C7–C8 123.88(16), C3–C4–C5 117.29(16), C4–C5–C6 117.26(16), C5–C6–C7 127.89(17), C6–C7–C8 121.69(16), C2–C7–C6 114.42(15).

Как видно из рисунка, синтезированный комплекс **45**, как и **43**, характеризуется наличием в его молекуле такого же девятичленного цирконабицикла, содержащего конденсированные пяти- и шестичленные циклы и четыре эндоциклические сопряженные двойные C=C-связи (C1–C2 1.391(2)/1.385(2) Å, C3–C4 1.357(3)/1.352(3) Å, C5–C6 1.356(3)/1.352(3) Å, C7–C8 1.387(2)/1.385(2) Å). Как и в комплексе **44**, цирконабицикл в **45** практически плоский и расположен в биссекторной плоскости двугранного угла, образованного η^5 -C₅H₅-кольцами. Химические сдвиги атомов в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C комплекса **45**, за исключением Cp*-колец, близки по своим значениям к химическим сдвигам атомов водорода и углерода в комплексе **43**. В масс-спектре комплекса **45** наблюдаются молекулярный ион с *m/z* 750 и характерные пики осколочных ионов с *m/z* 735 [M–Me]⁺, 677 [M–SiMe₃]⁺, 392 [M–Cp*₂Zr+2H]⁺, 317 [M–Cp*₂Zr–SiMe₃]⁺, 287 [M–Cp*₂Zr–SiMe₃–2Me]⁺, 73 [SiMe₃]⁺.

На схеме 1 (см. след. стр.) показан предполагаемый механизм образования комплексов **43** и **44**. Можно полагать, что вначале происходит *цис*-, *транс*-изомеризация исходных **28** и **42** в **46** и **47**, соответственно, под действием цирконоцена Cp₂Zr, генерируемого в ходе реакции Cp₂ZrCl₂ с магнием в ТГФ. На следующих стадиях получившиеся **46** и **47** реагируют с Cp₂Zr с образованием промежуточных диацетиленового и, соответственно, ацетилен[3]кумуленового комплексов, после чего промежуточный диацетиленовый комплекс даёт конечный цирконабицикл **43**, а ацетилен[3]кумуленовый комплекс превращается в цирконабицикл **48**. Последующая *цис*-, *транс*-изомеризация экзоциклического олефинового фрагмента в **48** под действием Cp₂Zr [31] приводит к образованию конечного цирконабицикла **44**. Способность цирконоцена Cp₂Zr образовывать цирконациклопентадиеновые металлациклы при взаимодействии с ацетиленами, как это происходит в реакции Cp₂Zr с **46**, хорошо известна [32]. Один из возможных механизмов изомеризации **28** в **46** и **42** в **47** включает обратимое образование цирконациклоалленовых металлациклов при взаимодействии Cp₂Zr с **28** и **42** [33,34] (Схема 2).

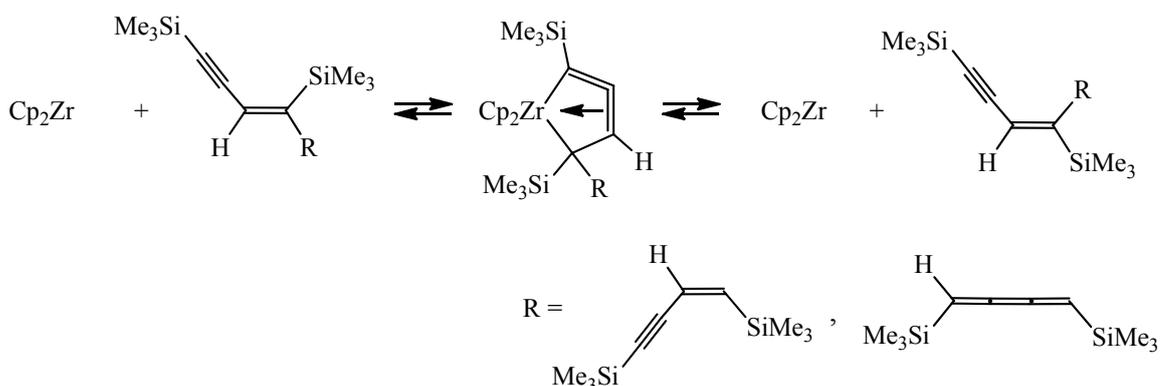


Схема 2. Возможный механизм изомеризации соединений **28** и **42**.

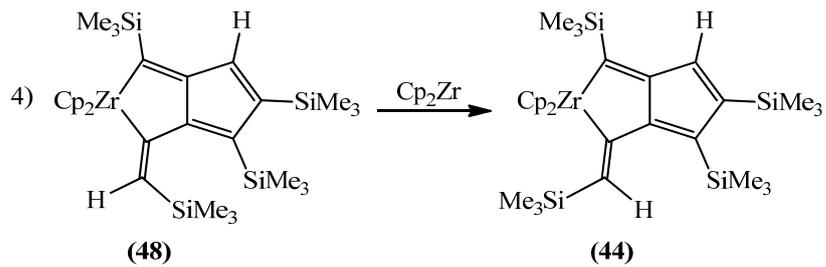
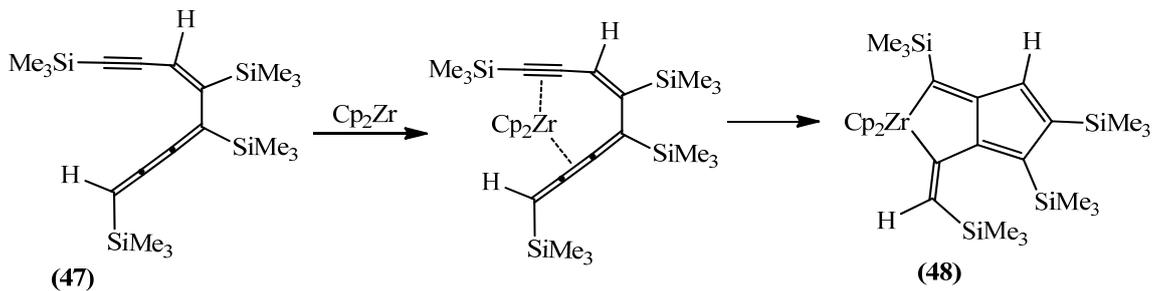
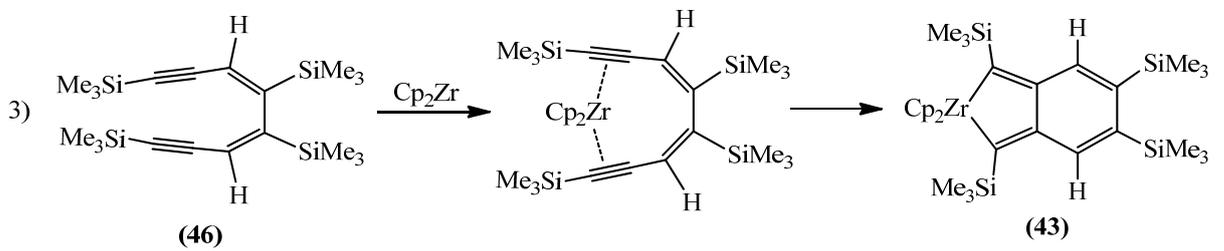
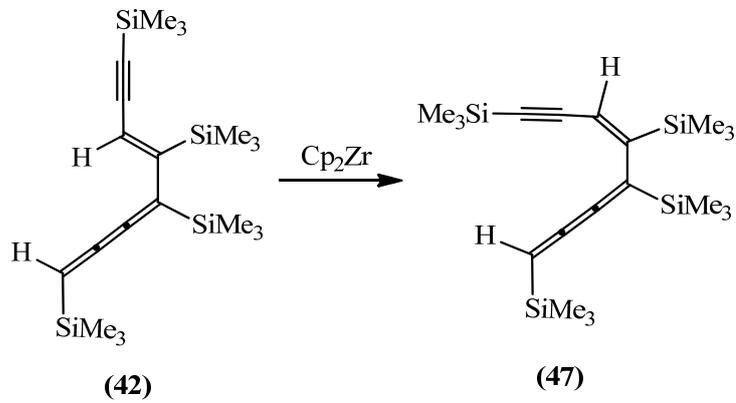
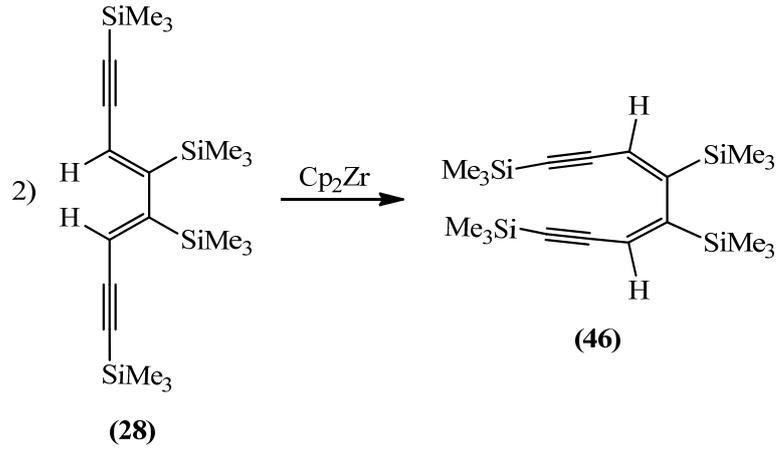
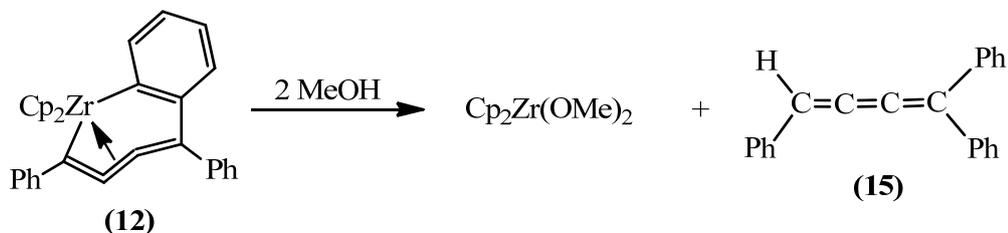
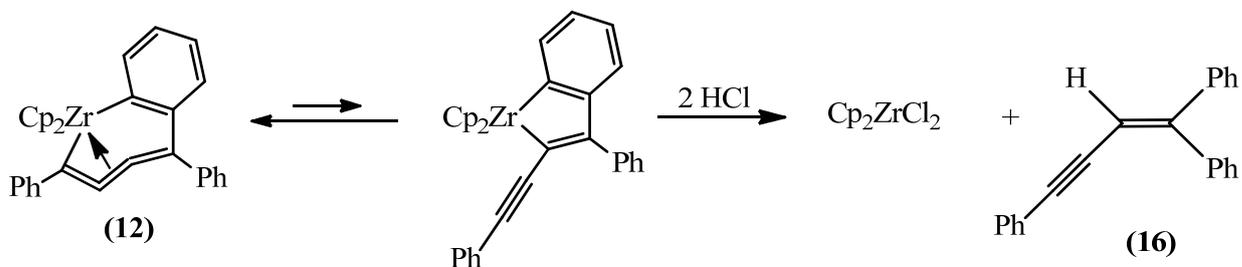


Схема 1. Предполагаемый механизм образования комплексов **43** и **44**.

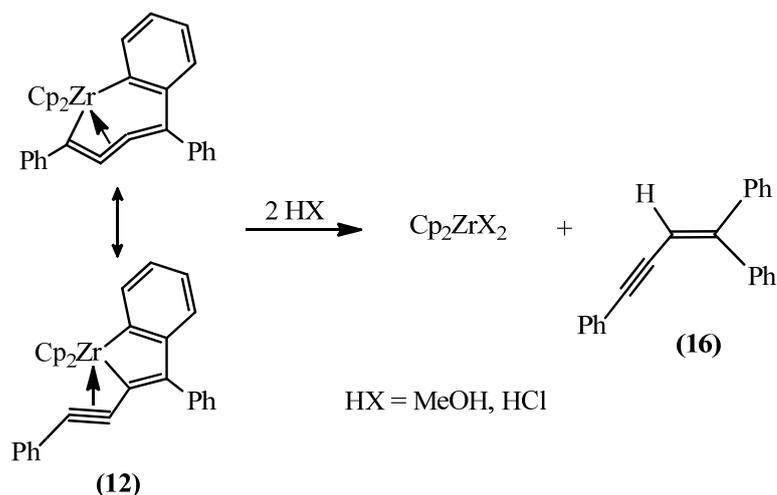
Протолиз цирконациклокумулена **12** метанолом ($12 : \text{MeOH} = 1 : 2.2$), как уже отмечалось в литературном обзоре, изучался в работе [19], и было показано, что реакция приводит к образованию желтого продукта, для которого была предложена [3]кумуленовая структура (**15**) на основании данных элементного анализа, ИК-спектров, а также спектров ЯМР ^1H и ^{13}C .



Это же самое соединение было выделено позже другими авторами из продуктов реакции комплекса **12** с 3H HCl . Однако более детальное исследование полученного соединения методом ЯМР привело авторов этой работы [21] к заключению, что выделенный продукт имеет в действительности строение 1,1',4-трифенилбут-3-ен-1-ина (**16**), а не [3]кумулена **15**. Было высказано также предположение, что источником соединения **16** в реакции цирконацикла **12** с HCl является соответствующий цирконациклопентадиеновый комплекс, который, по мнению авторов [21], находится в равновесии с исходным цирконациклокумуленом **12**.

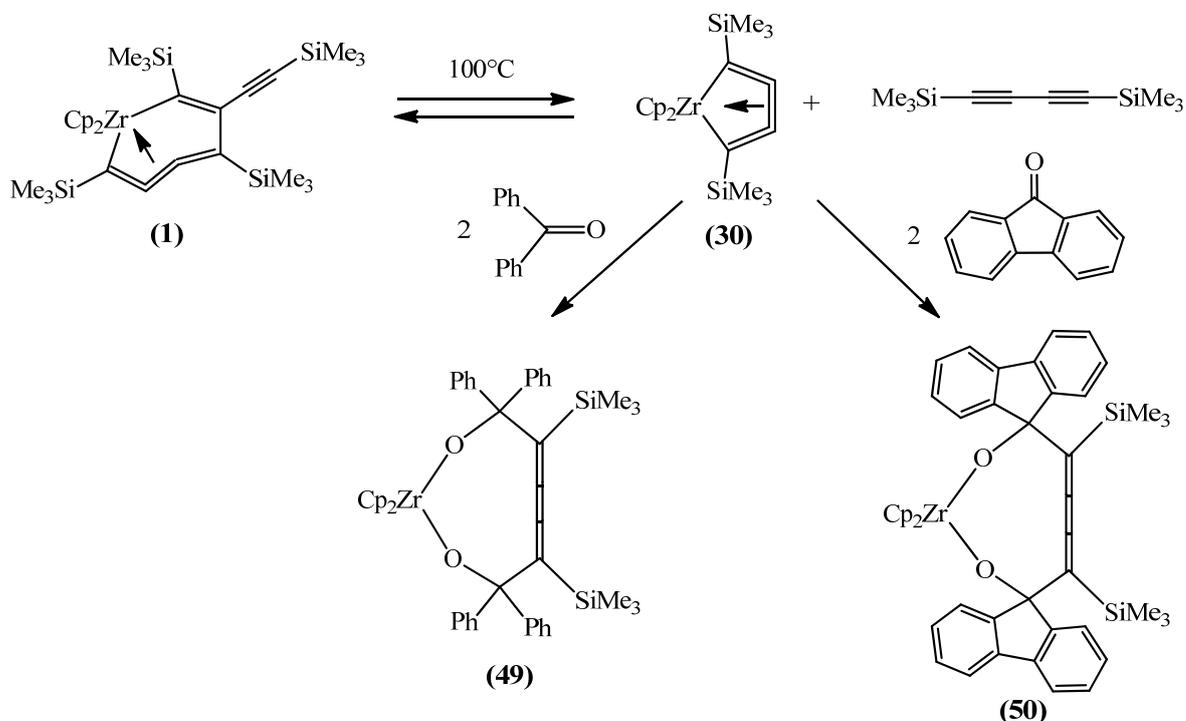


Мы изучили реакцию протолиза комплекса **12** двумя эквивалентами 4М раствора HCl в диоксане и нашли, что в таких условиях, как и в вышеуказанных реакциях **12** с метанолом и 3H HCl , образуется енин **16**, а не [3]кумулен **15**. Однако для объяснения этого факта, по нашему мнению, нет необходимости в гипотезе о существовании равновесия между **12** и вышеуказанным цирконациклопентадиеновым металлациклом. Очевидно, источником енина **16** во всех этих реакциях является цирконациклопентадиеновая резонансная форма исходного комплекса **12**. Было показано также, что протолиз цирконацикла **12** эквимольным количеством HCl в диоксане дает тот же самый енин **16** и соответствующее количество непрореагировавшего исходного комплекса.



2.2. Реакции семичленных цирконациклокумуленовых комплексов с карбонильными соединениями

Эксперименты проводили в толуольном растворе при 20-100°C под Ar с использованием соединений **1** и **17** в качестве семичленных цирконациклокумуленов и различных альдегидов и кетонов, а также хинонов в качестве карбонильных соединений. Было найдено, что при нагревании **1** в толуоле при 100°C с двумя эквивалентами бензофенона в течение 20 ч. образуется свободный бис(триметилсилил)диацетилен и девятичленный диоксацирконацикл (**49**), содержащего бутатриенильную группу в кольце [35].



Комплекс был выделен из раствора с выходом 58% и полностью охарактеризован. В таких же условиях взаимодействие **1** с флуореноном приводит к образованию

аналогичного диоксацирконацикла (**50**), выделенного из смеси с выходом 40%.

Ацетон, бензальдегид, ацетофенон и циклогексанон также реагируют с семичленным цирконациклокумуленом **1** при нагревании, однако все наши попытки выделить какие-либо индивидуальные соединения из раствора окончились неудачей.

Полученные комплексы **49** и **50** представляют собой стабильные на воздухе бесцветные кристаллические вещества, растворимые в ароматических углеводородах и эфирных растворителях. В их спектрах ЯМР ^1H в C_6D_6 наблюдаются синглеты протонов триметилсилильных групп (с δ 0,10 и -0.12 м.д.), синглеты протонов $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -колец (с δ 5,60 и 5,71 м.д.) и мультиплеты протонов ароматических групп, в соотношении, близком к теоретическому. Спектры ЯМР ^{13}C комплексов **49** и **50** наряду с другими сигналами показывают синглеты атомов углерода бутатриенильной группы (с δ 136,1 и 174.1 м.д. для **49** и с δ 130.4 и 175.9 м.д. для **50**). В спектрах КР комплексов наблюдается характерная полоса валентных колебаний кумулированной бутатриенильной группы при 2042 см^{-1} (для **49**) и 2058 см^{-1} (для **50**). Масс-спектры **49** и **50** содержат характерные пики осколочных ионов с m/z 584 $[\text{M}-\text{Me}_3\text{SiC}_4\text{SiMe}_3]^+$; 402 $[\text{M}-\text{Me}_3\text{SiC}_4\text{SiMe}_3-\text{Ph}_2\text{CO}]^+$; 220 $[\text{Cr}_2\text{Zr}]^+$ (для **49**) и m/z 580 $[\text{M}-\text{Me}_3\text{SiC}_4\text{SiMe}_3]^+$; 402 $[\text{M}-\text{Me}_3\text{SiC}_4\text{SiMe}_3-\text{флуоренон}]^+$; 220 $[\text{Cr}_2\text{Zr}]^+$ (для **50**).

Молекулярная структура комплекса **49** показана на рис. 4. Комплекс состоит из сэндвичевого фрагмента $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}$ и девятичленного диоксацирконацикла, содержащего бутатриенильную группу в биссекторной плоскости двугранного угла, образованного Cr-кольцами. Геометрия кумуленового фрагмента в соединении **49**, в противоположность исходному комплексу **1**, близка к линейной (углы C2–C3–C4 и C3–C4–C5 равны $173.3(11)$ и $173.5(10)^\circ$ соответственно), а центральная C3–C4-связь в этом фрагменте, как и в обычных некоординированных ациклических бутатриенах, значительно короче ($1.264(14)$ Å) типичной двойной C=C-связи (1.331 Å). Как уже указывалось выше, в исходном комплексе **1** центральная C=C-связь кумуленового фрагмента существенно удлинена (до $1.298(6)$ Å) вследствие её координации с атомом циркония. Таким образом, в цирконацикле **49**, в противоположность исходному соединению **1**, центральная C=C-связь бутатриенильного фрагмента не взаимодействует с цирконием. Длины концевых связей C2–C3 и C4–C5 кумуленового фрагмента в **49** составляют $1.331(13)$ и $1.323(13)$ Å соответственно.

В соответствии с такой структурой комплекс **49** легко реагирует с раствором HCl в диоксане при комнатной температуре с образованием Cr_2ZrCl_2 и *цис*-[3]кумуленового диола **51**, выделенного из смеси с выходом 85% и полностью охарактеризованного аналитическими и спектральными методами.

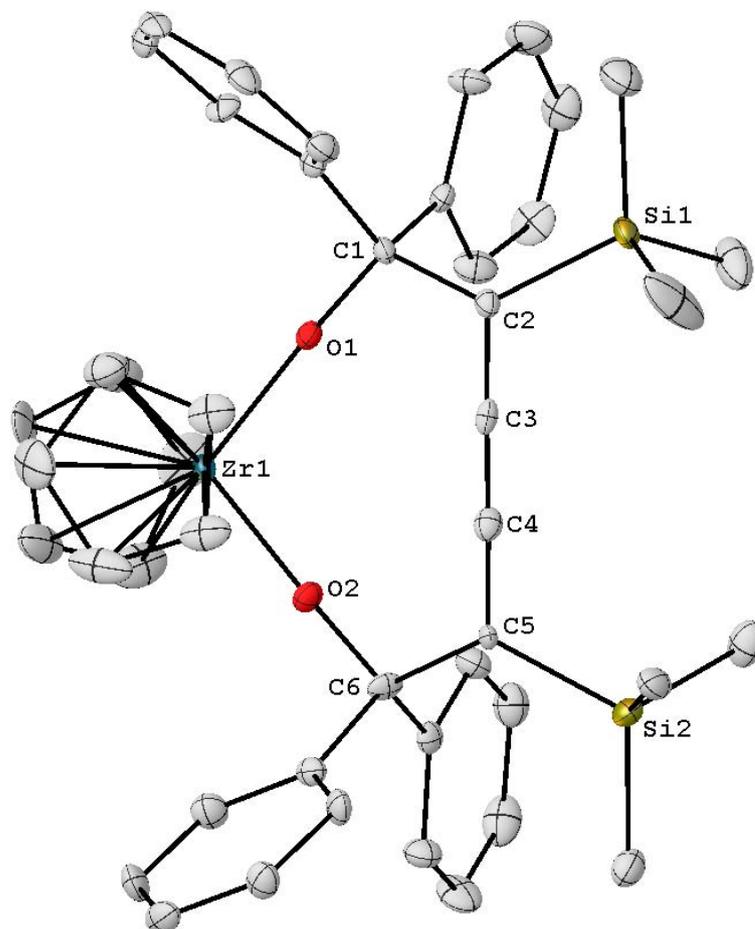
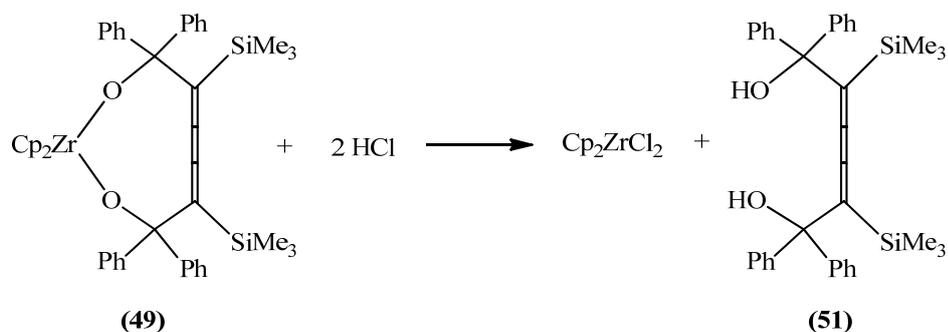


Рис. 4. Молекулярная структура комплекса **49**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Некоторые наиболее важные значения длин связей (Å) и валентных углов (°): Zr1–O1 1.971(6), C1–O1 1.394(10), C1–C2 1.550(12), C2–C3 1.331(13), C3–C4 1.264(14), C4–C5 1.323(13), C5–C6 1.554(12), C6–O2 1.410(11), Zr1–O2 1.958(6), O1–Zr1–O2 104.2(3), Zr1–O1–C1 161.8(6), O1–C1–C2 110.5(7), C1–C2–C3 115.8(8), C2–C3–C4 173.3(11), C3–C4–C5 173.5(10), C4–C5–C6 115.9(8), C5–C6–O2 109.6(7), Zr1–O2–C6 165.3(6).



По данным рентгеноструктурного анализа (рис.5), [3]кумуленовая группа в этом диоле, как и в комплексе **49**, имеет практически линейную геометрию (валентные углы C2–C3–C4 и C3–C4–C5 составляют 173.49 (13) и 175.45(13)° соответственно), тогда как длины связей C2–C3, C3–C4 и C4–C5 (1.3254(17), 1.2690(18), 1.3284(17) Å) близки к соответствующим расстояниям в цирконацикле **49**. В спектре комбинационного рассеяния соединения **51** содержится полоса $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C})$ кумуленовой группы при 2026 см⁻¹. Соответствующая полоса в КР-спектрах комплекса **49** наблюдается при 2042 см⁻¹.

Рентгеноструктурное исследование комплекса **50** (в виде сольвата **50**·0,5C₆H₆) показало, что он сходен по своему строению с **49** (см. рис. 6). Как и в цирконацикле **49**, бутатриенильный фрагмент в **50** близок к линейному (углы C2–C3–C4 и C3–C4–C5 равны 176.17(14) и 176.43(14)° соответственно), а его центральная C3–C4-связь (1.2686(18) Å) вновь значительно короче, чем типичная двойная C=C-связь, что указывает на отсутствие какого-либо взаимодействия между этой связью и атомом циркония. Длины связей C2–C3 и C4–C5 равны 1.3205(17) и 1.3233(17) Å. Спектр КР комплекса содержит полосу $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C})$ при 2058 см⁻¹.

Предполагаемый механизм образования комплексов **49** и **50** (см. выше) включает стадии двойного внедрения молекул карбонильного соединения по Zr–C-связям промежуточного пятичленного цирконациклокумулена **30**, который, вероятно, находится в равновесии с исходным **1** при 100°C [35]. Существование такого равновесия было ранее постулировано в работе [28]. О синтезе и строении стабильных пятичленных титана-, циркона- и гафнациклокумуленов $\text{Cp}_2\text{M}(\eta^4\text{-}^t\text{BuC}_4^t\text{Bu})$, где M = Ti, Zr, Hf, см. ссылки [6-8]. Было также показано, что вышеуказанный цирконациклокумуленовый комплекс $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^4\text{-}^t\text{BuC}_4^t\text{Bu})$ (**2**), впервые синтезированный взаимодействием реактива Негиши $\text{Cp}_2\text{Zr}^n\text{Bu}_2$ с $^t\text{BuC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$, то есть методом, описанным в работе [6], легко реагирует с *n*-хлорбензальдегидом в толуоле при 80°C с образованием *цис*-[3]кумуленового диола (**53**) после обработки HCl [36]. Очевидно, конечным продуктом этой реакции (до действия HCl) является соответствующий девятичленный диоксацирконацикл (**52**) аналогичный **49** и **50**, но который не был выделен авторами из реакционной смеси.

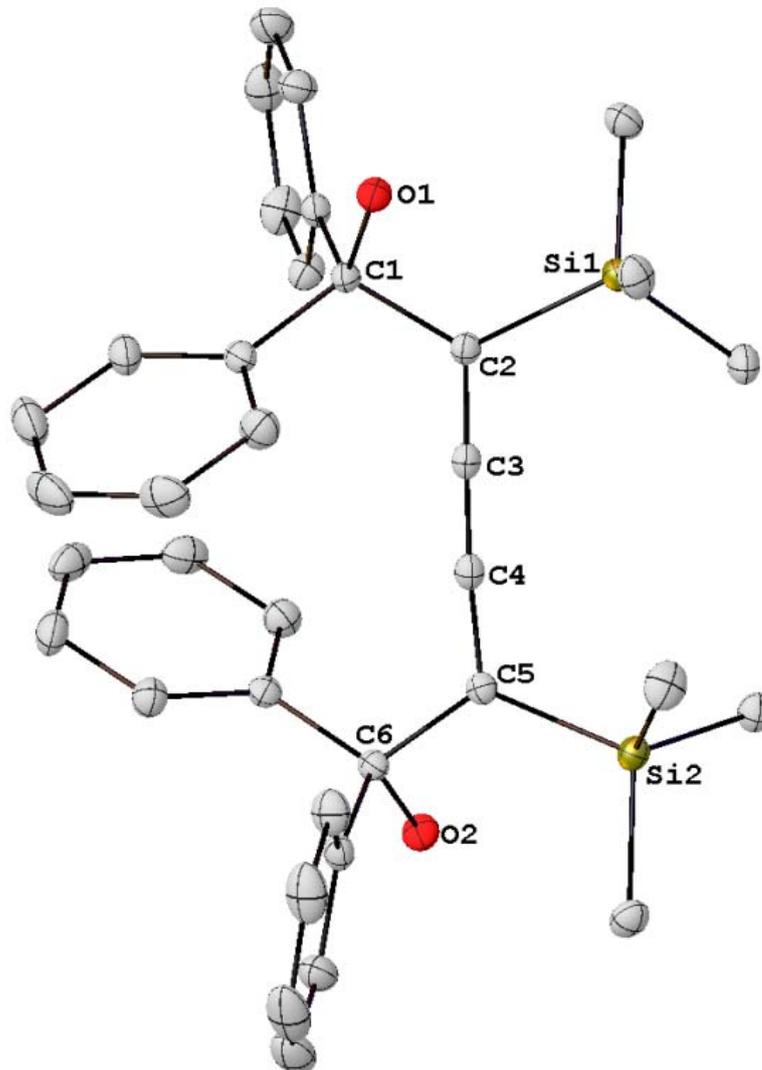


Рис. 5. Молекулярная структура соединения **51**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Некоторые наиболее важные значения длин связей (Å) и валентных углов (°): C2–C3 1.3254(17), C3–C4 1.2690(18), C4–C5 1.3284(17), C1–C2–Si1 119.16(8), Si1–C2–C3 118.80(9), C1–C2–C3 121.97(11), C2–C3–C4 173.49(13), C3–C4–C5 175.45(13), C4–C5–Si2 115.06(9), C4–C5–C6 121.23(11), C6–C5–Si2 123.199(8).

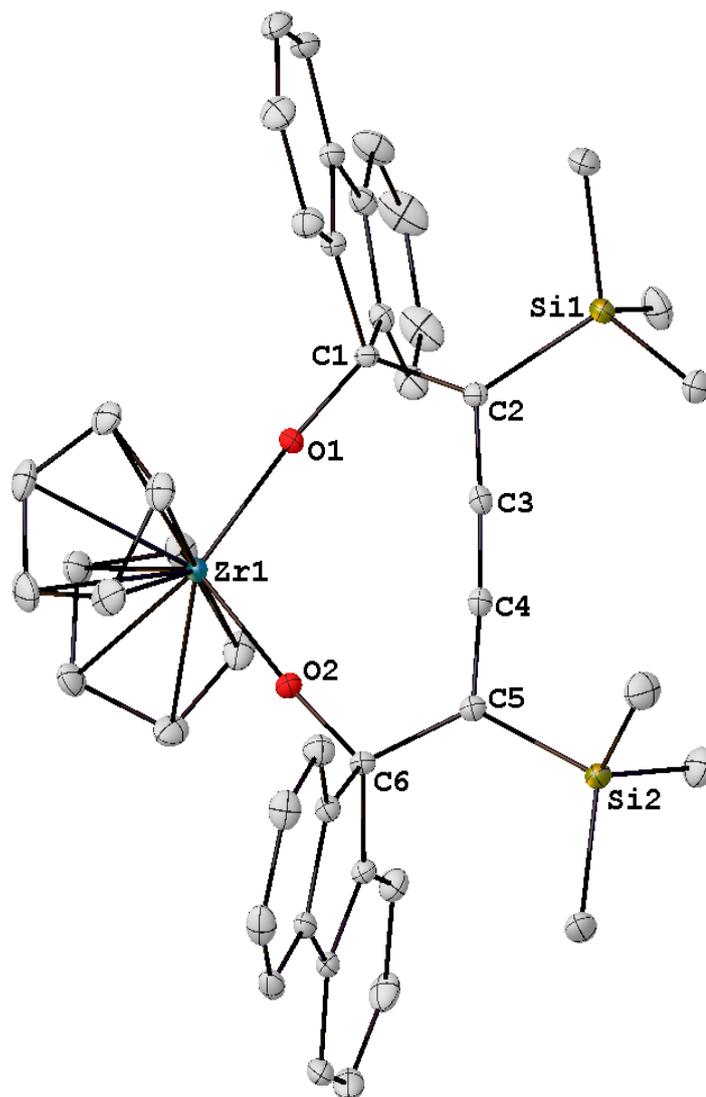
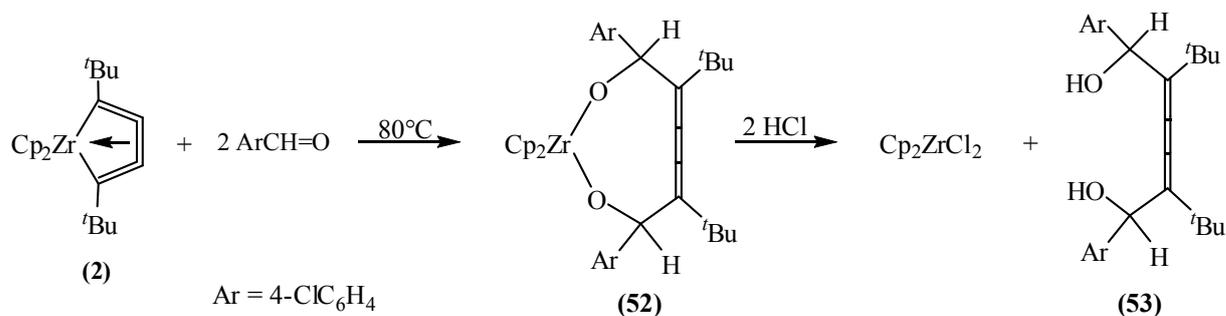
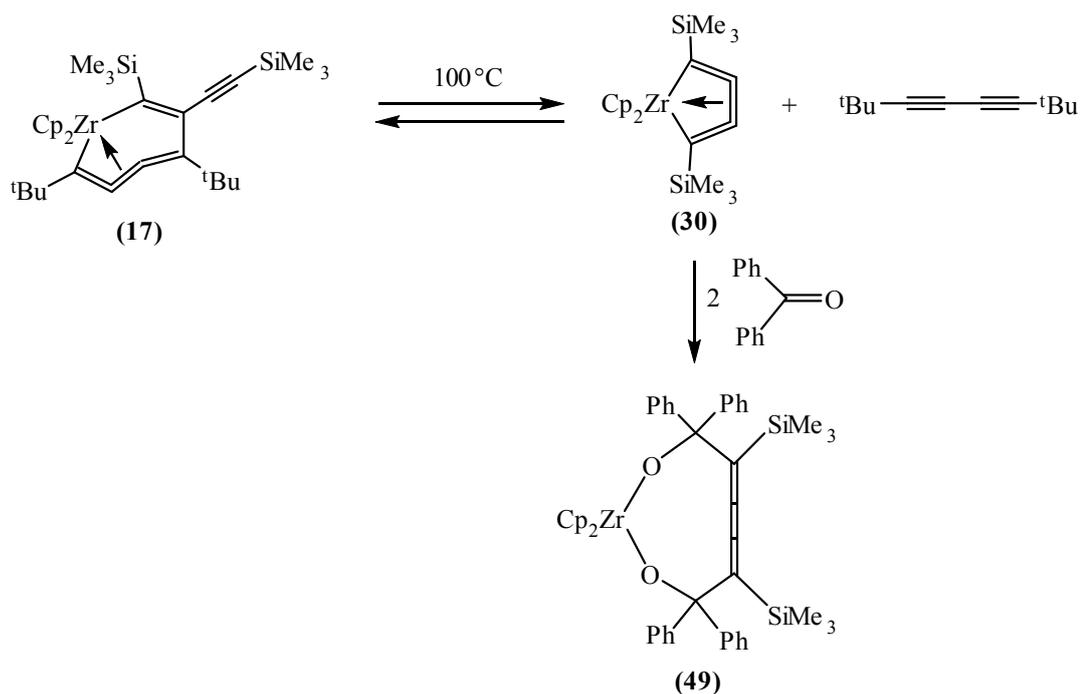


Рис. 6. Молекулярная структура соединения **50**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Некоторые наиболее важные значения длин связей (Å) и валентных углов (°): Zr1–O1 1.9623(9), C1–O1 1.3891(14), C1–C2 1.5382(18), C2–C3 1.3205(17), C3–C4 1.2686(18), C4–C5 1.3233(17), C5–C6 1.5467(17), C6–O2 1.3993(15), Zr1–O2 1.9558(9), O1–Zr1–O2 103.79(4), Zr1–O1–C1 173.65(8), O1–C1–C2 110.74(10), C1–C2–C3 116.25(11), C2–C3–C4 176.17(14), C3–C4–C5 176.43(14), C4–C5–C6 116.35(11), C5–C6–O2 111.19(10), Zr1–O2–C6 174.63(8).

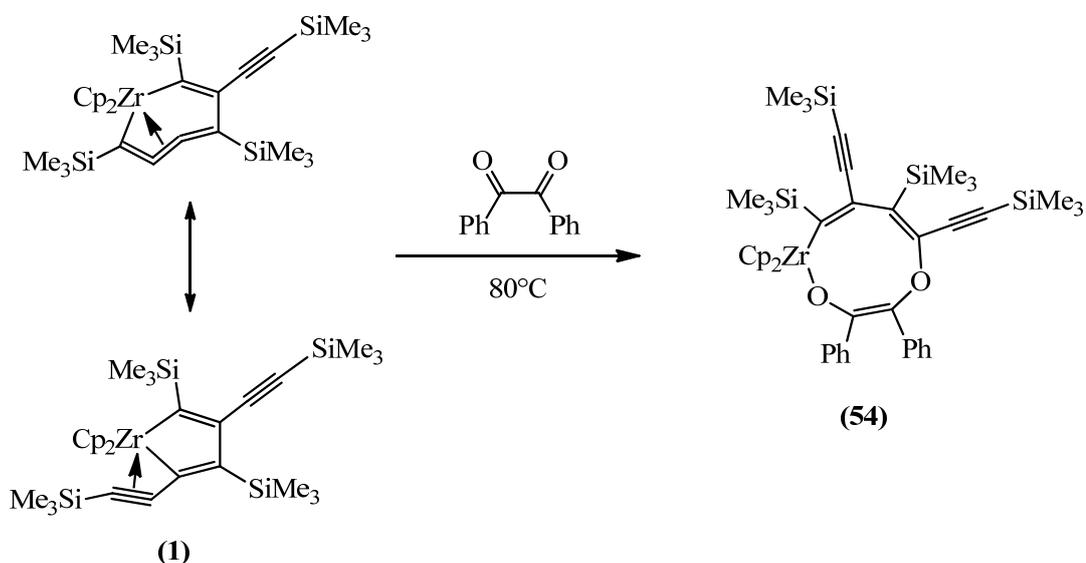


Аналогичный метод, основанный на взаимодействии продуктов реакции реактива Негиши с рядом других 1,4-дизамещенных бутадиенов $\text{RC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR}$ ($\text{R}=\text{Si}^i\text{BuMe}_2$, Si^iBuPh_2 , Si^iPr_3), был успешно применен китайскими авторами для синтеза широкого круга различных *цис*-[3]кумуленовых диолов [37]. В этих экспериментах также цирконийорганические продукты, предшествующие конечным диолам, т.е. образующиеся до обработки HCl, не выделялись. О синтезе и структуре девятичленных диоксауранациклов (аналогичных **49** и **50**), полученных взаимодействием $\text{Cp}^*_2\text{U}(\eta^4\text{-Me}_3\text{SiC}_4\text{SiMe}_3)$ с карбонильными соединениями (бензофенон, ацетофенон и т.д.) см. работу [11].

Реакцию семичленного цирконациклокумулена **17** с двумя эквивалентами бензофенона также проводили в толуольном растворе при 100°C . За ходом реакции следили по спектрам ЯМР ^1H и было найдено, что в этих условиях образуется тот же самый цирконацикл **49** наряду с ди(*трет*-бутил)диацетиленом. Через 50 ч. выход **49** составил 10%. При этом никакого комплекса, подобного комплексу **49**, но с *трет*-бутильными заместителями, обнаружено не было. Следует также отметить, что в сравнимых условиях реакция бензофенона с комплексом **1** протекает значительно быстрее, чем с комплексом **17**, что обусловлено большей термической стабильностью комплекса **17** по сравнению с **1**.



Реакции семичленного цирконациклокумулена **1** с 1,2-дикетонами протекают совершенно иначе, чем с бензофеноном и флуореноном. Так, оказалось, что при взаимодействии с бензилом $(\text{PhCO})_2$ при 80°C в бензоле исходный **1** реагирует в своей цирконациклопентадиеновой, а не в цирконациклокумуленовой резонансной форме, и в ходе этой реакции молекула бензила внедряется своими обеими карбонильными группами по Zr–C-связи пятичленного цирконацикла этой резонансной структуры. При проведении реакции **1** с трехкратным избытком бензила при 80°C в течение 30 ч. выход комплекса (**54**), по данным спектров ЯМР ^1H , достигает 85% (в расчете на взятое количество **1**). Однако выход аналитически чистого **54** не превышал 5% после многократной перекристаллизации выделенного продукта.

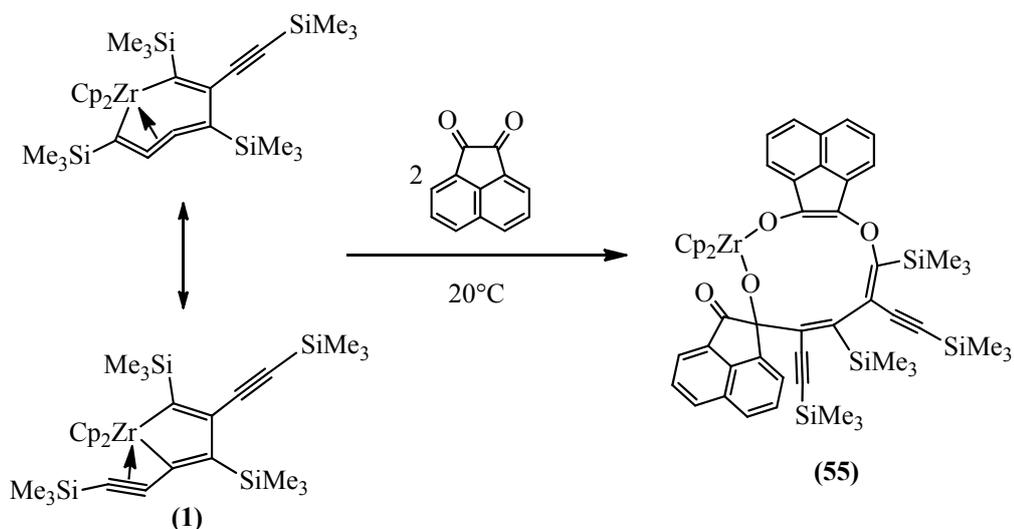


Синтезированный комплекс представляет собой светло-желтое кристаллическое вещество с т. пл. 152°C (с разл. под Ar). Комплекс был полностью охарактеризован аналитическими и спектральными методами, а его строение **54** было установлено методом РСА. Монокристаллы комплекса содержат одну молекулу сокристаллизовавшегося бензила на две молекулы **54**.

В спектре ЯМР ^1H комплекса в C_6D_6 присутствуют четыре синглета протонов триметилсилильных групп (с δ 0,04, 0,21, 0,52, 0,74 м.д.), два синглета протонов Cp-колец (с δ 6,07 и 6,12 м.д.) и мультиплеты фенильных протонов. Соотношение интенсивностей этих сигналов соответствует теоретическому значению для **54**. В спектре ЯМР ^{13}C , наряду с сигналами Cp-лигандов (с δ 111,9 и 112,3 м.д.), а также триметилсилильных и фенильных заместителей, наблюдаются сигналы четырех ацетиленовых атомов углерода и шести атомов углерода двойных C=C-связей девятичленного цирконацикла. Масс-спектр **54** содержит характерные пики осколочных ионов с m/z 430 $[\text{M}-2\text{Me}_3\text{SiC}_4\text{SiMe}_3]^+$, 414 $[\text{M}-2\text{Me}_3\text{SiC}_4\text{SiMe}_3-\text{O}]^+$ и 220 $[\text{Cp}_2\text{Zr}]^+$.

По данным РСА, девятичленный диоксацирконоцикл в **54**·0.5 (PhCO)₂ не плоский и содержит две сопряженные С=C-двойные связи (C1–C2 1.364(2) Å, C3–C4 1.341(2) Å) и одну изолированную С=C-связь (C5–C6 1.355(2) Å), связанную с двумя атомами кислорода и двумя фенильными кольцами (см. рис 7). Длины тройных С≡С-связей в Me₃SiC≡С-группах комплекса равны 1.213(2) Å (C7–C8) и 1.207(2) Å (C9–C10), а валентные углы при sp-гибридизованных атомах углерода близки к 180° (172.72(12) – 176.63(12)°).

При взаимодействии **1** с двухкратным избытком аценафтенхинона в толуоле при комнатной температуре исходный цирконоциклокумулен также реагирует в своей цирконоциклопентадиеновой резонансной форме [35]. Однако в этом случае не одна, а две молекулы дикарбонильного соединения внедряются по Zr–С-связям пятичленного цирконоцикла вышеуказанной резонансной формы. Интересно, что в то время как одна молекула аценафтенхинона внедряется обеими своими карбонильными группами, другая молекула хинона внедряется только одной СО-группой. В результате реакции с выходом 70% за 30 дней образуется производное цирконоцена, содержащее одиннадцатичленный триоксацирконоцикл (**55**).



Выделенный комплекс **55** был полностью охарактеризован аналитическими и спектральными методами, а его строение установлено методом РСА. Как и в случае **54**, в спектре ¹H ЯМР комплекса **55** в C₆D₆ наблюдаются сигналы протонов неэквивалентных Cp-колец, четыре синглета протонов неэквивалентных триметилсилильных групп и мультиплеты протонов ароматических групп. При этом соотношение сигналов соответствует теоретическому. Спектр ЯМР ¹³C комплекса более сложен и содержит 38 сигналов, из которых можно выделить четыре сигнала атомов углерода триметилсилильных групп (с δ –1,2; 0,1; 0,9 и 1,5 м.д.), четыре сигнала ацетиленовых атомов углерода (с δ 101,9; 104,3; 110,7 и 106,6 м.д.) и два сигнала атомов углерода Cp-колец (с δ 112,2 и 115,2 м.д.).

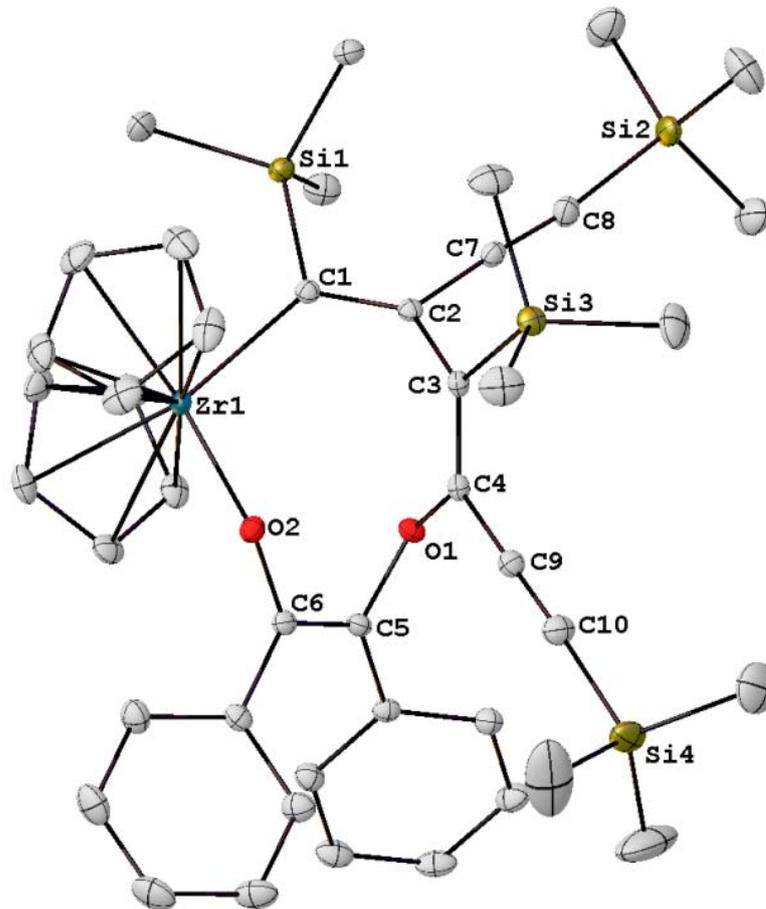
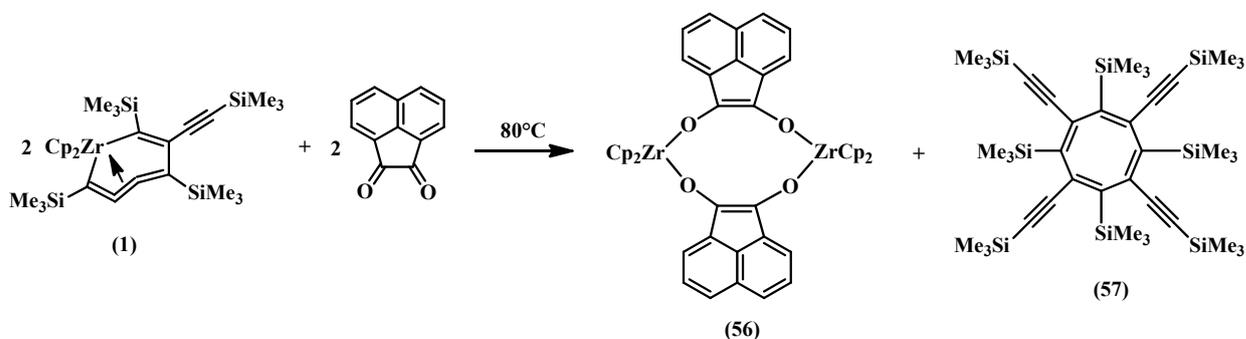


Рис. 7. Молекулярная структура комплекса **54**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Некоторые наиболее важные значения длин связей (Å) и валентных углов (°): Zr1–C1 2.319(1), C1–C2 1.364(2), C2–C3 1.506(2), C3–C4 1.341(2), C4–O1 1.398(1), C5–O1 1.407(1), C5–C6 1.355(2), C6–O2 1.354(2), Zr1–O2 2.018(1), C7–C8 1.213(2), C9–C10 1.207(2), C1–Zr1–O2 107.88(4), Zr1–C1–C2 120.74(8), C1–C2–C3 128,70(11), C2–C3–C4 120.8(1), C3–C4–O1 120.65(11), C4–O1–C5 112.96(9), O1–C5–C6 117.1(1), C5–C6–O2 119.7(1), C6–O2–Zr1 134.43(8), C2–C7–C8 176.60(13), C7–C8–Si2 172.72(12), C4–C9–C10 174.64(14), C9–C10–Si4 176.63(12).

ИК-спектр комплекса характеризуется полосами поглощения при 2135 и 2122 см^{-1} которые можно отнести к колебаниям тройных $\text{C}\equiv\text{C}$ -связей, а также полосой при 1728 см^{-1} карбонильной $\text{C}=\text{O}$ -группы. В масс-спектре **55** присутствуют характерные пики осколочных ионов с m/z 570 [M -аценафтенхинон- Cp_2Zr^+]; 402 [Cp_2Zr +аценафтенхинон] $^+$ и 220 [Cp_2Zr^+].

На рис. 8 показана структура комплекса **55**. Триоксацирконациклический фрагмент в молекуле **55** неплоский и содержит три $\text{C}=\text{C}$ -связи в цикле ($\text{C1}-\text{C2}$ 1.365(9) Å, $\text{C3}-\text{C4}$ 1.347(8) Å, $\text{C5}-\text{C6}$ 1.347(9) Å). Длины тройных связей $\text{C8}-\text{C9}$ и $\text{C10}-\text{C11}$ в $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -заместителях в кольце равны 1.205(10) и 1.204(9) Å, а соответствующие валентные углы при sp -гибридизованных атомах углерода лежат в диапазоне 171.6(7) – 173.3(6)°. Длина связи $\text{C12}-\text{O4}$ карбонильной группы в соединении **55** равна 1.206(8) Å.

Неожиданные результаты были нами получены при проведении реакции комплекса **1** с аценафтенхиноном в толуоле при 80°C в течение одного часа. Оказалось, что в таких условиях происходит образование двух новых продуктов, а именно, десятичленного тетраоксицирконацикла (**56**) и октазамещенного циклооктатетраена [$(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}=\text{C}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_4$] (**57**), выделенных из реакционной смеси с выходами 42 и 30% соответственно, наряду с цирконациклом **55** [35]. Оба соединения были охарактеризованы аналитическими и спектральными методами, а их строение установлено рентгено-структурным анализом.



Выделенный комплекс **56** представляет собой стабильное на воздухе темно-красное кристаллическое вещество, не растворимое в углеводородных и эфирных растворителях, что не позволило снять его спектры ЯМР. В масс-спектре комплекса наблюдаются пик осколочного иона, соответствующего половине молекулы **56** (с m/z 402), а также пики с m/z 220 [Cp_2Zr^+] и m/z 182 [аценафтенхинон] $^+$.

В кристалле комплекс **56** занимает особое положение на центре инверсии и представляет собой биядерный десятичленный металацикл, образованный двумя $(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}$ - и двумя 1,2-аценафтилендиокси-группами (см. рис. 9). Металацикл в **56** имеет конформацию кресла и содержит в кольце два атома циркония и четыре атома кис-

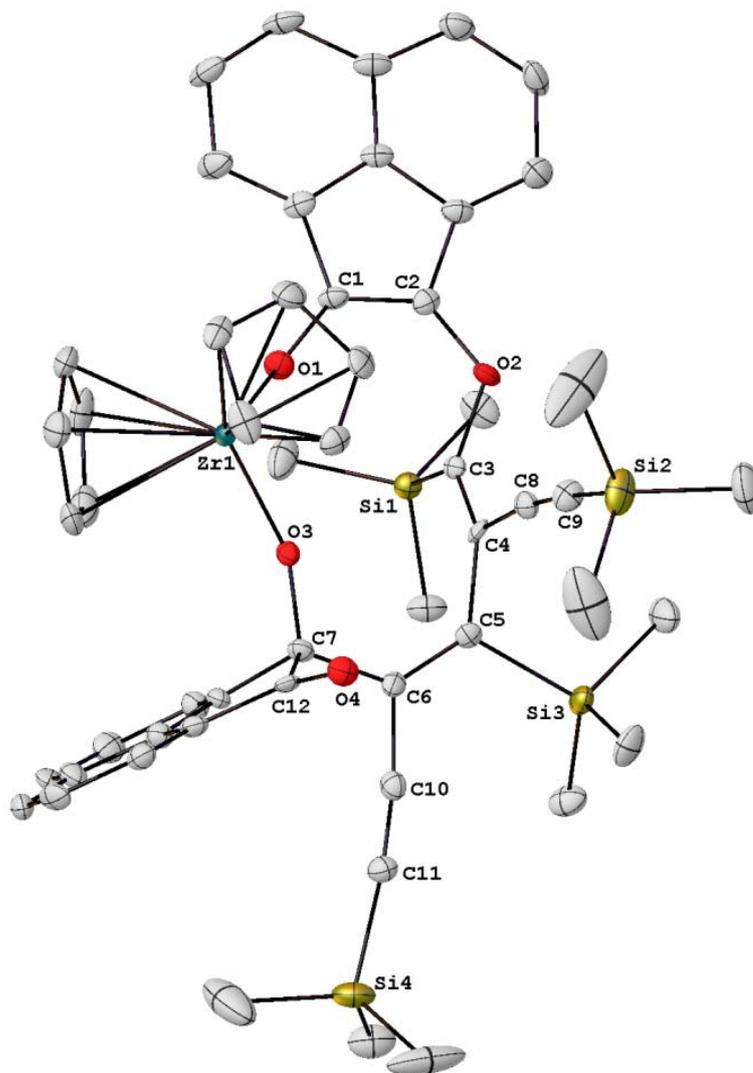


Рис. 8. Молекулярная структура соединения **55**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Некоторые наиболее важные значения длин связей (Å) и валентных углов (°): Zr1–O1 1.978(4), C1–O1 1.326(8), C1–C2 1.365(9), C2–O2 1.390(7), C3–O2 1.432(7), C3–C4 1.347(8), C4–C5 1.500(8), C5–C6 1.347(9), C6–C7 1.531(8), C7–O3 1.400(7), Zr1–O3 1.975(4), C8–C9 1.205(10), C10–C11 1.204(9), C7–C12 1.581(8), C12–O4 1.206(8), O1–Zr1–O3 94.35(18), Zr1–O1–C1 150.3(4), O1–C1–C2 128.5(6), C1–C2–O2 1.390(7), C2–O2–C3 116.6(5), C4–C3–O2 113.9(5), C3–C4–C5 127.4(6), C4–C5–C6 124.8(6), C5–C6–C7 130.4(6), C6–C7–O3 115.7(5), Zr1–O3–C7 156.4(4), C8–C9–Si2 172.1(6), C4–C8–C9 171.6(7), C6–C10–C11 172.6(7), C10–C11–Si4 173.3(6).

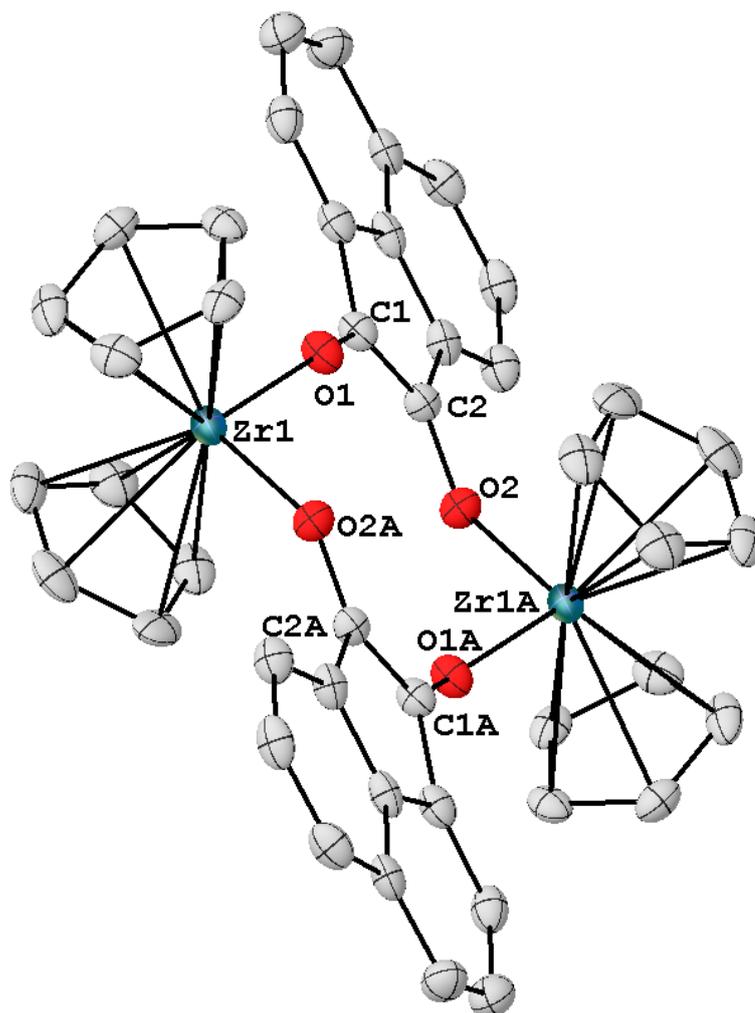


Рис. 9. Молекулярная структура соединения **56**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Некоторые наиболее важные значения длин связей (Å) и валентных углов (°): Zr1–O1 1.997(3), O1–C1 1.327(6), C1–C2 1.384(7), C2–O2 1.329(6), O1–Zr1–O2* 99.75(13), Zr1–O1–C1 149.0(3), O1–C1–C2 127.4(4), C1–C2–O2 127.4(4).

лорода наряду с двумя аценафтиленовыми двойными C=C-связями. Расстояния Zr–O в **56** равны 1.997(3) Å, а длины двойных связей C=C в цирконацикле составляют 1.384(7) Å.

По данным спектров ЯМР ^1H в C_6D_6 , циклооктатетраен **57** содержит чередующиеся в кольце триметилсилильные и триметилсилацетиленидные заместители, о чем свидетельствует присутствие в спектре лишь двух равных по интенсивности синглетов протонов триметилсилильных групп (δ 0,18 и 0,58 м.д.). В спектре ЯМР ^{13}C наряду с сигналами атомов углерода триметилсилильных групп (δ –0,7 и –0,4 м.д.) имеются два сигнала атомов углерода ацетиленовых групп (δ 101,4 и 105,2 м.д.) и два сигнала атомов углерода циклооктатетраенового кольца (δ 135,7 и 151,5 м.д.).

По данным РСА, циклооктатетраеновое кольцо в **57** (рис. 10), как и в незамещенном циклооктатетраене [38], неплоское и имеет седловидную конформацию. Расстояния C=C в соединении **57** лежат в диапазоне 1.327(5) – 1.342(6) Å, а длины одинарных C–C-связей составляют 1.514(6) – 1.520(5) Å. Расстояния C≡C в $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -заместителях находятся в диапазоне от 1.196(6) до 1.211(6) Å, а валентные углы при ацетиленовых атомах углерода близки к 180° .

Выделенный циклооктатетраен **57** можно формально рассматривать как продукт циклотетрамеризации бис(триметилсил)бутадиена $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$, который, в свою очередь, мог бы образовываться, в принципе, из исходного цирконациклокумулена **1**. Однако мы нашли, что никакого **57** не получается даже в следовых количествах при нагревании толуольного раствора **1** при 80°C в течение 30 ч. Таким образом, можно сделать заключение, что присутствие аценафтенхинона в смеси с **1** является необходимым для образования **57** в этом процессе. Для объяснения полученных результатов можно предложить следующий механизм реакции **1** с аценафтенхиноном при 80°C в толуоле.

Мы полагаем (см. стр. 53), что на первой стадии исходный цирконациклокумулен в своей цирконациклопентадиеновой резонансной форме реагирует с аценафтенхиноном с образованием 1 : 1 комплекса (**58**) соответствующего цирконациклопентадиенового металацикла с одним из кислородных атомов хинона. Далее происходит гомолитическое расщепление Zr–C-связей цирконацикла с последующим переносом электрона от циркония на координированную молекулу хинона. Это приводит к образованию тетразамещенного циклобутадиена $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}=\text{C}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$ (**60**) и бирадикального аценафтилендиоксидного $\text{Cp}_2\text{Zr(III)}$ -производного (**59**). Последующая циклическая димеризация двух молекул циклобутадиена по реакции Дильса-Альдера с образованием соответствующего димера приводит, в конечном счете, к циклооктатетраену **57**, тогда как циклическая димеризация бирадикала **59** дает цирконацикл **56**.

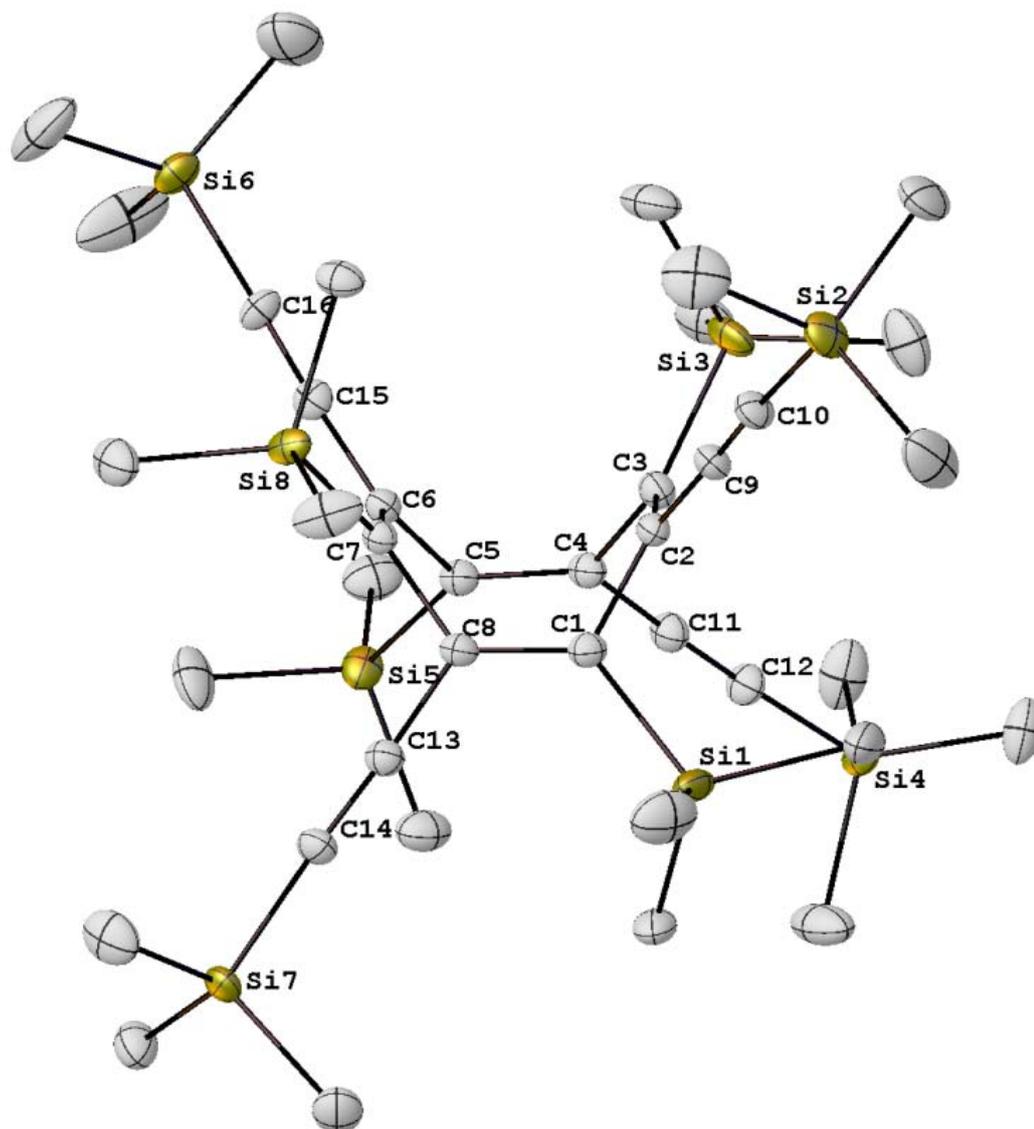
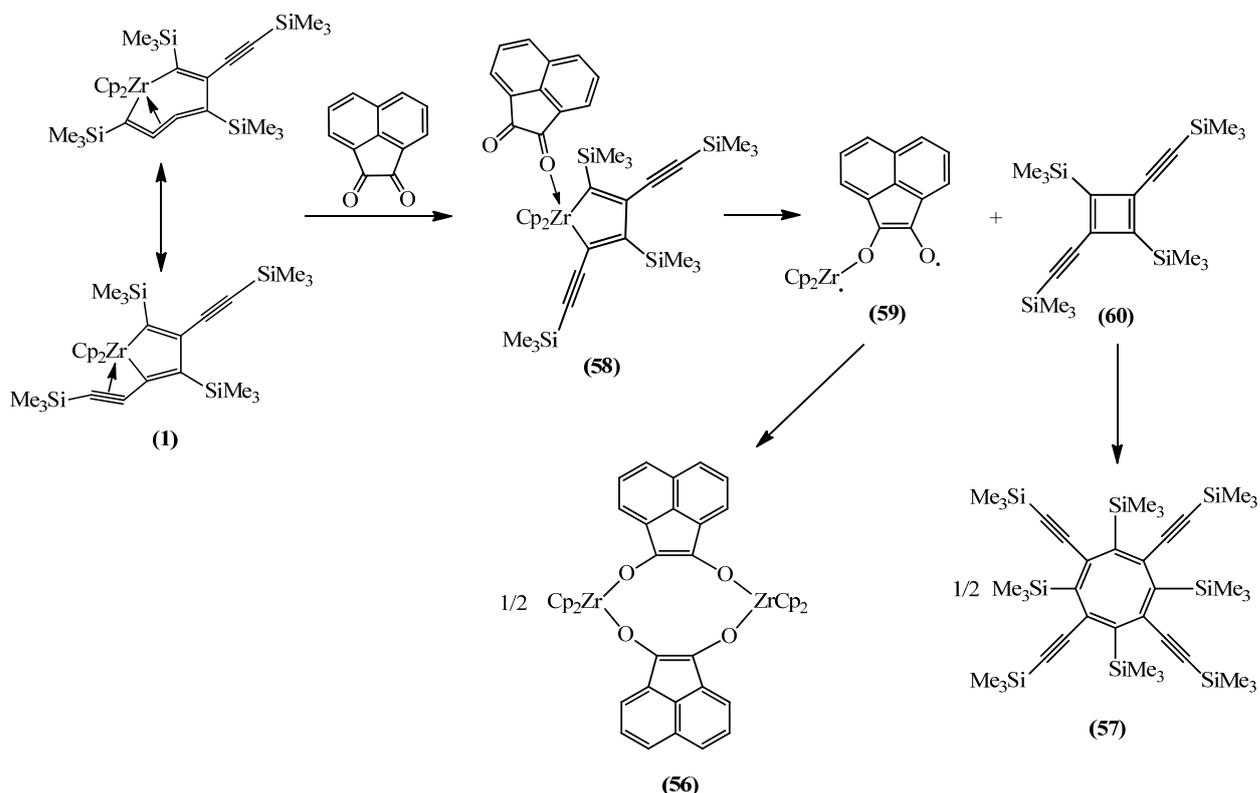
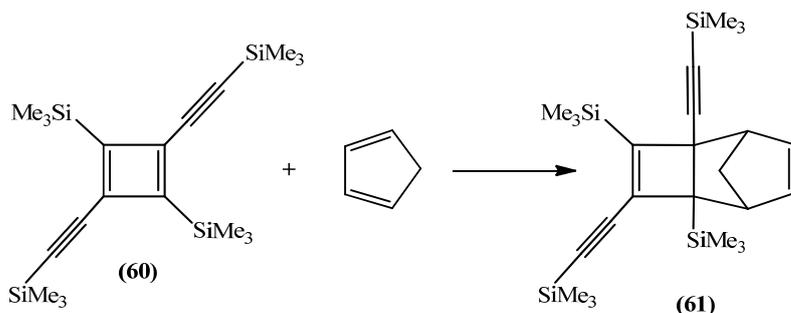


Рис. 10. Молекулярная структура соединения **57**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Некоторые наиболее важные значения длин связей (Å) и валентных углов (°): C1–C2 1.514(6), C2–C3 1.339(6), C3–C4 1.514(6), C4–C5 1.335(6), C5–C6 1.520(5), C6–C7 1.327(5), C7–C8 1.516(5), C8–C1 1.342(6), C9–C10 1.196(6), C11–C12 1.209(6), C13–C14 1.206(6), C15–C16 1.211(6).



Промежуточное образование тетразамещенного циклобутадиена **60** в этом процессе было нами подтверждено экспериментами, в которых взаимодействие **1** с аценафтенхиноном проводилось в присутствии восьмикратного избытка циклопентадиена в течение двух часов при 60°C. И оказалось, что в таких условиях образующийся циклобутадиен ловится циклопентадиеном с образованием соответствующего аддукта Дильса-Альдера (**61**).



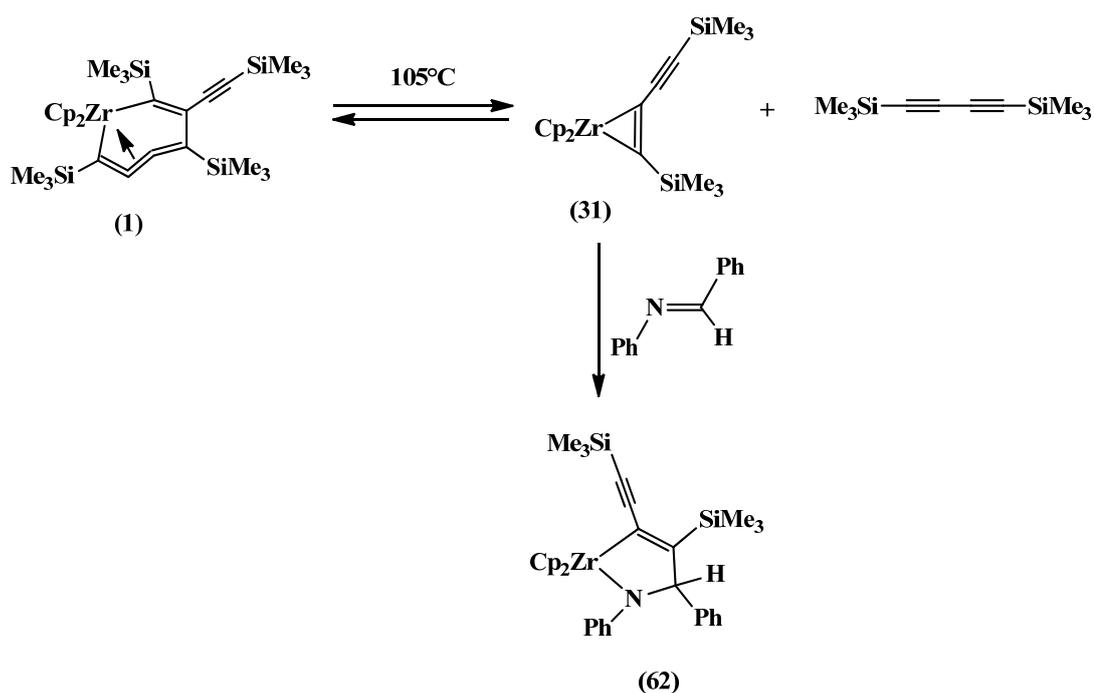
Образовавшийся аддукт **61** был выделен из реакционной смеси с выходом 15% и идентифицирован аналитическими, спектральными методами, а также методом РСА. Соединение представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 70-71°C. В спектре ¹H ЯМР аддукта **61** кроме синглетов протонов триметилсилильных групп наблюдаются два мультиплета протонов СН-групп (с δ 1,83 и 2,06 м.д.), два широких сигнала неэквивалентных атомов водорода СН₂-группы (с δ 2,76 и 2,85 м.д.) и два дублета дублетов протонов С-Н-групп двойной С=C-связи циклопентенового кольца (с δ 5,90 и 6,09 м.д.). Масс-спектр **61** содержит пик молекулярного иона с *m/z* 454, а также пики

характерных осколочных ионов с m/z 439 $[M-Me]^+$; 381 $[M-SiMe_3]^+$; 311 $[M-2SiMe_3]^+$; 73 $[SiMe_3]^+$, что согласуется с предполагаемым строением соединения **61**.

На рис.11 показана структура аддукта **61**. По данным РСА, соединение представляет собой трициклический *эндо*-изомер продукта реакции Дильса-Альдера, в которой циклобутadiен выступал в качестве диенофила, а циклопентадиен – в качестве диена. Соединение содержит две двойные связи в четырех- и пятичленном циклах. Расстояние C1–C2 (1,362(2) Å) удлинено в сравнении с длиной обычной C=C-связи, а расстояние C3–C4 (1,594(3) Å) несколько больше длины обычной одинарной связи C–C, что обусловлено сильным угловым напряжением циклобутенового фрагмента молекулы.

2.3. Реакция цирконациклокумуленового комплекса Бухвальда с *N*-бензилиденанилином

Из приведенных в предыдущем разделе данных следует, что семичленные цирконациклокумулены легко реагируют с различными соединениями, содержащими двойную связь C=O. Учитывая это, мы решили выяснить, как будут вести себя подобные металлациклы при взаимодействии с соединениями, содержащими двойную связь C=N в молекуле. С этой целью нами была подробно изучена реакция семичленного цирконациклокумуленового комплекса **1** с *N*-бензилиденанилином. Опыты проводили в толуольном растворе при 105°C в течение 3 дней. Оказалось, что в таких условиях происходит замещение одного из $Me_3SiC_4SiMe_3$ -фрагментов в комплексе **1** на *N*-бензилиденанилин и образуется пятичленный цирконаазациклопентеновый металлацикл (**62**). Строение **62** было установлено аналитическими и спектральными методами, а также рентгеноструктурным анализом [39].



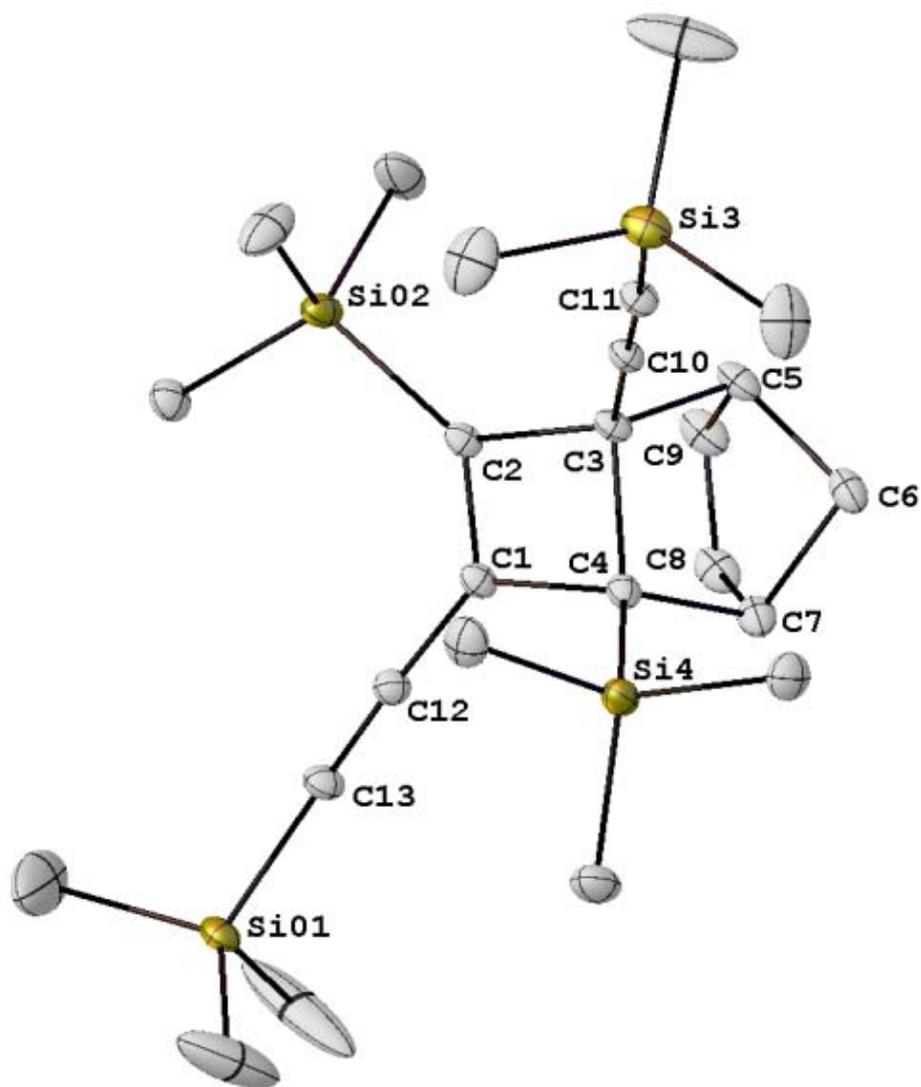


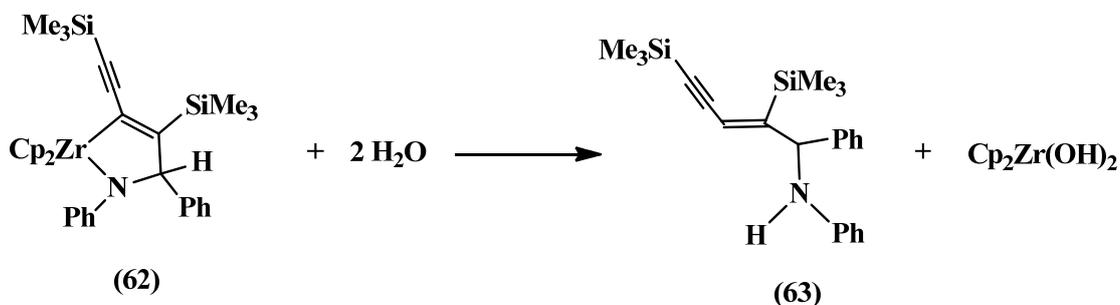
Рис. 11. Молекулярная структура соединения **61**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Некоторые наиболее важные значения длин связей (Å) и валентных углов (°): C1–C2 1,362(2) Å, C2–C3 1,531(5) Å, C3–C4 1,594(3) Å, C3–C5 1,583(2) Å, C5–C6 1,552(2) Å, C5–C9 1,509(2) Å, C8–C9 1,329(5) Å, C10–C11 1,204(4) Å, C12–C13 1,207(2) Å.

Механизм этой реакции, по-видимому, включает обратимое образование бис(триметилсилил)бутадиина и ацетиленового комплекса **31**, имеющего цирконациклопропеновую структуру, с последующим внедрением *N*-бензилиденанилина по его Zr–C(SiMe₃)-связи.

В спектре ЯМР ¹H комплекса **62** в C₆D₆ наряду с мультиплетами протонов фенильных групп присутствуют два синглета протонов Cp-колец, синглеты протонов двух триметилсилильных групп и синглет протона PhCH-группы в теоретическом соотношении (5:5:9:9:1). Спектр ЯМР ¹³C также полностью соответствует предложенной структуре комплекса. В ИК-спектре **62** полоса валентных колебаний тройной C≡C-связи триметилсилилацетиленидной группы наблюдается при 2083 см⁻¹. Масс-спектр комплекса содержит пик молекулярного иона с *m/z* 595 и характерные пики осколочных ионов с *m/z* 580 [M–Me]⁺, 530 [M–Cp]⁺, 522 [M–SiMe₃]⁺, 414 [M–PhHC=NPh]⁺, 401 [M–Me₃SiC₄SiMe₃]⁺ и 220 [Cp₂Zr]⁺.

По данным РСА, комплекс **62** представляет собой клиновидный сэндвич, содержащий практически плоский пятичленный цирконаазациклопентеновый металлацикл. Как видно из рис. 12, фенильная группа при атоме азота цикла и силилацетиленидная группа находятся в α-положениях к атому циркония, а триметилсилильная и другая фенильная группы – в β-положениях. Связь C2–C3 (1,3579(18) Å) близка по своей длине к двойной C=C-связи, находящейся в сопряжении с тройной связью C≡C, а расстояние C4–C5 (1,212(2) Å) соответствует длине тройной C≡C-связи, находящейся в сопряжении с двойной связью C=C, Расстояние N1–C1 (1,4713(16) Å) близко к длине типичной одинарной C–N-связи [39].

В соответствии с такой структурой гидролиз комплекса **62** приводит к образованию не описанного ранее *N*-замещенного анилина (**63**), выделенного из смеси в аналитически чистом состоянии с выходом 58% и полностью охарактеризованного аналитическими и спектральными методами.



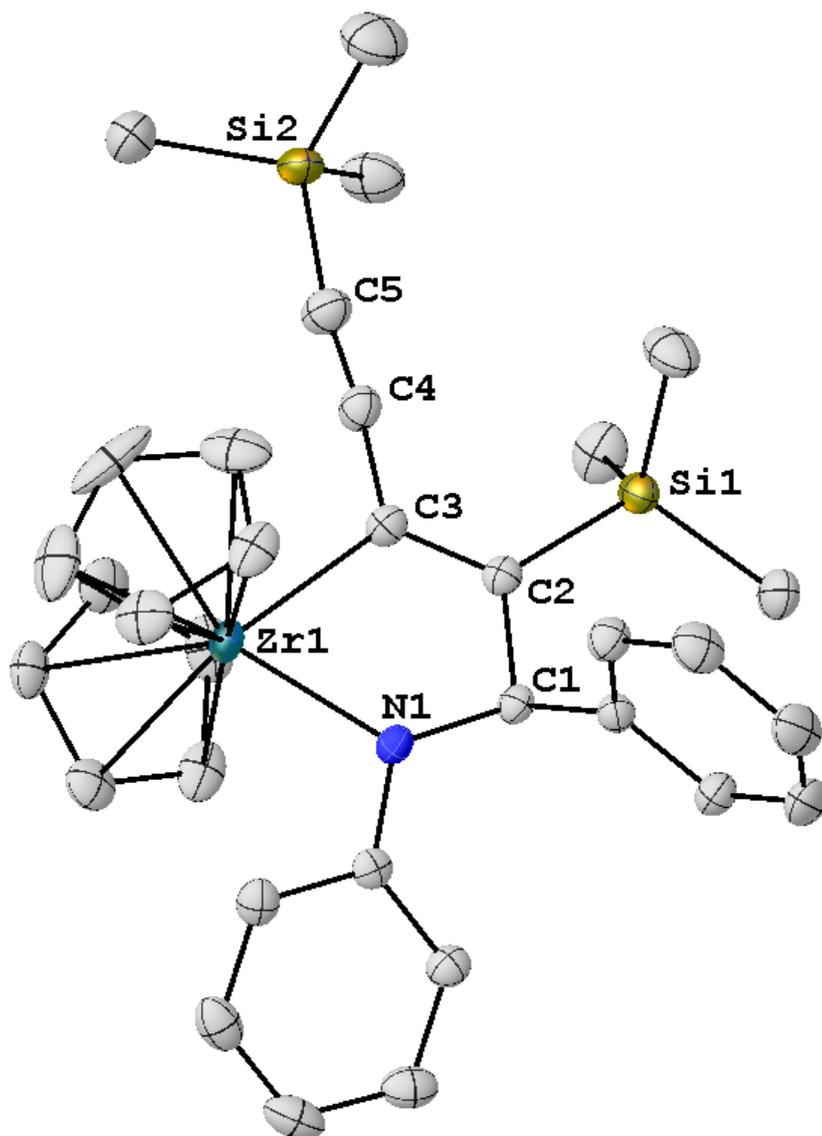
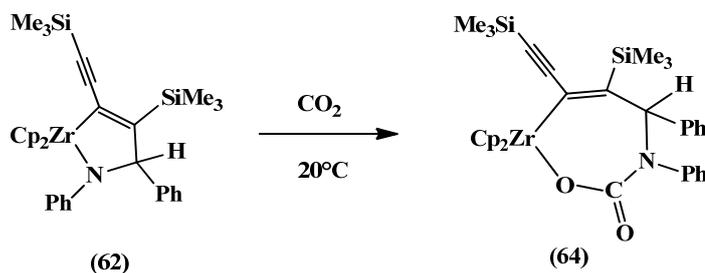


Рис. 12. Молекулярная структура комплекса **62**. Тепловые эллипсоиды показаны с 30%-ной вероятностью. Некоторые наиболее важные значения длин связей (Å) и валентных углов (°): N1–C1 1,4713(16); C1–C2 1,5213(18); C2–C3 1,3579(18); C4–C5 1,212(2); Zr1–N1 2,1467(11); Zr1–C3 2,2864(13); C3–C4–C5 174,14(16); C4–C5–Si2 170,39(14); N1–Zr1–C3 72,64(4); Zr 1–N1–C1 122,96(8); N1–C1–C2 108,89(10); C1–C2–C3 117,30(11); C2–C3–Zr1 117,87(10).

В спектре ЯМР ^1H соединения **63** в C_6D_6 помимо сигналов протонов фенильных и триметилсилильных групп, наблюдаются дублет N–H-протона (с δ 3,50 м.д.), дублет протона PhCH-группы (с δ 5,07 м.д.) и синглет винильного протона CH (δ 6,52 м.д.). В ИК-спектре синтезированного соединения присутствуют полосы поглощения тройной C \equiv C-связи при 2182cm^{-1} и 2125cm^{-1} и полоса при 3401cm^{-1} , которую можно отнести к валентным колебаниям N–H-связи. В масс-спектре соединения наблюдаются пики молекулярного иона с m/z 377 и осколочных ионов с m/z 304 $[\text{M}-\text{SiMe}_3]^+$, 197 $[\text{Me}_3\text{SiC}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{SiMe}_3 + \text{H}]^+$, 182 $[\text{PhN}=\text{CHPh} + \text{H}]^+$, 73 $[\text{SiMe}_3]^+$.

Рентгеноструктурное исследование соединения **63** показало [40] (рис. 13), что оно действительно имеет приведенную выше структуру вторичного амина. Расстояние C1–C2 ($1,2048(17)$ Å) в **63** соответствует длине тройной C \equiv C-связи, сопряженной с двойной связью C=C, а расстояние C3–C4 ($1,3448(15)$ Å) сопоставимо с длиной двойной связи C=C, сопряженной с тройной связью C \equiv C. Связь C2–C3 ($1,4325(16)$ Å) в **63** несколько укорочена по сравнению с обычной одинарной связью C–C, что обусловлено вышеуказанным сопряжением двойной и тройной связей в молекуле [40].

Далее мы изучили реакцию комплекса **62** с углекислым газом, полагая, что молекула CO_2 будет внедряться по Zr–C-связи металацикла, как это наблюдалось при взаимодействии CO_2 с пятичленными цирконациклокумуленовыми комплексами [41]. Эксперименты проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении CO_2 . При этом оказалось, что в таких условиях молекула углекислого газа внедряется не по Zr–C-связи металацикла, а по его связи Zr–N с образованием цирконацикло-оксазепинонового комплекса (**64**), выделенного из раствора с выходом 64% в виде желтого кристаллического вещества и полностью охарактеризованного.



По данным рентгеноструктурного анализа, комплекс **64** представляет собой неплоский семичленный металацикл, содержащий в цикле атомы циркония, азота, кислорода и углерода (рис.14). Интересно, что комплекс не стабилен в толуольном растворе даже при комнатной температуре и медленно разлагается с выделением CO_2 , превращаясь обратно в исходный цирконацикл **62** [39]. Нагревание раствора ускоряет этот процесс и при 100°C комплекс полностью превращается в **62** в течение 5 минут.

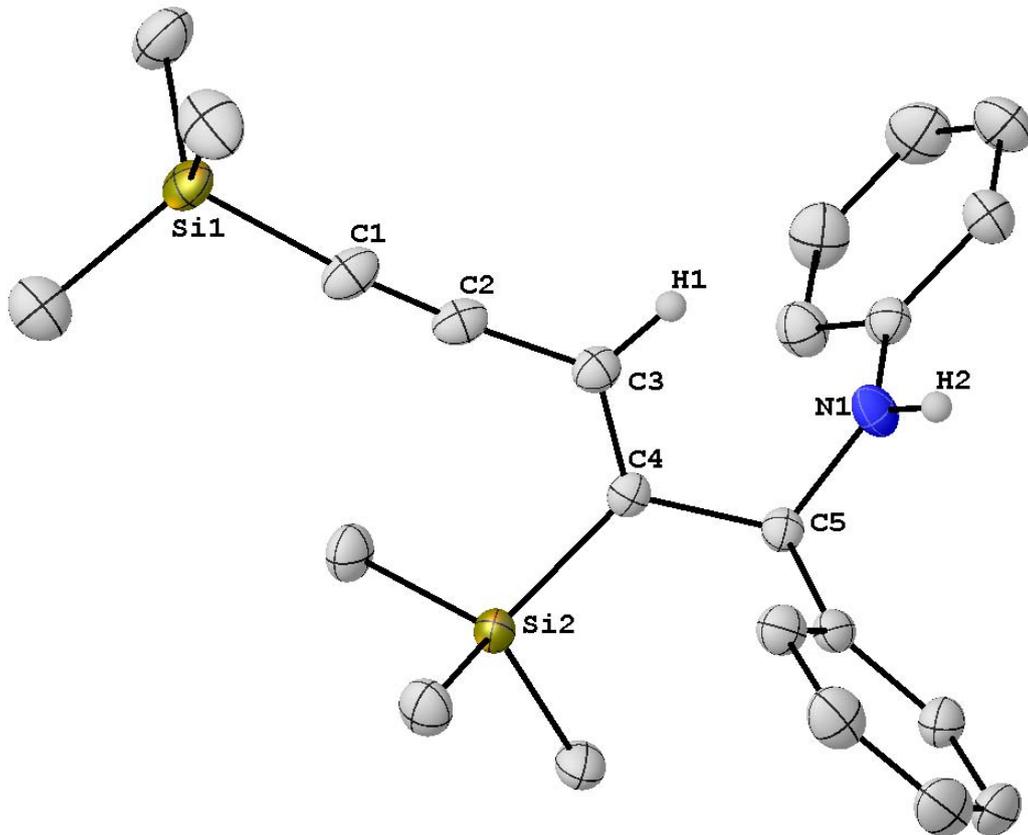


Рис. 13. Молекулярная структура соединения **63**. Тепловые эллипсоиды показаны с 30%-ной вероятностью. Некоторые наиболее важные значения длин связей (Å): N1–C5 1,4543(15); C1–C2 1,2048(17); C2–C3 1,4325(16); C3–C4 1,3448(15); C4–C5 1,5288(15).

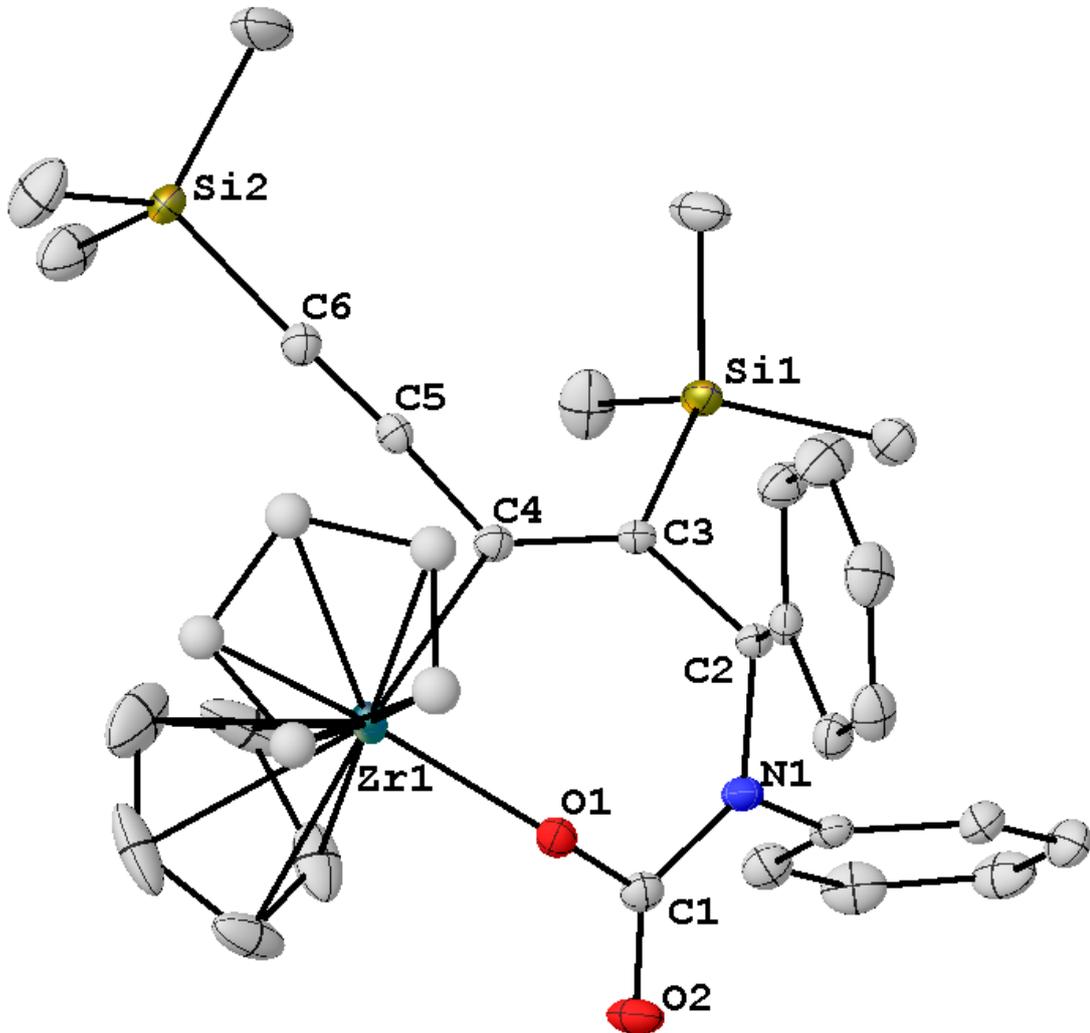
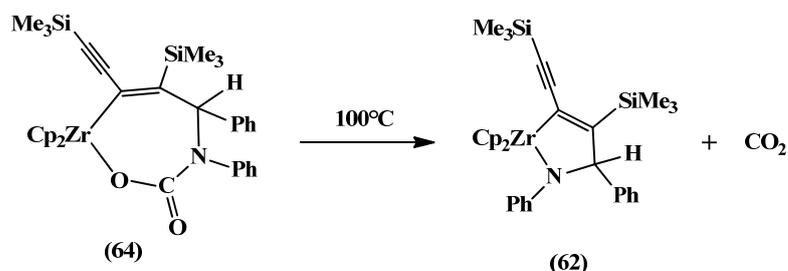
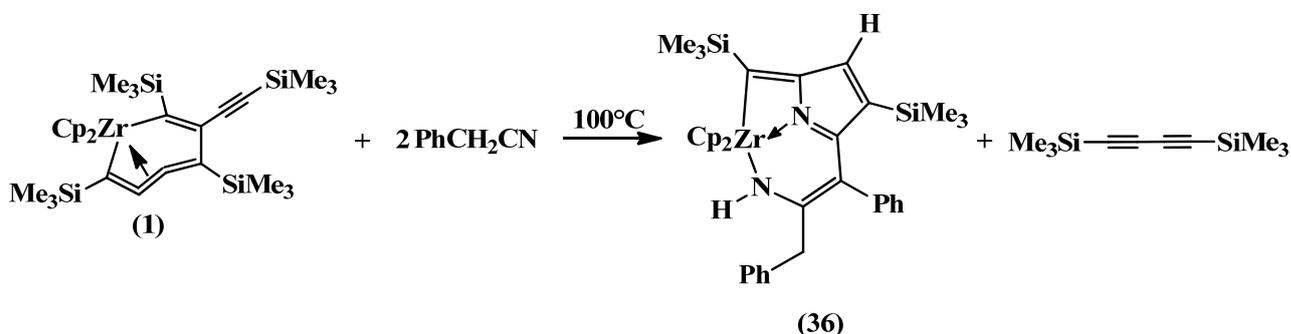


Рис. 14. Молекулярная структура комплекса **64**. Тепловые эллипсоиды показаны с 30%-ной вероятностью. Некоторые наиболее важные значения длин связей (Å) и валентных углов (°): Zr1–C4 2,312(2), Zr1–O1 2,012(2), C3–C4 1,357(3), C2–C3 1,546(3), C2–N1 1,481(3), C1–N1 1,372(3), C1–O1 1,328(3), C1–O2 1,211(3), C4–C5–C6 173,4(2), C5–C6–Si2 177,4(2).



2.4. Реакции семичленных цирконациклокумуленов с нитрилами

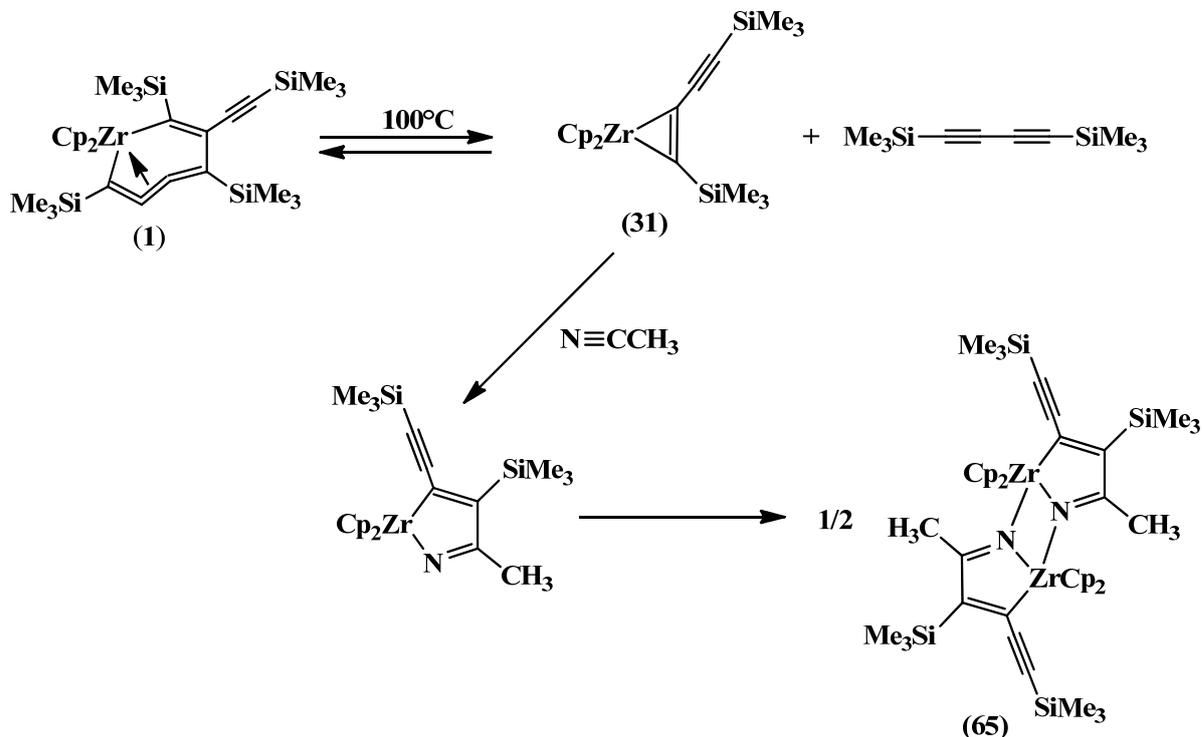
Как уже указывалось в литературном обзоре, ранее было показано, что реакция семичленного цирконациклокумуленового комплекса **1** с фенилацетонитрилом PhCH₂CN в толуольном растворе при 100°C приводит к образованию трициклического цирконоцевого комплекса **36**, содержащего четырех-, пяти- и шестичленные кольца [29].



Мы решили изучить взаимодействие комплекса **1** с ацетонитрилом и бензонитрилом и нашли, что эти реакции протекают совершенно иначе, чем с фенилацетонитрилом, причем реакции **1** с ацетонитрилом и бензонитрилом также сильно отличаются друг от друга. Так, оказалось, что если нагревать **1** с ацетонитрилом при 100°C в толуоле в течение суток, то образуется не трициклический комплекс, подобный комплексу **36**, а димерный цирконаазациклопентадиеновый металлацикл (**65**), который был выделен из реакционной смеси в аналитически чистом состоянии с выходом 67%. Комплекс представляет собой желтое кристаллическое вещество с т.пл. 236–238°C (с разл. под Ar). Строение его было установлено аналитическими и спектральными методами, а также рентгеноструктурным анализом.

В спектре ЯМР ¹H соединения **65** в C₆D₆ наблюдаются синглет циклопентадиенильных протонов (с δ 5,82 м.д.), два синглета протонов неэквивалентных триметилсилильных групп (с δ 0,38 и 0,59 м.д.) и синглет метильных протонов (с δ 2,29 м.д.) в теоретическом соотношении (10:9:9:3). В спектре ЯМР ¹³C, наряду с сигналами вышеуказанных Cp-, Me₃Si- и CH₃-групп, содержатся два синглета неэквивалентных атомов углерода ацетиленовой группы (с δ 113,2 и 127,7 м.д.), а также синглеты углеродных атомов цирконацикла (с δ 157,7 (C—SiMe₃), 190,8 (C—Me) и 221,4 (C—C≡C—SiMe₃) м.д.). ИК-спектр **65** характеризуется полосой поглощения при 2076 см⁻¹, которую

можно отнести к валентным колебаниям связи $C\equiv C$ ацетиленового фрагмента. В масс-спектре комплекса наблюдаются характерные пики осколочных ионов с m/z 414 $[1/2M - MeC\equiv N]^+$, 414 $[1/2M - Cp_2Zr]^+$, 220 $[Cp_2Zr]^+$.



По данным РСА (рис. 15), комплекс содержит два идентичных пятичленных цирконаазазациклопентадиеновых фрагмента, соединенных друг с другом координационными связями $Zr-N$, что приводит к образованию трициклической структуры. При этом расстояния $Zr-N$ в пятичленных цирконациклах ($Zr1-N1$ 2,2630(12) Å) существенно короче соответствующих расстояний в четырехчленном цикле ($Zr1-N1A$ 2,3384(12) Å). Расстояния $N1-C1$ и $C2-C3$ в цирконаазазациклопентадиеновых фрагментах комплекса составляют 1,289(2) и 1,361(2) Å соответственно, а длины тройных $C\equiv C$ -связей равны 1,208(2) Å.

Механизм образования комплекса **65** (см. приведенную выше схему), по-видимому, включает стадию внедрения молекулы ацетонитрила по σ -связи $Zr-C(SiMe_3)$ ацетиленового комплекса цирконоцена **31**, очевидно, находящегося в равновесии с исходным **1**, с последующей димеризацией получающегося цирконаазазациклопентадиенового металлацикла.

Далее оказалось, что если к комплексу **65** в толуоле добавить дополнительное количество ацетонитрила (в мольном соотношении $MeCN : 65 = 2 : 1$) и получившуюся смесь нагревать при $100^\circ C$ еще три дня, то происходит образование бициклического комплекса (**66**). Аналогичный результат получается, если толуольный раствор комплекса **1** нагревать при $100^\circ C$ с двумя эквивалентами ацетонитрила в течение четырех дней.

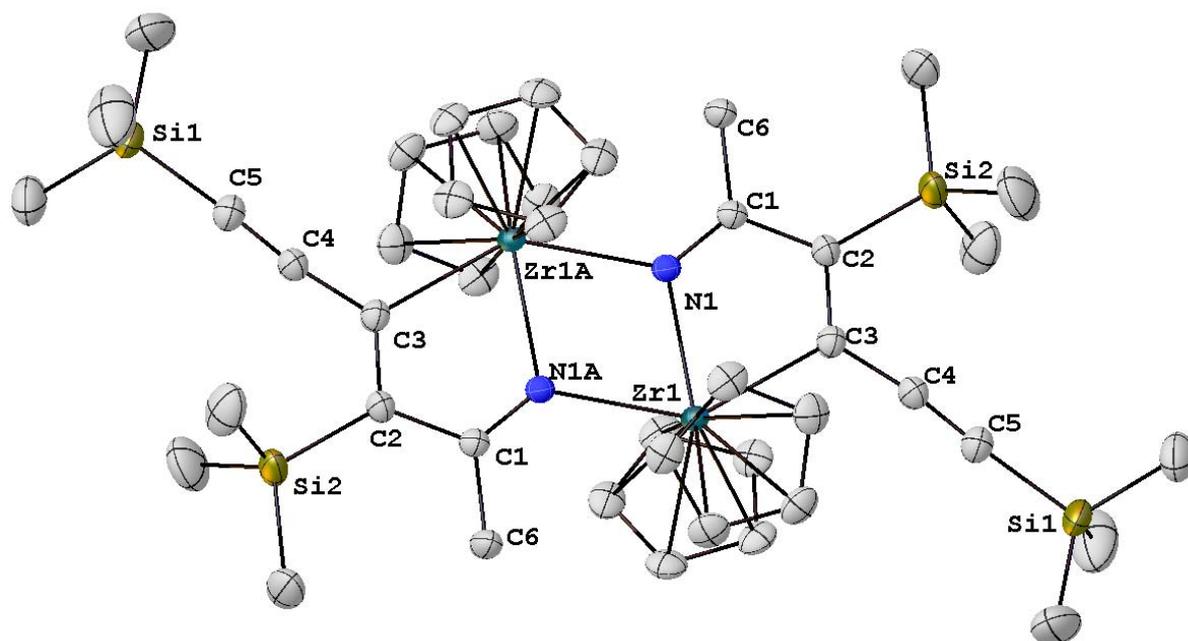
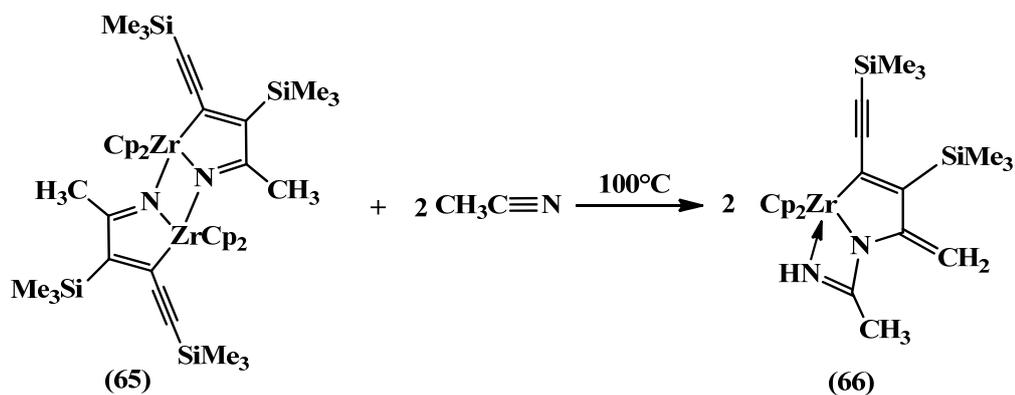
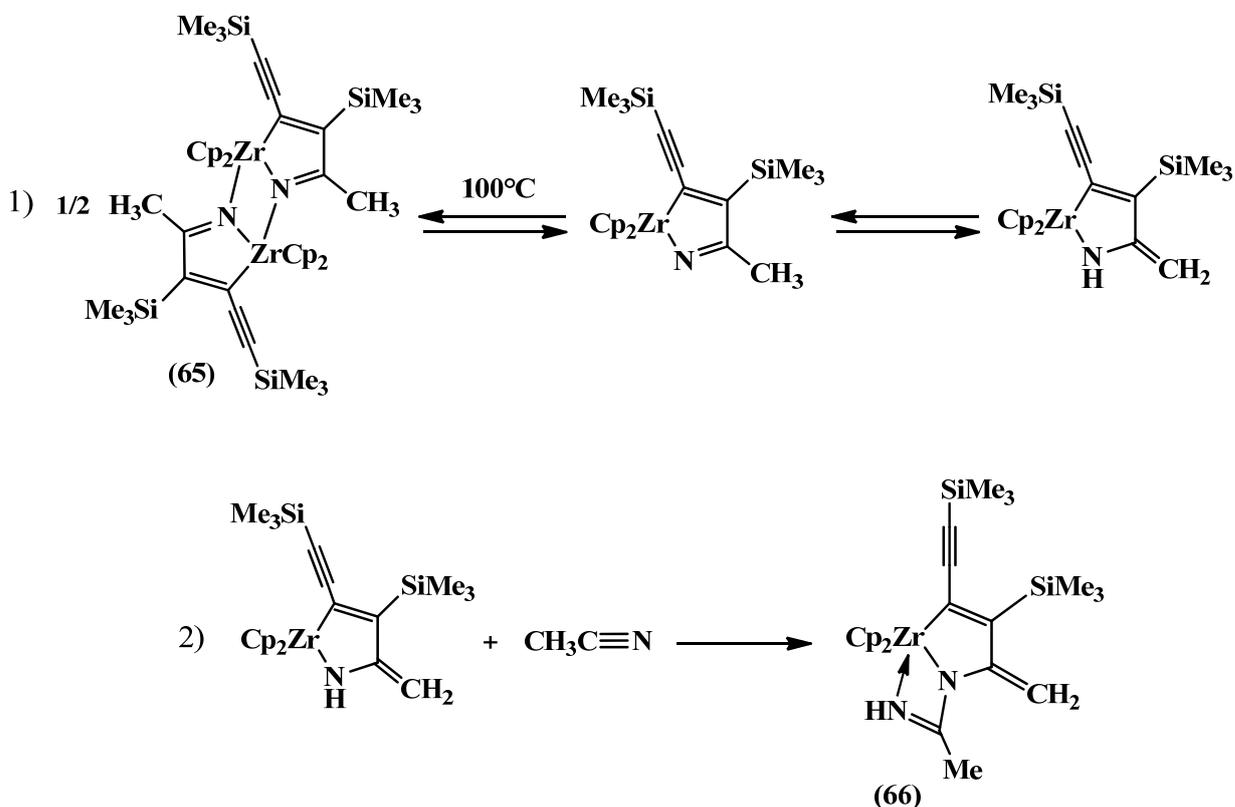


Рис.15. Молекулярная структура комплекса **65**. Тепловые эллипсоиды показаны с 30%-ной вероятностью. Некоторые наиболее важные значения длин связей (Å) и валентных углов (°): Zr1–N1 2,2630(12), Zr1–N1A 2,3384(12), Zr1–C3 2,3640(15), N1–C1 1,2887(19), C1–C2 1,487(2), C2–C3 1,361(2), C1–C6 1,515(2), C3–C4 1,421(2), C4–C5 1,208(2), C3–C4–C5 172,64(18), Si1–C5–C4 176,15 (17).



Найденная реакция, очевидно, протекает через стадию диссоциации комплекса **65** с образованием мономерного цирконазаацетилпентадиенового металлацикла, находящегося в растворе, по-видимому, в равновесии с соответствующим еп-аминным таутомером. Последующее внедрение молекулы ацетонитрила по N–H-связи этого таутомера и приводит к конечному цирконациклу **66**.

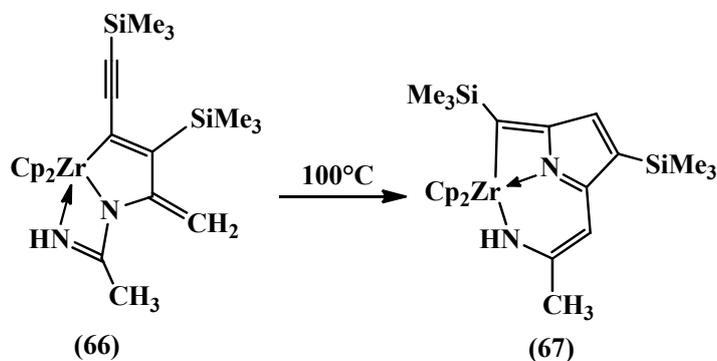


Комплекс **66** был выделен из смеси в аналитически чистом состоянии с выходом 39% в виде бесцветного кристаллического вещества с т. пл. 128-130°C (с разл. под Ar) и полностью охарактеризован, а его строение было установлено рентгеноструктурным анализом. В спектре ЯМР ^1H в C_6D_6 комплекса **66** наряду с синглетами протонов SiMe_3 -групп (с δ 0,36 и 0,63 м.д.), метильной группы (с δ 1,51 м.д.) и Cp-колец (с δ 5,80 м.д.) наблюдаются два синглета (δ 4,36 и 4,84 м.д.) неэквивалентных протонов CH_2 -группы, а также широкий сигнал NH-протона (δ 3,78 м.д.). В спектре ЯМР ^{13}C наряду с другими

сигналами присутствуют два сигнала атомов углерода тройной C≡C-связи (δ 113,2 и 119,9 м.д.) и сигнал атома углерода CH₂-группы (δ 93,0 м.д.). В ИК-спектре **66** присутствуют полосы поглощения при 1600 и 2066 см⁻¹, которые можно отнести к валентным колебаниям N=C- и C≡C-связей комплекса.

Независимая часть ячейки комплекса **66** содержит две кристаллографически независимые молекулы **66A** и **66B**, близкие по своим геометрическим параметрам. Структура **66A** изображена на рис. 16. По данным РСА, комплекс **66** действительно состоит из двух конденсированных четырех- и пятичленного плоских цирконациклов, содержащий две эндоциклических (C2A–C1A 1,366(4) Å, N2A–C4A 1,308(5) Å), и одну экзоциклическую (C3A–C7A 1,1354(5) Å) двойные связи, сопряженные с неподеленной парой атома азота и триметилсилиацетиленидной группой. Расстояния Zr1A–N1A 2,206(3) Å существенно короче, расстояния Zr1A–N2A (2,307(4) Å). Подобный 18-ти электронный ансамбль наблюдается и в структуре комплекса **65**.

Интересно, что при длительном нагревании комплекса **65** с ацетонитрилом в толуоле при 100°C образовавшийся **66** постепенно изомеризуется в трициклический комплекс (**67**), аналогичный рассмотренному выше (см. лит. обзор) комплексу **36**, выделенному из продуктов реакции **1** с PhCH₂CN [29]. Такой же результат получается при нагревании при 100°C индивидуального комплекса **66**. Через 4 мес. процесс изомеризации завершается и **66** практически полностью переходит в комплекс **67**.



Механизм изомеризации **66** в **67** пока не вполне ясен. Не исключено, что образованию **36** в реакции **1** с Ph₂CH₂CN (см. выше) также предшествует промежуточное образование комплекса, аналогичного **66**.

Комплекс **67** представляет собой, как и комплекс **36**, темно-красное кристаллическое вещество. Строение **67** установлено спектрами ЯМР ¹H и ¹³C. В спектре ЯМР ¹H комплекса **67** в толуоле-d₈ наряду с синглетами протонов триметилсилильных групп (δ 0,19 и 0,34 м.д.) и Cp-лигандов (δ 5,68 м.д.) присутствуют синглет метильных протонов (δ 1,72 м.д.), широкий синглет NH-протона (δ 3,98 м.д.), а также синглеты протонов

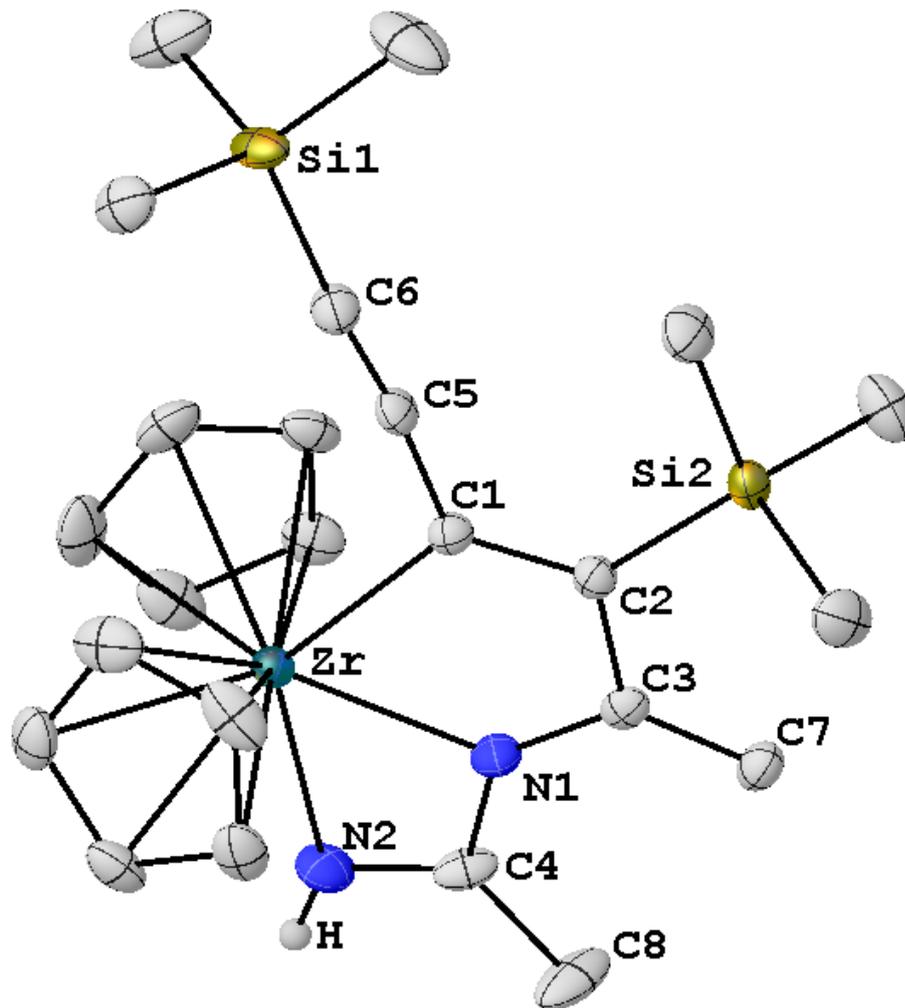
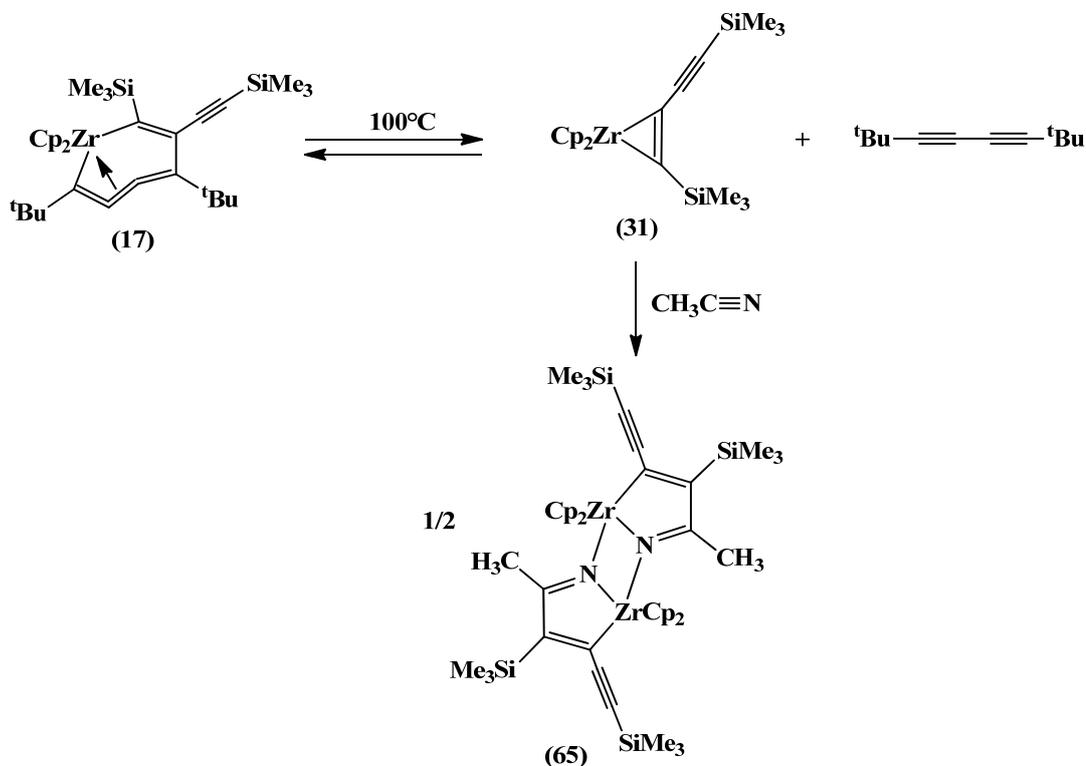


Рис.16. Молекулярная структура комплекса **66A**. Тепловые эллипсоиды показаны с 30%-ной вероятностью. Некоторые наиболее важные значения длин связей (Å) и валентных углов (°): Zr1A–N2A 2,307(4), Zr1A–N1A 2,206(3), Zr1A–C1A 2,370(3), N2A–C4A 1,308(5), C4A–N1A 1,339(5), N1A–C3A 1,396(4), C3A–C2A 1,492(4), C2A–C1A 1,366(4), C1A–C5A 1,416(4), C5A–C6A 1,221(9), C3A–C7A 1,1354(5); N2A C4A N1A 109.7(3), C4A N1A C3A 133.2(3), C3A C2A C1A 114.9(3), C2A C1A C5A 124.8(3), C1A C5A C6A 171.6(3). N2A–C4A 1,308(5)4,

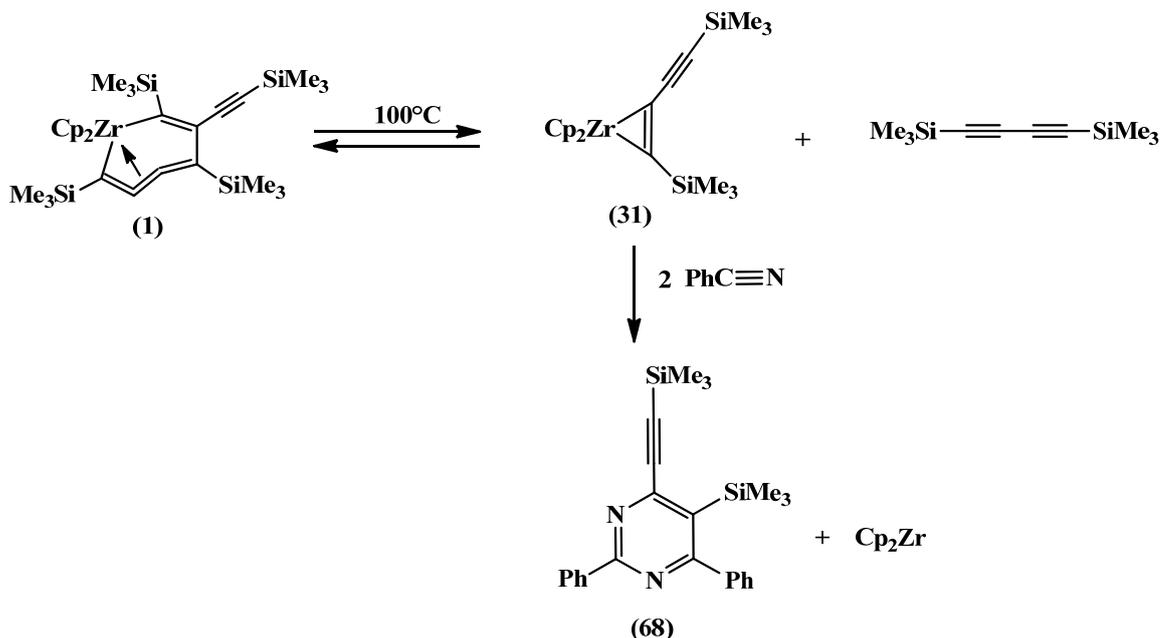
шестичленного и пятичленного циклов (с δ 4,83 м.д. и 6,62 м.д.) в теоретическом соотношении интенсивностей (9:9:10:3:1:1:1), что хорошо согласуется с предложенной структурой. Спектр ^{13}C ЯМР более сложен. В нем, помимо сигналов атомов углерода триметилсилильных, метильной и циклопентадиенильных групп, содержатся пять сигналов четвертичных атомов углерода двойных $\text{C}=\text{C}$ - и $\text{C}=\text{N}$ -связей (с δ 143,3; 159,8; 163,3; 164,4; и 201,6 (CZr) м.д.) и два сигнала СН-атомов углерода (с δ 87,2 и 136,4 м.д.). Близкие параметры сигналов ЯМР ^1H и ^{13}C имеют спектры комплекса **36**.

Мы также изучили взаимодействие семичленного цирконациклокумулена **17** с ацетонитрилом в толуоле при 100°C . За ходом реакции следили по спектрам ЯМР ^1H и оказалось, что в этих условиях образуется тот же самый цирконацикл **65** наряду с бис(*трет*-бутил)бутадиеном, т.е. в реакции с ацетонитрилом комплекс **17** ведет себя так же, как и в реакции с бензофеноном (см. выше). Ранее мы уже отмечали, что комплекс **17** более термически стабилен, чем **1**. А это приводит к тому, что образующийся в ходе реакции **65** реагирует с ацетонитрилом с образованием **66** быстрее, чем исходный **17**. В результате соотношение **65** : **66** в продуктах реакции уже через 25 ч. становится равным 1 : 2. При этом никакого комплекса, подобного комплексу **65**, но с *трет*-бутильными заместителями, обнаружено не было.



Совершенно иную картину мы наблюдали при нагревании исходного цирконациклокумуленового комплекса **1** с бензонитрилом при 100°C в толуоле в течение двух дней [39]. Оказалось, что в этих условиях образуется тетразамещенный пиримидин (**68**),

представляющий собой продукт социклизации двух молекул $\text{PhC}\equiv\text{N}$ с ацетиленовым лигандом в указанном выше промежуточном цирконациклопропеновом комплексе **31**.



Пиримидин был выделен из смеси в аналитически чистом состоянии с выходом 64%. В спектре ^1H ЯМР пиримидина в C_6D_6 наблюдаются два синглета протонов триметилсилильных групп (δ 0,22 и 0,23 м.д.) и мультиплеты протонов фенильных групп (δ 7,15, 7,16, 7,19, 7,25, 7,39 и 8,90 м.д.) в теоретическом соотношении (2:1:1:2:2:2). В спектре ЯМР ^{13}C в C_6D_6 , наряду с сигналами триметилсилильных и фенильных групп, содержатся два сигнала атомов углерода $\text{C}\equiv\text{C}$ -группы (δ 101,5 и 106,0 м.д.) и четыре сигнала атомов углерода пиримидинового цикла (δ 128,9, 156,8, 163,4 и 173,4 м.д.). Масс-спектр **68** содержит пик молекулярного иона с m/z 400 и пики осколочных ионов с m/z 385 $[\text{M}-\text{Me}]^+$, 155 $[\text{Me}_3\text{SiC}_4\text{SiMe}_3-\text{Me}]^+$ и 103 $[\text{PhC}\equiv\text{N}]^+$.

На рис. 17 показана структура тетразамещенного пиримидина **68**. Плоский ароматический шестичленный цикл **68** содержит в кольце два фенильных заместителя, а также триметилсилильную и триметилсилилацетиленидную группы. Длина тройной $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи в алкинильном заместителе равна 1,203(3) Å. Структурные характеристики и параметры спектров ЯМР соединения **68** близки к аналогичным параметрам для известных силилзамещенных пиримидинов [42, 43].

Важно отметить, что если реакцию комплекса **1** с бензонитрилом проводить при 100°C в толуоле в присутствии избытка бензонитрила и 1,4-бис(триметилсилил)бутадина (соотношение $\text{PhCN} : \text{Me}_3\text{SiC}_4\text{SiMe}_3 : \mathbf{1} = 8 : 23 : 1$), то процесс циклизации становится каталитическим.

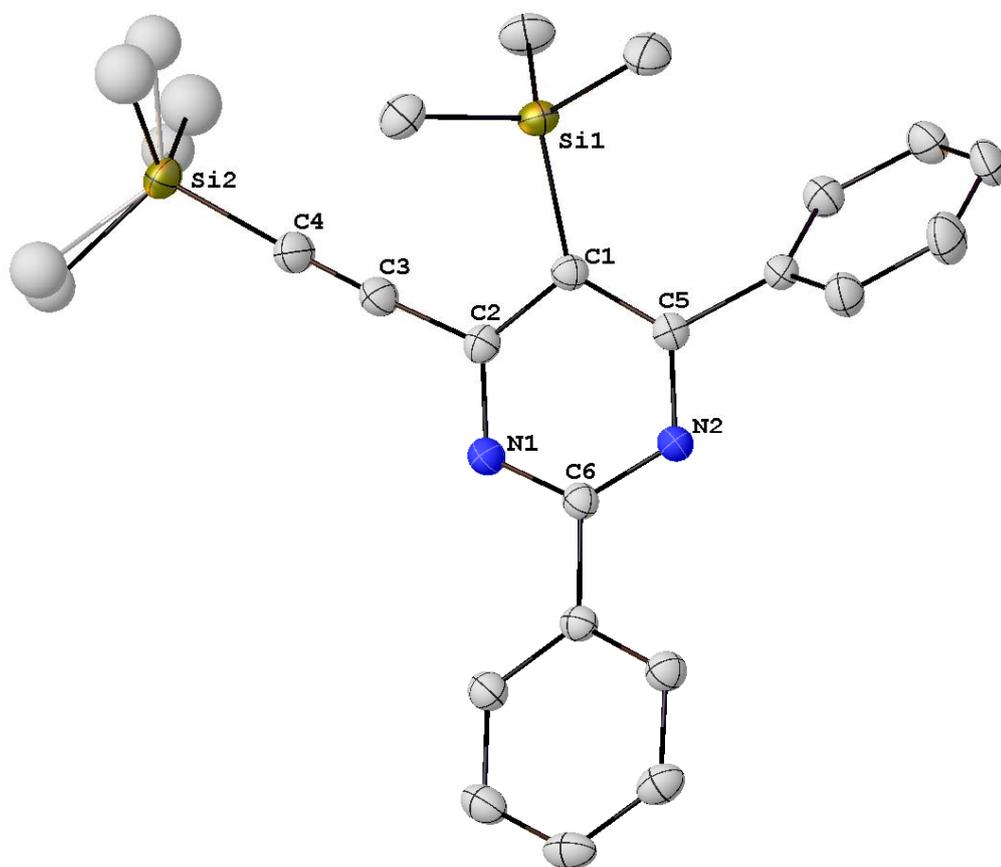
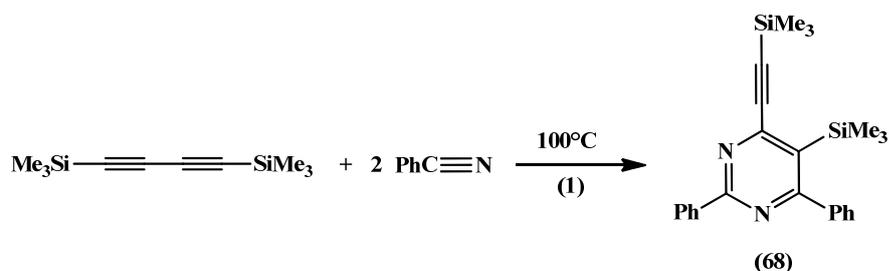


Рис.17. Молекулярная структура пиримидина **68**. Тепловые эллипсоиды показаны с 30%-ной вероятностью. Некоторые, наиболее важные значения длин связей (Å) и валентных углов (°): C1–C5 1,409(2), C1–C2 1,413(2), C2–N1 1,345(2), C6–N1 1,341(2), C6–N2 1,339(2), C5–N2 1,340(2), C4–C3 1,203(3), C5–C1–C2 112,82(14), N1–C2–C1 124,12(15), C6–N1–C2 115,82(14), N2–C6–N1 125,08(15), C6–N2–C5 117,14(14), N2–C5–N1 123,05(14).



Однако эффективность катализа в данных условиях невелика и количество каталитических циклов за 24 ч не превышает трех-четырех.

На схеме 3 представлен предполагаемый механизм каталитического синтеза пиримидина. Механизм включает стадию внедрения бензонитрила по Zr–C-связи вышеуказанного комплекса **31**, находящегося в равновесии с **1**, с образованием пятичленного цирконаазациклопентадиенового металлацикла. Внедрение второй молекулы PhCN происходит уже по Zr–N-связи этого металлацикла, давая промежуточное семичленное диазацирконациклогептатриеновое производное. Последующее восстановительное элиминирование приводит к образованию конечного пиримидина **68** и цирконоцена Cr_2Zr , который может далее реагировать со следующей молекулой диацетиленом, регенерируя цирконациклопропеновый комплекс **31** и запуская таким образом новый каталитический цикл.

2.5. Полимеризации ϵ -капролактона с раскрытием цикла под действием семичленных цирконациклокумуленовых комплексов

При исследовании взаимодействия цирконациклокумуленовых комплексов цирконоцена с карбонильными соединениями (см. выше) мы изучили реакции цирконациклокумулена **1** с различными сложными эфирами. И хотя выделить образующиеся в этих реакциях продукты в индивидуальном состоянии нам не удалось, при использовании циклического сложного эфира – ϵ -капролактона (ϵ -КЛ) в качестве карбонильного соединения мы наблюдали его эффективную полимеризацию с раскрытием цикла под действием **1**. Учитывая этот факт, мы решили более подробно изучить каталитическое действие цирконациклокумуленовых металлациклов на эту реакцию полимеризации.

В качестве объектов исследования были выбраны семичленные цирконациклокумуленовые комплексы **1** и **17**. Опыты по полимеризации проводили в массе при 20, 80 и 100°C, мольное соотношение ϵ -КЛ : катализатор составляло 500 : 1 и 1000 : 1. Полученные результаты приведены в табл. 2, из которой видно, что оба комплекса действительно способны катализировать полимеризацию ϵ -КЛ, но по своей эффективности в этом процессе они сильно отличаются друг от друга.

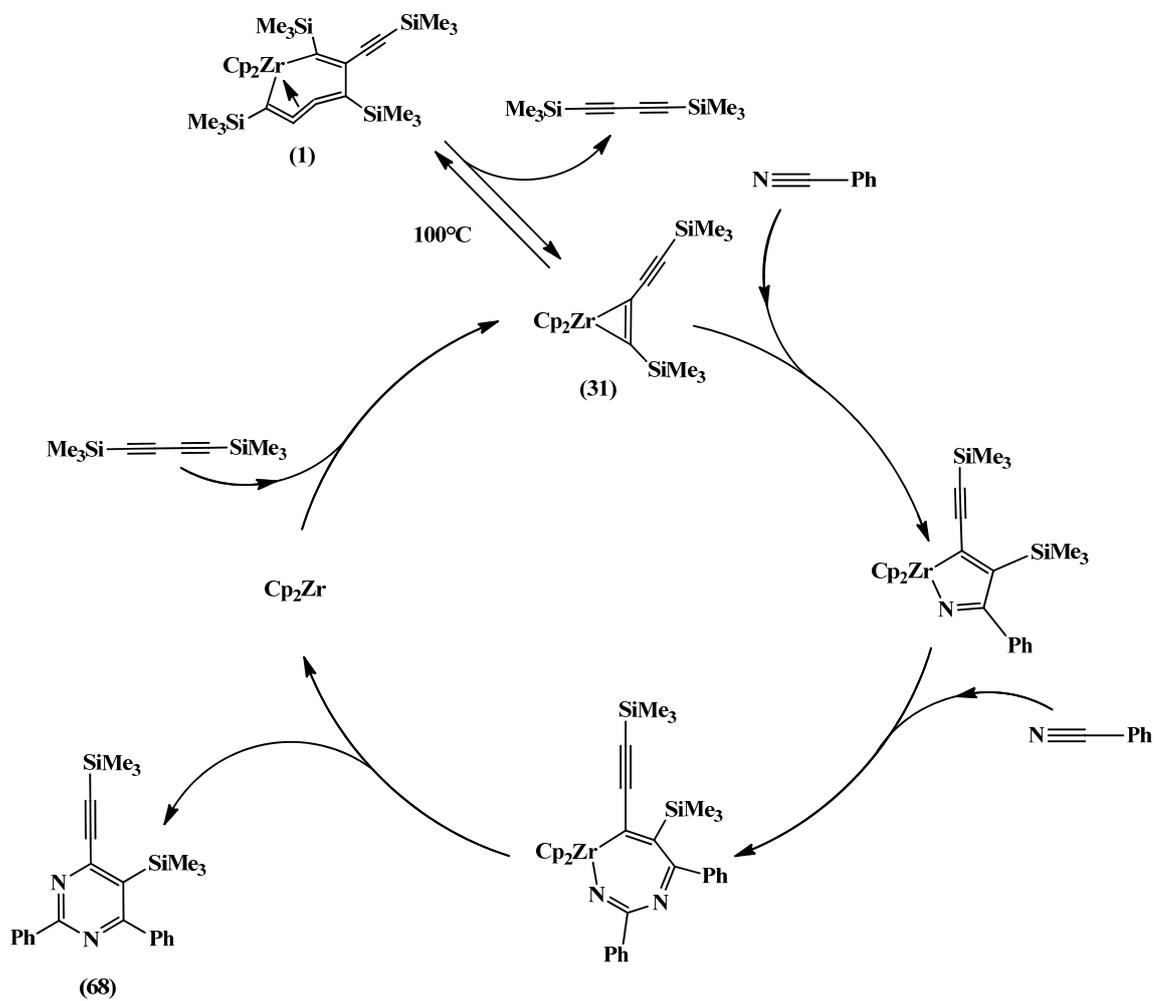
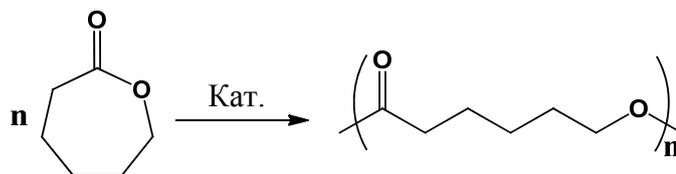


Схема 3. Предполагаемый механизм образования пиримидина **68**.

Таблица 2. Полимеризация ϵ -капролактона (ϵ -КЛ) с раскрытием цикла под действием комплексов **1** и **17** как катализаторов

Катализатор	Мольное соотношение ϵ -КЛ : Кат.	t °C	Время реакции	Выход полимера, %	M_w	M_w/M_n
1	500 : 1	80	2 ч	14	138000	1,43
1	1000 : 1	80	2 ч	9	116000	1,50
1	500 : 1	100	2 ч	80	171000	2,20
1	1000 : 1	100	2 ч	97	214000 2400	1,92 1,07
1	500 : 1	20	30 д	3	87000 7000	1,18 1,17
17	500 : 1	80	3 ч	16	39000	1,51
17	1000 : 1	80	5 ч	77	84000	1,40
17	500 : 1	100	2 ч	88	81000	1,43
17	1000 : 1	100	4 ч	91	79000	1,53



Наибольшую активность проявляет комплекс **1**, при использовании которого и мольном соотношении ϵ -КЛ : **1** = 500 : 1 процесс полимеризации ϵ -КЛ при 80°C уже через 2 часа приводит к образованию полимера с молекулярной массой 138000, хотя и с низким выходом (14%). А если температуру повысить до 100°C, то выход поли- ϵ -КЛ за такое же время при соотношении ϵ -КЛ : **1** = 500 : 1 возрастает до 80%; при этом молекулярная масса полимера также существенно увеличивается (до 171000). Наконец, если процесс проводить при 100°C и соотношении ϵ -КЛ : **1** = 1000 : 1, то выход полимера через 2 часа становится уже близким к количественному. Интересно, что в таких условиях молекулярно-массовое распределение получающегося поли- ϵ -КЛ приобретает бимодальный характер. А это может указывать на то, что процесс полимеризации ϵ -КЛ протекает в данном случае под действием двух различных каталитически активных частиц. Аналогичное бимодальное распределение наблюдается при проведении полимеризации ϵ -КЛ при комнатной температуре в течение 30 дней. Однако выход полимера в таких условиях не превышает 3%. Полимеризация ϵ -КЛ, катализируемая комплексом **17**, характеризуется близкими в сравнении с **1** выходами образующегося полимера, но его молекулярная масса при использовании комплекса **17** в качестве катализатора всегда существенно ниже в сходных условиях, чем в случае **1**.

Принимая во внимание тот факт, что семичленные цирконациклокумуленовые комплексы **1** и **17** при нагревании способны находиться в равновесии с пятичленным цирконациклокумуленом **30**, а также с ацетиленовым комплексом **31** (см. выше), вопрос о том, какая именно из этих частиц, наряду с исходным цирконациклокумуленом, могла бы выполнять функцию катализатора полимеризации ϵ -КЛ, остается пока открытым. В настоящее время мы изучаем механизм полимеризации ϵ -КЛ под действием семичленных цирконациклокумуленовых комплексов.

ГЛАВА 3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Методика работы в инертной атмосфере

Все операции с соединениями, чувствительными к кислороду воздуха и влаге, проводили в атмосфере аргона с использованием техники Шленка..

Аргон заводского производства из баллонов очищали от следов кислорода и влаги на установке ПГ (Клинский завод лабораторных приборов) пропусканием через колонки с активной γ -окисью алюминия А-1, восстановленным никельхромовым катализатором и цеолитами NaA и NaX (5 Å). Система очистки была снабжена счетчиком пузырьков и предохранительным ртутным затвором для сброса избыточного давления газа. Очищенный аргон через ресивер подводился к специальной распределительной гребенке, к которой был подключен вакуумный насос. Наличие гребенки позволяло иметь на выходе шесть-семь газовых линий, к каждой из которых независимо от других мог быть подключен аргон или вакуум.

Все стеклянные сосуды перед началом опытов просушивали в сушильном шкафу и затем тщательно освобождали от воздуха неоднократным попеременным вакуумированием и заполнением аргоном. Необходимые для проведения экспериментов капельные и фильтровальные воронки перед присоединением к реакционному сосуду также предварительно вакуумировали и заполняли аргоном.

Все растворители и жидкие реагенты хранили под аргоном в двугорлых колбах с кранами на шлифах. Загрузку как жидких, так и твердых реагентов проводили в противотоке аргона.

Таким образом, на всех стадиях работы были предприняты все меры предосторожности для предотвращения попадания кислорода и влаги в реакционную смесь.

3.2. Исходные реагенты и растворители

Бис(циклопентадиенил)цирконийдихлорид Cp_2ZrCl_2 . Использовали препарат, полученный по методу Вилкинсона и Бирмингема [Ч] из ZrCl_4 и циклопентадиенилнатрия в толуоле, очищали перекристаллизацией из бензола. Использовали также продажные реактивы фирмы «Aldrich» и «Strem».

Магний. Использовали мелконарезанную стружку (~3×4 мм), промытую диэтиловым эфиром.

***n*-Бутиллитий.** Использовали продажный 1,6 М раствор *n*-бутиллития в гексане фирмы «Aldrich».

1,4-бис(триметилсилил)бутадиин $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$. Использовали продажный реактив фирмы "Aldrich".

1,4-бис(*трет*-бутил)бутадиин ${}^t\text{BuC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}{}^t\text{Bu}$. Использовали продажный реактив фирмы "Aldrich".

1,4-дифенилбутадиин $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CPh}$. Использовали продажный реактив фирмы "Aldrich".

Циклопентадиен. Продажный реактив квалификации «Ч» высушивали над CaCl_2 и перед употреблением дважды перегоняли на перегонке с дефлегматором.

Бензофенон. Использовали продажный реактив квалификации «Ч».

Флуоренон. Использовали продажный реактив фирмы "Aldrich".

Бензил. Использовали продажный реактив фирмы "TCI".

Аценафтенхинон. Использовали продажный реактив фирмы "Aldrich".

ϵ -Капролактон Продажный реактив фирмы "Aldrich" высушивали над CaH_2 и перед употреблением перегоняли в вакууме.

***N*-бензилиденанилин.** Использовали продажный реактив фирмы "Aldrich".

Ацетонитрил. Продажный реактив высушивали над CaH_2 и затем перегоняли над P_2O_5 в аппарате с дефлегматором в атмосфере аргона.

Бензонитрил. Использовали продажный реактив фирмы "Aldrich"

Раствор HCl в диоксане. К 200 мл концентрированной серной кислоты, помещенной в трехгорлую колбу, добавляли по каплям при размешивании ~20 мл концентрированной соляной кислоты марки ОСЧ. Выделяющийся сухой HCl отводили по шлангу в другую колбу, где он поглощался при перемешивании в абсолютном диоксане. Получившийся раствор HCl в диоксане оттитровывали щелочным раствором NaOH . Использовали также продажный 4М раствор в диоксане фирмы «Aldrich».

Пиридин. Продажный реактив фирмы "Aldrich" сушили над окисью бария и перед употреблением переконденсировали в вакууме.

Бензол, толуол, *o*-ксилол, *n*-гексан, *n*-пентан. Растворители встряхивали в делительной воронке с концентрированной серной кислотой до прекращения появления темного окрашивания, промывали водой до нейтральной реакции, высушивали безводным CaCl_2 и затем дважды перегнали над натрием под Ar .

ТГФ, диэтиловый эфир. Освобождали от перекисей выдерживанием над гранулированным KOH и перед употреблением перегоняли под Ar над натрием и над натрийбензофенонкетиллом.

Дейтеробензол. Продажный C_6D_6 (содержание дейтерия >98 ат. %) сушили над натрием и перед употреблением переконденсировали в вакууме.

Дейтеротолуол. Продажный толуол- d_8 (содержание дейтерия >98 ат. %) сушили над натрием и перед употреблением переконденсировали в вакууме.

Углекислый газ. Углекислый газ из баллона или полученный испарением «сухого льда» перед употреблением переконденсировали в вакууме.

Семичленные цирконациклокумуленовые комплексы **1** и **12** были получены по методикам, ранее описанным в литературе [34, 19]. Методы получения цирконациклокумуленов **17** и **27** были оптимизированы и описаны ниже.

Термическая изомеризация комплекса $Cr_2Zr[\eta^4-Me_3SiC_4(SiMe_3)-C(C_2SiMe_3)=CSiMe_3]$ (1). Синтез комплекса 27. 2,380 г комплекса **1** растворили в 10 мл *o*-ксилола под аргоном при комнатной температуре. Оранжевый раствор нагревали при 140°C в течение 50 часов. За это время конверсия комплекса составила 95% (по данным ЯМР 1H). Получившийся красно-оранжевый раствор упарили досуха, остаток проэкстрагировали 6-8 мл гексана при 60°C. Экстракт охладили до -40°C. На следующий день ярко-красные кристаллы комплекса **27** отделил от раствора, промыли холодным (-60°C) *n*-гексаном и высушили в вакууме. Выход комплекса **27** 1,970 г (82%). Т. пл. 149-151°C (под Ar). Лит. т. пл. 148-151°C (под Ar) [28]. Спектры ЯМР 1H и ^{13}C полностью совпадают с полученными для **27** ранее [28].

Синтез комплекса $Cr_2Zr[\eta^4-{}^tBuC_4({}^tBu)-C(C_2SiMe_3)=CSiMe_3]$ (17). К смеси из 2,000 г (6,84 ммоль) Cr_2ZrCl_2 и 1,332 г (8,21 ммоль) бис(*трет*-бутил)бутадиина добавили 30 мл толуола. К полученной суспензии, охлажденной до -78°C, прибавили по каплям при перемешивании 8,55 мл (13,683 ммоль) 1,6М раствора *n*-бутиллития. Через 5 часов желтый раствор, отфильтровали при комнатной температуре от осадка LiCl, и к фильтрату добавили 1,729 г (8,894 ммоль) бис(триметилсилил)бутадиина. Полученную смесь нагревали 15 часов при 110°C, после чего темно-красный раствор концентрировали в вакууме до 10-12 мл. Концентрат нагревали до 95°C и затем медленно охлаждали до комнатной температуры. На следующий день образовавшиеся желтые кристаллы комплекса **17** отделяли от маточного раствора, промывали холодным *n*-гексаном и высушивали в вакууме. Выход комплекса **17** 2,400 г (61%). Т. пл. 177-178°C (под Ar). Лит. т.пл. 177-178°C (под Ar) [22]. Спектры ЯМР 1H и ^{13}C полностью совпадают с полученными для **17** ранее [22].

3.3. Физико-химические методы

Температуры плавления (разложения) комплексов определяли в запаянных под аргоном капиллярах.

ИК-спектры снимали на спектрометрах Nicolet 7199 FT-IR и Magna-IR-Serie 550 в вазелиновом масле, в таблетках KBr либо методом ATR.

КР-спектры снимали на спектрометре JY LABRAM 300 (лазер He-Ne 632,8 нм, 5°мВт).

Спектры ЯМР регистрировались на спектрометрах “Bruker AMX-400” и “Bruker AV-400”. Химические сдвиги (^1H , ^{13}C) даны относительно ТМС с использованием сигналов от растворителей: C_6D_6 ($\delta_{\text{H}} = 7,16$, $\delta_{\text{C}} = 128,0$ м.д.), толуол- d_8 ($\delta_{\text{H}} = 2,03$, $\delta_{\text{C}} = 20,4$ м.д.).

Молекулярную массу поли- ϵ -капролактона определяли на жидкостном хроматографе HP 1090.

Масс-спектры снимали на приборах Finnigan Polaris Q и Finnigan MAT 95.

Рентгеноструктурные исследования комплексов проводились д.х.н. Ф.М. Долгушиным, к.х.н. А.Ф. Смоляковым (ИНЭОС РАН) и А.Шпанненберг (Институт катализа при Университете г. Росток, ФРГ) на дифрактометре “Bruker SMART APEX II CCD”.

3.4. Реакции семичленных цирконациклокумуленовых комплексов с HCl

Реакция $\text{Cr}_2\text{Zr}[\eta^4\text{-Me}_3\text{SiC}_4(\text{SiMe}_3)\text{-C}(\text{C}_2\text{SiMe}_3)=\text{CSiMe}_3]$ (1) с одним эквивалентом HCl. Синтез комплекса 39. 1,168 г (1,91 ммоль) комплекса **1** растворили в 10-12 мл ТГФ и к получившемуся оранжевому раствору добавили 0,48 мл (1,92 ммоль) 4М раствора HCl в диоксане при комнатной температуре. Реакционная смесь мгновенно пожелтела и выпал бесцветный осадок Cr_2ZrCl_2 . Через 10 минут реакционная смесь упарили в вакууме досуха. Полученный желтый маслянистый остаток экстрагировали 10-12 мл *n*-гексана. Экстракт отфильтровали, сконцентрировали в вакууме до 3-4 мл и поместили в сухой лед. Через 3 дня выпали ярко-желтые кристаллы комплекса **39**, которые отделили от раствора, промыли холодным *n*-гексаном и высушили в вакууме. Выход **39**: 0,797 г (64 %). Т.пл. 80-81°C (под Ar). Найдено: C 55,67, H 7,12%. Вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{ClSi}_4\text{Zr}$: C 55,72; H 7,33%. ^1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 0,14 (с, 9H, SiMe₃); 0,37 (с, 9H, SiMe₃); 0,40 (ш. с, 9H, SiMe₃); 0,45 (ш. с, 9H, SiMe₃); 5,88 (с, 1H, CH=); 6,01 (с, 10H, Cr). ^{13}C ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): -0,75, -0,54, -0,41, 0,48 (SiMe₃); 101,0, 106,8, 114,1, 115,7 (C≡C); 111,8 (Cr); 138,0 (CH=); 143,2 (Cq=); 164,7, 178,7 (ш., Cq=). КР (ν , cm^{-1}): 2134, 1979 (C≡C, C=C=C=C). Масс-спектр (70 eV, m/z):

644 [M]⁺, 629 [M–Me]⁺, 609 [M–Cl]⁺, 571 [M–SiMe₃]⁺, 536 [M–SiMe₃–Cl]⁺, 255 [Cp₂ZrCl]⁺, 220 [Cp₂Zr]⁺.

Реакция Cp₂Zr[η⁴-Me₃SiC₄(SiMe₃)–C(C₂SiMe₃)=CSiMe₃] (1) с избытком HCl.
Синтез бис-енинов 40 и 41. 0,031 г (0,051 ммоль) растворили в 1 мл *n*-гексана и к получившемуся оранжевому раствору добавили 0,1 мл (0,4 ммоль) 4М раствора HCl в диоксане при комнатной температуре. Из раствора практически сразу выпал бесцветный осадок Cp₂ZrCl. Через 15 минут раствор упарили досуха в вакууме, остаток растворили в C₆D₆. Спектры ЯМР полученного раствора в C₆D₆ показали присутствие Cp₂ZrCl₂ (δ 5.86 м.д., (Cp)) в смеси с двумя ненасыщенными соединениями **40** и **41** в молярном соотношении 73 : 27. Реакции протолиза комплекса **1** в ТГФ и пиридине проводили аналогичным образом.

(**40**): ¹H ЯМР (C₆D₆, δ, м.д.): 0,14 (с, 9H, SiMe₃), 0,17 (с, 9H, SiMe₃), 0,27 (с, 9H, SiMe₃), 0,48 (с, 9H, SiMe₃); 5,95 (с, 1H, CH=); 6,50 (с, 1H, CH=). ¹³C ЯМР (C₆D₆, δ, м.д.): -1,0, -0,4, -0,3, 0,0 (SiMe₃); 100,5, 102,1, 105,5, 105,6 (C≡C); 121,8, 139,3 (CH=); 143,0, 159,8 (Cq=). ²⁹Si ЯМР (C₆D₆, δ, м.д.): -18,5 (²J_{H,Si} = 7,1 Hz, ≡C–SiMe₃); -18,4 (²J_{H,Si} = 7,0 Hz, ≡C–SiMe₃); -8,8 (²J_{H,Si} = 6,8 Hz, =C–SiMe₃); -4,9 (²J_{H,Si} = 6,8 Hz, =C–SiMe₃).

(**41**): ¹H ЯМР (C₆D₆, δ, м.д.): 0,15 (с, 9H, SiMe₃); 0,16 (с, 9H, SiMe₃); 0,21 (с, 9H, SiMe₃); 0,38 (с, 9H, SiMe₃); 5,83 (с, 1H, CH=); 6,30 (с, 1H, CH=). ¹³C ЯМР (C₆D₆, δ, м.д.): -1,2, -0,8, -0,4, 0,1 (SiMe₃); 98,5, 100,5, 103,3, 106,1 (C≡C); 117,7, 139,8 (CH=); 141,3, 159,7 (Cq=). ²⁹Si ЯМР (C₆D₆, δ, м.д.): -18,6 (²J_{H,Si} = 7,0 Hz, ≡C–SiMe₃); -18,6 (²J_{H,Si} = 7,0 Hz, ≡C–SiMe₃); -8,8 (²J_{H,Si} = 7,0 Hz, =C–SiMe₃); -3,0 (²J_{H,Si} = 7,0 Hz, =C–SiMe₃).

Реакция Cp₂Zr[η⁴-Me₃SiC₄(SiMe₃)–CSiMe₃=C(C₂SiMe₃)] (27) с избытком HCl.
Синтез соединений 28 и 42. 0,720 г (1,18 ммоль) комплекса 27 растворили в 10-12 мл *n*-гексана. Получившийся красно-оранжевый раствор обработали 0,60 мл (2,40 ммоль) 4М раствора HCl в диоксане при комнатной температуре. Раствор сразу пожелтел и стал образовываться бесцветный осадок Cp₂ZrCl₂. Через 15 минут раствор отфильтровали от выпавшего цирконоцендихлорида. Фильтрат упарили в вакууме. Остаток исследовали методом спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C. Спектры ЯМР полученного остатка в C₆D₆ показали присутствие смеси с двух непредельных соединений **28** и **42** в молярном соотношении 68 : 32.

(**28**): ¹H ЯМР (C₆D₆, δ, м.д.): 0,18 (с, 18H, SiMe₃); 0,29 (с, 18H, SiMe₃); 5,82 (с, 2H, C=CH). ¹³C ЯМР (C₆D₆, δ, м.д.): -0,8, -0,2 (SiMe₃); 99,5, 105,3 (C≡C); 117,8 (C=C_H); 164,6 (C=C_{SiMe₃}). Спектры ЯМР ¹H и ¹³C полностью совпадают со спектрами, полученными для **28** ранее [28].

(42): ^1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 0,14 (с, 9H, SiMe_3); 0,17 (с, 9H, SiMe_3); 0,20 (с, 9H, SiMe_3); 0,47 (с, 9H, SiMe_3); 6,15 (с, 1H, $\text{C}=\text{CH}$); 6,31 (с, 1H, $\text{C}=\text{CH}$). ^{13}C ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): -0,8, -0,3, -0,2, 0,3, (SiMe_3); 102,6, 105,7 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 117,2, 120,5 ($\text{C}=\underline{\text{C}}\text{H}$); 139,3, 160,3, 179,7, 180,7 (Cq).

Реакция $\text{Cr}_2\text{Zr}[\eta^4\text{-Me}_3\text{SiC}_4(\text{SiMe}_3)\text{-CSiMe}_3=\text{C}(\text{C}_2\text{SiMe}_3)]$ (27) с избытком HCl и последующая реакция продуктов протолиза с Mg. Синтез комплексов 43 и 44. К красно-оранжевому раствору комплекса 2 1,090 г (1,79 ммоль) в 10 мл *n*-пентана добавили при перемешивании 1 мл (4,0 ммоль) 4M раствора HCl в диоксане. Раствор сразу пожелтел и выпал бесцветный осадок Cr_2ZrCl_2 . Через 15 минут реакционную смесь упарили током аргона и остаток высушили в вакууме. К остатку под Ar добавили 0,044 г (1,81 ммоль) магниевой стружки и 15 мл ТГФ. Смесь перемешивали в течение 4 часов и затем получившийся темно-красный раствор упарили досуха в вакууме. Остаток, содержащий по данным ЯМР ^1H 70% комплекса 43, 25% комплекса 44 и 5% неидентифицированных продуктов, растворили в 5 мл диэтилового эфира и, после фильтрации, поместили в сухой лед. Выпавший осадок повторно перекристаллизовали из 2 мл диэтилового эфира. Получили 0,086 г (8 %) аналитически чистого темно-красного кристаллического комплекса $44\cdot\text{Et}_2\text{O}$, кристаллы которого оказались пригодными для рентгенструктурного анализа. При сушке в вакууме кристаллы $44\cdot\text{Et}_2\text{O}$ разрушаются, теряя кристаллизационный растворитель. Маточный раствор, полученный после отделения $44\cdot\text{Et}_2\text{O}$, упарили досуха и трижды перекристаллизовали из эфира, после чего получили 0,251 г (23 %) чистого (по ЯМР) светло-красного мелкокристаллического комплекса 43.

(43): Т.пл. 185-186°C (под Ar). Найдено: С 58,77, Н 7,79%. Вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{Si}_4\text{Zr}$: С 58,85, Н 7,90%. ^1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 0,24 (с, 18H, SiMe_3), 0,33 (с, 19H, SiMe_3), 5,91 (с, 10H, Cp), 6,80 (с, 2H, $\text{CH}=\text{}$). ^{13}C ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 2,0, 2,8 (SiMe_3), 110,7 (Cp), 132,6 (Cq=), 140,5 ($\text{CH}=\text{}$), 144,2 (Cq=), 221,3 (Zr-C). Масс-спектр (70 eV, m/z): 612 $[\text{M}+2\text{H}]^+$, 610 $[\text{M}]^+$, 537 $[\text{M}-\text{SiMe}_3]^+$, 392 $[\text{M}-\text{Cr}_2\text{Zr}+2\text{H}]^+$, 317 $[\text{M}-\text{Cr}_2\text{Zr}-\text{SiMe}_3]^+$, 73 $[\text{SiMe}_3]^+$.

(44): Т.пл. 200-202°C (под Ar). Найдено: С 58,91, Н 7,77%. Вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{Si}_4\text{Zr}$: С 58,85, Н 7,90%. ^1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д., нумерацию атомов см. рис. 2): 0,23 (с, 9H, Si1Me_3), 0,25 (с, 9H, Si4Me_3), 0,36 (с, 9H, Si2Me_3), 0,53 (с, 9H, Si3Me_3), 5,90 (с, 10H, Cp), 6,50 (с, 1H, C(3)H), 7,39 (с, 1H, C(8)H). ^{13}C ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д., нумерацию атомов см. рис. 2): 1,1 (Si4Me_3), 1,6 (Si2Me_3), 2,9 (Si1Me_3), 3,1 (Si3Me_3), 111,4 (Cp), 134,8 (C3), 139,1 (C5), 143,0 (C6), 145,7 (C8), 150,1 (C4), 154,1 (C2), 201,8 (C7), 238,2 (C1). ^{29}Si ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д., нумерацию атомов см. рис. 2): -12,3 (Si1Me_3), -10,8 (Si3Me_3), -10,6 (Si4Me_3), -8,1

(SiMe₃). Масс-спектр (70 eV, m/z): 610 [M]⁺, 595 [M–Me]⁺, 545 [M–Cp]⁺, 473 [M–Cp–SiMe₃+H]⁺, 392 [M–Cp₂Zr+2H]⁺, 220 [Cp₂Zr]⁺, 73 [SiMe₃]⁺.

Реакция Cp*₂ZrCl₂ с Mg и бис-енином 28. Синтез комплекса 45. К смеси 0,856 г (1,98 ммоль) Cp*₂ZrCl₂, 0,049 г (2,02 ммоль) магниевой стружки и 0,767 г (1,97 ммоль) бис-енина **28** добавили 15 мл ТГФ и Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 6 часов в атмосфере аргона. Получившийся красно-коричневый раствор упарили досуха, остаток экстрагировали 30 мл (3×10 мл) *n*-гексана, нагретого до 60°C. Темно-красный *n*-гексановый экстракт отфильтровали, охлаждали до комнатной температуры и упаривали током аргона до 15 мл. Через 1 час образовавшиеся красные кристаллы (0,077 г) комплекса **45** отделили от раствора. Маточный раствор отфильтровали и поместили в холодильник при –40°C. На следующий день выпавшие кристаллы отделили декантированием, промыли холодным *n*-гексаном и высушили в вакууме, в результате чего получили дополнительно 0,401 г мелкокристаллического комплекса **45**. Суммарный выход **45**: 0,478 г (32%). Т.пл. 198-199°C (под Ar). Найдено: С 63,50; Н 9,29%. Вычислено для C₄₀H₆₈Si₄Zr: С, 63,84; Н, 9,11%. ¹Н ЯМР (C₆D₆, δ, м.д.): 0,39 (с, 18H, SiMe₃), 0,61 (ш.с, 18H, SiMe₃), 1,83 (с, 30H, C₅Me₅), 6,97 (с, 2H, CH=). ¹³С ЯМР (C₆D₆, δ, м.д.): 2,2 (SiMe₃), 7,2 (ш., SiMe₃), 12,8 (C₅Me₅), 119,8 (C₅Me₅), 131,5 (Cq=), 141,2 (CH=), 146,0 (Cq=), 228,2 (Zr–C). Масс-спектр (70 eV, m/z): 750 [M]⁺, 735 [M–Me]⁺, 677 [M–SiMe₃]⁺, 392 [M–Cp₂Zr+2H]⁺, 317 [M–Cp₂Zr–SiMe₃]⁺, 287 [M–Cp₂Zr–SiMe₃–2Me]⁺, 73 [SiMe₃]⁺.

Протолиз семичленного цирконациклокумуленового комплекса 12. Синтез 1,1',4-трифенилбут-3-ен-1-ина (16). К желтой суспензии комплекса **12** 0,504 г (1,008 ммоль) в 15 мл *n*-гексана при комнатной температуре и при перемешивании добавили 0,86 мл (2,03 ммоль) 2,36М HCl в диоксане. Через 15 минут получившийся светло-желтый раствор отфильтровали от выпавшего Cp₂ZrCl₂ и упарили досуха в вакууме. Красно-коричневый остаток очищали пропусканием через колонку с силикагелем. В качестве элюента использовали диэтиловый эфир. Выход **16**: 0,210 г (75%). Спектры ¹Н и ¹³С ЯМР синтезированного **16** полностью соответствуют литературным данным.[21]

3.5. Реакции семичленных цирконациклокумуленовых комплексов с карбонильными соединениями

Реакция комплекса Cp₂Zr[η⁴-Me₃SiC₄(SiMe₃)–C(C₂SiMe₃)=CSiMe₃] (1) с бензофеноном. Синтез комплекса 49. К 0,823 г (1,35 ммоль) комплекса **1** и 0,491 г (2,70 ммоль) бензофенона добавили в 15 мл толуола. Смесь нагревали при 100°C в течение 20 часов. Получившийся ярко-желтый раствор упарили в вакууме до 1-1,5 мл, а затем к нему по стеночке, не смешивая, добавили 3 мл *n*-гексана и оставили при 20°C. Через 14 дней

образовавшиеся бесцветные кристаллы комплекса **49** отделили от маточного раствора и промыли холодным *n*-гексаном. Выход 0,610 г (58%). Т.пл. 194-196°C (разл. под Ar). Найдено: С 71,15; Н 6,16%. Вычислено для C₄₆H₄₈O₂Si₂Zr: С 70,81; Н 6,20%. ¹Н ЯМР (C₆D₆, δ, м.д.): 0,10 (с, 18Н, SiMe₃); 5,60 (с, 10Н, Cp); 7,16 (м, 4Н, *p*-Ph); 7,25 (м, 8Н, *m*-Ph); 7,62 (м, 8Н, *o*-Ph). ¹³С ЯМР (C₆D₆, δ, м.д.): 0,8 (SiMe₃); 94,7 (CPh₂); 111,8 (Cp); 127,5 (CH, *p*-Ph); 127,8, 129,9 (CH, *o,m*-Ph); 136,1 (C=C-SiMe₃); 146,8 (C_q, аром.); 174,1 (C=C-SiMe₃). КР (ν, см⁻¹): 2042 (C=C=C=C). Масс-спектр (70 eV, m/z): 584 [M-Me₃SiC₄SiMe₃]⁺; 402 [M-Me₃SiC₄SiMe₃-Ph₂CO]⁺; 220 [Cp₂Zr]⁺; 182 [Ph₂CO]⁺.

Реакция комплекса Cp₂Zr[η⁴-^tBuC₄(^tBu)-C(C₂SiMe₃)=CSiMe₃] (17) с бензофеноном. Синтез комплекса 49. 0,06 г (0,10 ммоль) комплекса **17** и 0,038 г (0,21 ммоль) бензофенона растворили в 0,6 мл C₆D₆. Получившийся желтый раствор перелили под Ar в ампулу с тефлоновым затвором. Ампулу с раствором нагревали при 100°C, время от времени снимая спектры ¹Н ЯМР. Через 50 часов в растворе кроме исходных продуктов с выходами ~10% были обнаружены комплекс **49** и свободный бис(*trans*-бутил)бутадиин.

Реакция комплекса Cp₂Zr[η⁴-Me₃SiC₄(SiMe₃)-C(C₂SiMe₃)=CSiMe₃] (1) с флуореноном. Синтез комплекса 50. 0,900 г комплекса **1** (1,62 ммоль) и 0,584 г (3,24 ммоль) растворили в 15 мл толуола под аргоном. Желто-оранжевый раствор нагревали при 100°C в течение 20 часов. Получившийся красно-коричневый раствор упарили, остаток дважды промыли горячим (65°C) *n*-гексаном и затем экстрагировали 15 мл бензола при 70°C. Теплый экстракт отфильтровали и подупарили током аргона до 3-4 мл, после чего раствору дали медленно охладиться до комнатной температуры. На следующий день раствор декантировали, а образовавшиеся бесцветные кристаллы комплекса **50** промыли холодным *n*-гексаном и высушили в вакууме. Выход **50**: 0,513 г (40%). Т.пл: 254-256°C (под Ar). Найдено: С 71,20; Н 5,66%. Вычислено для C₄₆H₄₄O₂Si₂Zr: С, 71,18; Н, 5,71%. ¹Н ЯМР (C₆D₆, δ, м.д.): -0,12 (с, 18Н, SiMe₃); 5,71 (с, 10Н, Cp); 7,22 (м, 8Н, CH, аром.); 7,49 (м, 4Н, CH, аром.); 7,76 (м, 4Н, CH, аром.). ¹³С ЯМР (C₆D₆, δ, м.д.): -0,1 (SiMe₃); 95,9 (OC); 111,8 (Cp); 120,5; 126,0; 127,7; 129,1 (CH, аром.); 130,4 (C=C-SiMe₃); 140,5, 149,8 (C_q, аром.); 175,9 (C=C-SiMe₃). КР (ν, см⁻¹): 2058 (C=C=C=C). Масс-спектр (70 eV, m/z): 580 [M-Me₃SiC₄SiMe₃]⁺; 402 [M-Me₃SiC₄SiMe₃-флуоренон]⁺; 220 [Cp₂Zr]⁺; 180 [флуоренон]⁺. Кристаллы комплекса **50**, пригодные для рентгеноструктурного исследования получали из бензола без высушивания в вакууме и содержали молекулу растворителя на две молекулы комплекса.

Протолиз комплекса 49. Синтез цис-[3]кумуленового диола 51. К раствору 0,196 г (0,251 ммоль) комплекса **49** в 15 мл *n*-гексана добавили 0,11 мл 4,6М раствора (0,51 ммоль) HCl в диоксане. Реакционная смесь сразу обесцветилась, и выпал бесцветный

осадок Cr_2ZrCl_2 . Раствор отфильтровали от осадка и упарили досуха в вакууме. Остаток растворили в 10 мл *n*-гексана при 60°C, отфильтровали и оставили при -20°C. На следующий день выпавшие бесцветные кристаллы диола **51** отделили от маточного раствора и промыли холодным *n*-гексаном. Выход **51**: 0,120 г (85%). Т.пл. 162-163°C (под Ar). Найдено: С, 77,00; Н, 7,16%. Вычислено для $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{Si}_2$: С, 77,09; Н, 7,19%. ^1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 0,22 (с, 18H, SiMe_3); 2,18 (с, 2H, OH); 7,01 (м, 12H, *p,m*-Ph); 7,25 (д, 8H, *o*-Ph). ^{13}C ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 1,0 (SiMe_3); 84,7 (OCPh_2); 127,4 (CH, *p*-Ph); 128,0; 128,3 (CH, *o,m*-Ph); 139,7 ($\text{C}=\text{C}-\text{SiMe}_3$); 146,6 (C_q , Ph); 174,5 ($\text{C}=\text{C}-\text{SiMe}_3$). КР (ν , cm^{-1}): 2042 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$). Масс-спектр (70 eV, m/z): 584 [$\text{M}-\text{Me}_3\text{SiC}_4\text{SiMe}_3$] $^+$; 402 [$\text{M}-\text{Me}_3\text{SiC}_4\text{SiMe}_3-\text{Ph}_2\text{CO}$] $^+$; 220 [Cr_2Zr] $^+$; 182 [Ph_2CO] $^+$.

Реакция комплекса $\text{Cr}_2\text{Zr}[\eta^4-\text{Me}_3\text{SiC}_4(\text{SiMe}_3)-\text{C}(\text{C}_2\text{SiMe}_3)=\text{CSiMe}_3]$ (1) с бензилом. Синтез комплекса 54. 0,500 г комплекса **1** (0,819 ммоль) и 0,516 г бензила (2,460 ммоль) растворили в 20 мл бензола и нагревали полученный раствор при 80°C в течение 30 часов. По данным ЯМР ^1H содержание комплекса **54** в получившейся реакционной смеси составляло 85%. Реакционную смесь упарили досуха в вакууме. Остаток многократно перекристаллизовывали из смеси бензол/*n*-гексан (1:3). Выход аналитически чистого комплекса **54**, полученного в виде желто-зеленых кристаллов 0,035 г (5%). Т.пл.: 152°C (разл. под Ar). Найдено: С 63,86; Н 6,72%. Вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{O}_2\text{Si}_4\text{Zr}$: С 64,41; Н 6,88%. ^1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 0,04, 0,21, 0,52, 0,74 (с, 9H SiMe_3); 6,07, 6,12 (с, 5H, Cr); 6,98 (м, 4H *m*-Ph); 7,11 (м, 2H, *p*-Ph); 7,45 (м, 4H, *o*-Ph). ^{13}C ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): -0,5, -0,2, 0,7, 3,7 (SiMe_3); 94,7, 97,2, 103,3, 109,2 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 111,9, 112,3 (Cr); 127,2, 127,9, 128,1, 128,2, 128,7, 129,7 (CH аром.); 133,4, 135,8, 139,3, 139,9, 136,7, 137,9, 154,2 ($\text{C}=\text{C}$, C_q); 208,2 ($\text{C}=\text{C}-\text{Zr}$). Масс-спектр (70 eV, m/z): 430 [$\text{M}-2\text{Me}_3\text{SiC}_4\text{SiMe}_3$] $^+$; 414 [$\text{M}-2\text{Me}_3\text{SiC}_4\text{SiMe}_3-\text{O}$] $^+$; 220 [Cr_2Zr] $^+$. Кристаллы комплекса **54**, пригодные для рентгеноструктурного исследования были получены при перекристаллизации из смеси бензол/*n*-гексан (1:1) и содержали одну молекулу бензила на две молекулы комплекса.

Реакция комплекса $\text{Cr}_2\text{Zr}[\eta^4-\text{Me}_3\text{SiC}_4(\text{SiMe}_3)-\text{C}(\text{C}_2\text{SiMe}_3)=\text{CSiMe}_3]$ (1) с аценафтенхиноном при 20°C. Синтез комплекса 55. 0,482 г (0,79 ммоль) комплекса **1** растворили в 15 мл толуола, к раствору добавили 0,287 г (1,58 ммоль) аценафтенхинона и оставили при комнатной температуре. Через три дня реакционная смесь стала темно бардовой. Спустя 30 дней реакционную смесь отфильтровали и упарили досуха в вакууме. Красно-коричневый остаток промыли *n*-гексаном и затем растворили в 5 мл нагретого до 70°C толуола. Теплый раствор отфильтровали и охладили до -40°C. На следующий день выпавшие ярко-красные кристаллы комплекса **55** отделили от маточного раствора, промыли *n*-гексаном и высушили в вакууме. Выход **55**: 0,540 г (70%). Т.пл.: 249-253°C

(разл под Ar). Найдено: С 66,43; Н 5,78%. Вычислено для $C_{54}H_{58}O_4Si_4Zr$: С 66,55; Н 6,00%. 1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): -0,44 (с, 9H, SiMe₃), 0,30 (с, 9H, SiMe₃), 0,46 (с, 9H, SiMe₃), 0,72 (с, 9H, SiMe₃); 5,42 (с, 5H, Cp); 6,48 (с, 5H, Cp); 7,26–7,44 (м, 7H, аром.); 7,51–7,56 (м, 2H, аром.); 7,66 (м, 1H, аром.); 7,97 (м, 1H, аром.); 7,99 (м, 1H, аром.). ^{13}C ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): -1,2, 0,1, 0,9, 1,5 (SiMe₃); 101,9, 104,3, 104,7, 106,6 (C≡C); 112,2, 115,2, (Cp); 118,3, 119,7, 121,5, 121,6, 125,1, 125,2, 126,9, 127,3, 128,5, 129,0, 131,2 (CH, аром.); 95,9, 121,9, 122,5, 129,3, 131,2, 132,7, 133,4, 135,3, 136,5, 137,2, 142,7, 144,1, 149,0, 149,7, 163,8 (C_q аром. и C=C); два сигнала комплекса **55** экранированы сигналом C_6D_6 . ИК (KBr) (ν , см⁻¹): 2135, 2122 (C≡C), 1728 (C=O), 1574 (C=C). Масс-спектр (70 eV, m/z): 570 [M-аценафтенхинон-Cp₂Zr]⁺; 402 [Cp₂Zr+аценафтенхинон]⁺; 220 [Cp₂Zr]⁺.

Реакция комплекса $Cp_2Zr[\eta^4-Me_3SiC_4(SiMe_3)-C(C_2SiMe_3)=CSiMe_3]$ (1) с аценафтенхиноном при 80°C. Синтез 56 и циклооктатетраена 57. К раствору 0,816 г (1,337 ммоль) комплекса **1** в 30 мл толуола при 80°C медленно добавили теплый раствор 0,300 г (1,646 ммоль) аценафтенхинона в 20 мл толуола. Полученную смесь нагревали при 80°C в течение 1 часа. Затем темно-красный раствор охладили до комнатной температуры и отфильтровали от выпавшего темно-красного кристаллического комплекса **56**. Кристаллы **56** промыли дважды *n*-гексаном и высушили вакуумом. Выход **56**: 0,225 г (42% при пересчете на исходный **1**). Маточник упарили досуха, остаток экстрагировали 20 мл горячего (60°C) *n*-гексана, и затем 50 мл теплого толуола. Толуольный экстракт сконцентрировали в вакууме до 5 мл и охладили до -40°C, в результате чего из него выпали кристаллы **55**. Выход **55**: 0,520 г (65% при пересчете на исходный аценафтенхинон). Красно-коричневый *n*-гексановый экстракт пропустили через слой (4 см) Al₂O₃, после чего получившийся бесцветный раствор упарили досуха, остаток растворили в 5 мл теплого (40°C) ацетона, отфильтровали и оставили при комнатной температуре. На следующий день, образовавшиеся бесцветные кристаллы циклооктатетраена **57** отделили от маточного раствора, промыли холодным ацетоном и высушили в вакууме. Последующая сублимация **57** в вакууме при 160°C дала аналитически чистый продукт. Выход **57**: 0,160 г (30% при пересчете на исходный **1**).

(**56**): Т.пл.: >300 С. Найдено: С 64,95; Н 4,18%. Вычислено $C_{44}H_{32}O_4Zr_2$: С 65,47; Н, 4,00%. Из-за крайне низкой растворимости **12** в дейтерорастворителях (C_6D_6 , толуол-d₈, ТГФ-d₈, ацетон-d₆ и др.) спектры ЯМР снять не удалось. Масс-спектр (70 eV, m/z): 402 [1/2M]⁺; 220 [Cp₂Zr]⁺; 182 [аценафтенхинон]⁺.

(**57**): Т.пл.: 220–222°C (под Ar). Найдено: С 61,95; Н 9,11%. Вычислено для $C_{40}H_{72}Si_8$: С 61,78; Н 9,33%. 1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 0,18 (с, 36H, SiMe₃); 0,58 (с, 36H, SiMe₃). ^{13}C ЯМР (296 К, бензол-d₆, δ , м.д.): -0,7 (SiMe₃); -0,4 (SiMe₃); 101,4, 105,2 (C≡C);

135,7, 151,5 (C=C). Масс-спектр (70 eV, m/z): 673 [M-SiMe₃-2Me]⁺; 615 [M-2SiMe₃-Me]⁺; 603 [M-SiMe₃-4Me]⁺; 585 [M-2SiMe₃-3Me]⁺; 527 [M-3SiMe₃-2Me]⁺; 453 [M-4SiMe₃-2Me+H]⁺; 73 [SiMe₃]⁺. Кристаллы комплекса **54**, пригодные для рентгеноструктурного исследования были получены при перекристаллизации из *n*-гексана.

Реакция комплекса Cp₂Zr[η⁴-Me₃SiC₄(SiMe₃)-C(C₂SiMe₃)=CSiMe₃] (1) с аценафтенхиноном при 60°C в присутствии циклопентадиена. Синтез Дильс-Альдеровского аддукта **61.** К смеси комплекса **1** 0,873 г, (1,430 ммоль), 0,338 г (1,859 ммоль) аценафтенхинона и 0,94 мл (11,444 ммоль) циклопентадиена добавили 20 мл бензола. Полученную суспензию перемешивали в течение 2 часов при 60°C. Получившийся темно-красный раствор отфильтровали и упарили досуха в вакууме. Остаток экстрагировали 40 мл *n*-гексана, полученный экстракт пропустили через слой (3,5 см) Al₂O₃ и упарили досуха. Остаток возгоняли в вакууме при 70°C. Получили 0,098 г (15%) бесцветного кристаллического вещества с т. пл. 70–71 °C. Найдено: С 66,04; Н 9,26%. Вычислено для C₂₅H₄₂Si₄: С 66,00; Н 9,31%. ¹H (C₆D₆, δ, м.д.): 0,13 (с, 9H, SiMe₃); 0,19 (с, 9H, SiMe₃); 0,31 (с, 9H, SiMe₃); 0,44 (с, 9H, SiMe₃); 1,83 (м, 1H, CH); 2,06 (м, 1H, CH); 2,76 (ш.с, 1H, CH₂); 2,85 (ш.с., 1H, CH₂); 5,90 (дд, J=5,2, 3,1 Гц, 1H, CH); 6,09 (дд, J=5,2, 3,0 Гц, 1H, CH). ¹³C ЯМР (C₆D₆, δ, м.д.): -1,6, -1,2, -0,2, 0,1 (SiMe₃); 46,6, 52,7, 54,4 (CH и CH₂); 50,4, 57,4 (Cq); 88,5, 101,8, 102,3, 110,6, (C≡C); 131,8, 134,5 (=CH); 148,3, 60,7 (=C). Масс-спектр (70 eV, m/z): 454 [M]⁺; 439 [M-Me]⁺; 381 [M-SiMe₃]⁺; 311 [M-2SiMe₃]⁺; 73 [SiMe₃]⁺.

3.6. Реакция семичленного цирконациклокумуленового комплекса

Cp₂Zr[η⁴-Me₃SiC₄(SiMe₃)-C(C₂SiMe₃)=CSiMe₃] (1) с N-бензилиденанилином

Реакция комплекса Cp₂Zr[η⁴-Me₃SiC₄(SiMe₃)-C(C₂SiMe₃)=CSiMe₃] (1) с N-бензилиденанилином. Синтез комплекса **62.** К 1,548 г (2,53 ммоль) комплекса **1** добавили под аргоном 0,458 г (2,53 ммоль) N-бензилиденанилина и 20-25 мл толуола. Желто-оранжевый раствор нагревали при 105°C. Через 3 дня получившийся темно-красный раствор охладили до комнатной температуры и затем поставили в сухой лед. Через сутки из темно-красного раствора выпала часть исходного комплекса. Холодный раствор отфильтровали и упарили досуха в вакууме. Красно-коричневый остаток растворили в 30-35 мл *n*-гексана при 65°C. Раствор отфильтровали, упарили током аргона до ~20 мл и охладили до -40°C. Через несколько часов в растворе образовался темно-красный кристаллический осадок. Раствор декантировали. Остаток промыли холодным *n*-гексаном и высушили вакуумом. Получили 0,952 г (63%) красного кристаллического комплекса **62**. Т. пл. 199-200°C (под Ar) (после повторной перекристаллизации из *n*-гексана). Найдено: С

66,34, Н 6,21, N 2,21%. Вычислено для $C_{33}H_{39}NSi_2Zr$: С 66,38, Н 6,58, N 2,35%. 1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 0,34 (с, 9H, $SiMe_3$); 0,36 (с, 9H, $SiMe_3$); 5,50 (с, 5H, Cp); 5,57 (с, 1H, Zr-N- \underline{CH}); 5,96 (m, 2H, *o*-Ph); 6,11 (с, 5H, Cp); 6,72 (m, 1H, *p*-Ph); 7,00 (m, 1H, *p*-Ph); 7,08 (m, 2H, *m*-Ph); 7,14 (m, 2H, *m*-Ph); 7,42 (m, 2H, *o*-Ph). ^{13}C ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 0,3 ($SiMe_3$); 0,6 ($SiMe_3$); 76,3 (Zr-N- \underline{CH}); 106,0 (*m*-Ph); 111,5 (Cp); 112,6 (Cp); 119,9, 127,0 (*p*-Ph); 128,3 (*m*-Ph); 128,4 (*o*-Ph); 133,7 (*m*-Ph); 145,1, 148,6 (*i*-Ph); 170,7 (ZrC= \underline{C}); 179,6 (Zr \underline{C} =C). ИК-спектр (ATR, cm^{-1}): 2083 ($C\equiv C$). MS (70 eV, m/z): 595 $[M]^+$, 580 $[M-Me]^+$, 530 $[M-Cp]^+$, 522 $[M-SiMe_3]^+$, 414 $[M-PhHC=NPh]^+$, 401 $[M-Me_3SiC_4SiMe_3]^+$, 220 $[Cp_2Zr]^+$.

Реакция комплекса 62 с водой. Синтез *N*-замещенного анилина 63. 0,242 г (0,405 ммоль) комплекса **62** растворили под аргоном в 10 мл толуола. К темно-красному раствору добавили 8,5 мл толуола, содержащего 0,03 мл (1,66 ммоль) воды, и оставили при комнатной температуре. Через сутки светло-желтый, почти бесцветный раствор упарили досуха в вакууме. Получившийся светло-желтый маслообразный продукт растворили в 10 мл *n*-гексана и отфильтровали. Фильтрат упарили током аргона до 1-1,5 мл и оставили в покое. Через сутки из раствора выпали бесцветные кристаллы, которые отделили от раствора, промыли небольшим количеством холодного *n*-гексана и высушили вакуумом. Получили 0,088 г (58 %) бесцветного кристаллического вещества **63** с т. пл. 99–100°C (под Ar). Найдено: С 72,83; Н 8,02; N 3,50%. Вычислено для $C_{23}H_{31}NSi_2$: С 73,14; Н 8,27; N 3,71%. 1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 0,19 (с, 9H, $SiMe_3$); 0,29 (с, 9H, $SiMe_3$); 3,50 (d, 1H, NH); 5,07 (d, 1H, \underline{CHPh}); 6,38 (m, 2H, *o*-Ph); 6,52 (с, 1H, $\underline{CH=C}$); 6,69 (m, 1H, *p*-Ph); 7,03–7,11 (m, 7H, Ph). ^{13}C ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): –0,9, –0,3 ($SiMe_3$); 63,1 (\underline{CHPh}); 101,5, 105,7 ($C\equiv C$); 113,6 (*o,m*-Ph); 118,1, 121,3 (*p*-Ph); 127,9 ($\underline{CH=C}$); 128,8, 128,8, 129,5 (*o,m*-Ph); 141,2, 147,1 (*i*-Ph); 156,8 ($CH=\underline{C}$). ИК-спектр (ATR, cm^{-1}): 2125, 2182 ($C\equiv C$), 3401(N-H). Масс-спектр (m/z , 70 eV): 377 $[M]^+$, 304 $[M-SiMe_3]^+$, 197 $[Me_3SiC_2-CH=CH-SiMe_3 + H]^+$, 182 $[PhN=CHPh + H]^+$, 73 $[SiMe_3]^+$.

Реакция комплекса 62 с углекислым газом. Синтез комплекса 64. 0,418 г (0,70 ммоль) комплекса **62** растворили в 30-35 мл *n*-гексана под аргоном. Затем аргон из сосуда осторожно удалили вакуумом и заполнили углекислым газом. Раствор оставили в покое в атмосфере CO_2 при комнатной температуре. Через 2 дня в растворе начали образовываться желтые кристаллы комплекса **64**. Через 7 дней раствор декантировали, кристаллы промыли холодным *n*-гексаном и высушили вакуумом. Выход комплекса **64** составил 0,290 г (64,6%). Т. пл. 140-150 С (с разл., под Ar). Найдено: С 63,83; Н 6,17; N 2,09%. Вычислено для $C_{34}H_{39}NO_2Si_2Zr$: С 63,70; Н 6,13; N 2,18%. 1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 0,25 (с, 9H, $SiMe_3$); 0,33 (с, 9H, $SiMe_3$); 5,66 (с, 5H, Cp); 5,99 (m, 1H, CH); 6,26 (с, 5H, Cp);

7,02, 7,09 (m, 1H, *p*-Ph); 7,21, 7,23 (m, 2H, *m*-Ph); 7,62, 7,65 (m, 2H, *o*-Ph). ^{13}C ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): -0,13, 0,14 (SiMe_3); 68,9 (CH); 113,9, 114,5 (Cp); 107,3, 123,0 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 126,1, 126,5, 127,0, 128,4, 129,2 (CH, Ph); 144,1, 147,7 (*i*-C, Ph); 158,2 (C=O); 172,0 ($=\text{C}-\text{SiMe}_3$); 186,0 (Zr-C). ИК-спектр (ATR, cm^{-1}): 1873 (ν C=O); 2067, 2121 (ν C \equiv C). MS (70 eV, m/z): 595 $[\text{M}-\text{CO}_2]^+$, 522 $[\text{M}-\text{CO}_2\text{SiMe}_3]^+$, 414 $[\text{M}-\text{CO}_2-\text{PhHC}=\text{NPh}]^+$, 401 $[\text{M}-\text{CO}_2-\text{Me}_3\text{SiC}_4\text{SiMe}_3]^+$, 220 $[\text{Cp}_2\text{Zr}]^+$.

Термическое разложение комплекса 64 с образованием 62 и углекислого газа. 0,03 г комплекса 64 растворили в 0,6 мл толуола. Желтый раствор нагревали в течение 5 минут при 100°C. Цвет раствора быстро менялся на темно-красный и выделялся газ. Последующее исследование раствора методом ЯМР показало, что в пробе присутствует только цирконаазациклопентеновый комплекс 62.

3.7. Реакции семичленных цирконациклокумуленовых комплексов с нитрилами

Реакция комплекса $\text{Cp}_2\text{Zr}[\eta^4-\text{Me}_3\text{SiC}_4(\text{SiMe}_3)-\text{C}(\text{C}_2\text{SiMe}_3)=\text{CSiMe}_3]$ (1) с ацетонитрилом. Синтез комплекса 65. 1,974 г (3,23 ммоль) комплекса 1 растворили в 20 мл толуола. К раствору добавили 0,34 мл (6,51 ммоль) ацетонитрила. Желто-оранжевый раствор нагревали при 105°C в течение 26 часов и затем оставили при комнатной температуре. На следующий день выпали желтые кристаллы комплекса 65 (0,370 г). Маточный раствор декантировали и охладили до -40°C, в результате чего выпало дополнительно 0,618 г желтого кристаллического вещества, которое промыли холодным толуолом и высушили вакуумом. Общий выход комплекса 65 составил 0,988 г (66,8%). Т.пл. 236–238°C (с разл., под Ar). Найдено: С 57,67, Н 6,85, N 2,89%. Вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{Si}_4\text{Zr}_2$: С 57,83, Н 6,84, N 3,07%. ^1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 0,38 (с, 9 H, SiMe_3); 0,59 (с, 9 H, SiMe_3); 2,29 (с, 3 H, CH_3); 5,82 (с, 10 H, Cp). ^{13}C ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 0,3, 2,8 (SiMe_3); 31,0 (CH_3); 110,0 (Cp), 113,2, 127,7 ($\text{C}\equiv$), 157,7, ($\text{C}-\text{SiMe}_3$); 190,8 (C-Me), 221,4 ($\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$). ^{29}Si ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): -20,5 ($^2J_{\text{H,Si}} = 6,9$ Hz, $\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$); -12,5 ($^2J_{\text{H,Si}} = 6,5$ Hz, $=\text{C}-\text{SiMe}_3$). ^{15}N ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): -36,54. ИК-спектр (ATR, cm^{-1}): = 2076 (ν C \equiv C). Масс-спектр (m/z, 70 eV): 414 $[1/2\text{M}-\text{MeC}\equiv\text{N}]^+$, 414 $[1/2\text{M}-\text{Cp}_2\text{Zr}]^+$, 220 $[\text{Cp}_2\text{Zr}]^+$.

Реакция комплекса $\text{Cp}_2\text{Zr}[\eta^4-\text{Me}_3\text{SiC}_4(\text{SiMe}_3)-\text{C}(\text{C}_2\text{SiMe}_3)=\text{CSiMe}_3]$ (1) с ацетонитрилом. Синтез комплекса 66. Смесь 4,967 г (8,14 ммоль) комплекса 1 и 0,86 мл (16,28 ммоль) ацетонитрила в 25 мл толуола нагревали при 100°C в течение 100 часов. Получившийся бардово-красный раствор упаривали в вакууме, а остаток промывали двумя порциями холодного *n*-гексана по 10 мл. Остаток экстрагировали 40 мл горячего

65°C *n*-гексана, из которого при охлаждении образовывались бесцветные кристаллы комплекса **66**. Выход 1,600 г (39%). Т. пл. 128-130°C (разл. под Ar). Найдено: С 58,08; Н 7,01; N 5,76%. Вычислено C₂₄H₃₄N₂Si₂Zr: С 57,89; Н 6,88, N 5,63%. ¹Н ЯМР (C₆D₆, δ, м.д.): 0,36 (с, 9H, SiMe₃); 0,63 (с, 9H, SiMe₃); 1,51 (с, 3H, Me), 3,78 (ш.с, 1H, NH), 4,36 (с, 1H, =CH₂), 4,84 (с, 1H, =CH₂), 5,80 (с, 10H, Cp). ¹³С ЯМР (C₆D₆, δ, м.д.): 0,6 (SiMe₃); 2,4 (SiMe₃); 22,5 (Me), 93 (=CH₂); 109,8 (Cp); 113,2 (C≡C); 119,9 (C≡C), 161,3, 161,4, 169,9 (sp² C_q), 192,7 (Zr–C). ИК (KBr) (ν, см⁻¹): 1600 (N=C), 2066 (C≡C), 3369 (N–H). Масс-спектр (70 eV, m/z): 499 [M+H₂]⁺; 483 [M–Me+H₂]⁺.

Реакция комплекса Cp₂Zr[η⁴-^tBuC₄(^tBu)–C(C₂SiMe₃)=CSiMe₃] (17) с ацетонитрилом. Синтез комплексов **65 и **66**.** 0,06 г (0,10 ммоль) комплекса **17** и 0,005 мл (0,1 ммоль) ацетонитрила растворили в 0,6 мл C₆D₆. Получившийся желтый раствор под Ar перелили в ампулу с тефлоновым затвором. Ампулу с раствором нагревали при 100°C, время от времени снимая спектры ¹Н ЯМР. Через 25 часов в растворе кроме исходных продуктов с выходами ~5-7% были обнаружены комплекс **65**, **66** и свободный бис(*трет*-бутил)бутадиин.

Реакция биядерного комплекса **65 с ацетонитрилом. Синтез комплексов **66** и **67**.** 0,05 г (0,055 ммоль) комплекса **65** растворили в 0,7 мл толуола-d₈. К раствору добавили и 0,007 мл (0,13 ммоль) ацетонитрила. Получившийся раствор желто-оранжевого цвета поместили в ампулу для снятия спектров ЯМР с тефлоновым затвором. Сняли спектр ЯМР ¹Н исходной реакционной смеси. Затем ампулу нагревали при 105°C. Через определенные промежутки времени ампулу охлаждали до комнатной температуры и снимали спектры ЯМР ¹Н (результаты см. табл. X). Через 3 дня сигналы от комплекса **65** практически исчезли, но появились сигналы комплексов **66** и **67** в соотношении ~10:1. Через 49 дней соотношение комплексов **66** и **67** было ~1:2, а через 4 месяца в спектре ЯМР ¹Н был обнаружен только комплекс **67**.

Реакция комплекса Cp₂Zr[η⁴-Me₃SiC₄(SiMe₃)–C(C₂SiMe₃)=CSiMe₃] (1) с бензонитрилом. Синтез пиридина **68.** В 15 мл толуола растворили 1,055 г (1,728 ммоль) комплекса **1** и добавили 0,36 мл (3,49 ммоль) бензонитрила. Смесь нагревали при 105°C в течение двух дней, после чего полученный коричневатый раствор упарили вакуумом досуха. Остаток растворили в 10 мл *n*-гексана, раствор отфильтровали и охладили до –40°C. На следующий день выпали коричневые кристаллы, которые отделили от маточного раствора декантацией, промыли холодным *n*-гексаном и высушили в вакууме. Выход **68** составил 0,887 г (2,21 ммоль, 64%). Т. пл. 154–155°C (под Ar). Найдено: С 71,88, Н 7,01, N 7,12%. Вычислено для C₂₄H₂₈N₂Si₂: С 71,94, Н 7,04, N 6,99%. ¹Н ЯМР (C₆D₆, δ, м.д.): 0,22 (с, 9 H, SiMe₃); 0,23 (с, 9 H, SiMe₃); 7,16 (m, 1 H, *p*-Ph); 7,19 (m,

1H, *p*-Ph); 7,15 (m, 1 H, *m*-Ph); 7,25 (m, 1H, *m*-Ph); 7,39 (m, 1H, *o*-Ph); 8,90 (m, 1 H, *o*-Ph). ¹³C ЯМР (C₆D₆, δ, м.д): -0,72, 0,76 (SiMe₃); 101,5 (C≡CSiMe₃); 106,0 (≡C-SiMe₃); 128,2, 128,7, 129,0, 129,3, 129,7, 131,2 (CH, Ph); 137,7, 142,8 (*i*-C, Ph); 128,9, 156,8, 163,4, 173,4 (C_q пиримидин). ²⁹Si ЯМР (C₆D₆, δ, м.д): -16,7 (≡C-SiMe₃); -4,0 (SiMe₃). Масс-спектр (m/z, 70 eV): 400 [M]⁺, 385 [M - Me]⁺, 155 [Me₃SiC₄SiMe₃-Me]⁺, 103 [PhC≡N]⁺.

Каталитическая реакция образования пиримидина 68 под действием комплекса 1. В 3 мл толуола растворили 0,070 г (0,115 ммоль) комплекса **1**, 0,112 г (0,576 ммоль) 1,4-бис(триметилсилил)бутадиина и 0,17 мл (1,64 ммоль) бензонитрила. Желто-красный раствор нагревали до 105°C в течение 24 часов. Затем коричневатый раствор упарили до смолянистого остатка, который экстрагировали 2 мл *n*-гексана. После фильтрации из раствора образовались коричневые кристаллы. Раствор декантировали. Остаток промыли холодным *n*-гексаном и высушили вакуумом. Выход составил 0,153 г (0,382 ммоль) пиримидина **68**. Т. пл. 154–155°C (под Ar). ¹H ЯМР (C₆D₆, δ, м.д.): 0,22 (с, 9H, SiMe₃); 0,23 (с, 9H, SiMe₃); 7,16 (m, 1H, *p*-Ph); 7,19 (m, 1H, *p*-Ph); 7,15 (m, 1H, *m*-Ph); 7,25 (m, 1H, *m*-Ph); 7,39 (m, 1H, *o*-Ph); 8,90 (m, 1H, *o*-Ph).

3.8. Полимеризации ε-капролактона с раскрытием цикла под действием семичленных цирконациклокумуленовых комплексов

Полимеризация ε-капролактона в массе под действием комплексов 1, 17. К 0,04 г (0,065 ммоль) комплекса **1** добавляли 3,63 мл (32,773 ммоль) ε-капролактона и получившийся желто-коричневый раствор нагревали при 100°C под Ar. В ходе нагрева смесь постепенно загустевала и через 2 часа она превращалась в светло-желтый резиноподобный продукт. После охлаждения получившийся светло-желтый стеклообразный полимер растворяли в 50 мл толуола и образовавшийся раствор выливали в избыток метанола. Выпавший полимер отделяли, промывали метанолом и высушивали в вакууме в течение 6-8 ч до постоянного веса. Выход поли-ε-КЛ 3,01 г (80%), *M_w* = 171000. По аналогичной методике проводили другие опыты по полимеризации ε-КЛ. Результаты см. в табл. 2 (раздел 2.5).

ВЫВОДЫ

1) Подробно изучен протолиз семичленных цирконациклокумуленовых комплексов цирконоцена раствором HCl в диоксане. Полученные результаты хорошо согласуются с описанием электронного строения таких комплексов как резонансного гибрида цирконациклокумуленовой и цирконациклопентадиеновой граничных структур.

2) Показано, что взаимодействие семичленных цирконациклокумуленов с диарилкетонами при 100°C приводит к образованию девятичленных диоксацирконациклов, содержащих [3]кумуленову группу в кольце. Предложен механизм найденной реакции.

3) Обнаружено, что при взаимодействии семичленного цирконациклокумуленового комплекса **1** с бензилом (PhCO)₂ получается девятичленный диоксацирконацикл, образование которого протекает через стадию реакции дикетона с цирконациклопентадиеновой резонансной формой исходного комплекса.

4) Установлено, что в то время как при проведении реакции цирконациклокумулена **1** с аценафтенхиноном при 20°C получается одиннадцатичленный триоксацирконацикл **55**, содержащий три двойные связи к кольце, в этой же реакции, но проведенной при 80°C, образуется десятичленный тетраоксацирконацикл **56**, относящийся к классу металлакраунов, и октазамещенный циклооктатетраен [(Me₃Si)C=C(C≡CSiMe₃)₄] (**57**). Предложен механизм найденных превращений. Показано также, что промежуточным при образовании циклооктатетраена **57** является соответствующий тетразамещенный циклобутadiен [(Me₃Si)C=C(C≡CSiMe₃)₂], который может быть введен в реакцию с циклопентадиеном с образованием аддукта Дильса-Альдера.

5) Найдено, что цирконациклокумуленовый комплекс **1** способен реагировать с *N*-бензилиденанилином при 100°C с образованием цирконаазаазициклопентенового металлацикла.

6) Показано, что при взаимодействии цирконациклокумуленов **1** и **17** с ацетонитрилом при 100°C образуются цирконаазабициклы и трициклы **66** и **67** в зависимости от соотношения реагентов и времени реакции. В противоположность этому, в реакции **1** с бензонитрилом получается в сходных условиях тетразамещенный пиримидин **68**, представляющей собой продукт социклизации двух молекул PhCN с диацетиленом Me₃SiC≡C–C≡CSiMe₃, причем в присутствии избытка бензонитрила и диацетилена процесс социклизации становится каталитическим.

7) Обнаружено, что цирконациклокумуленовые комплексы **1** и **17** способны катализировать полимеризацию ε-капролактона с раскрытием цикла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hsu D.P. Synthesis and structure of a seven-membered cyclic cumulene / Hsu D.P., Davis W.M., Buchwald S.L. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1993. – Т. 115 – № 22 – С. 10394-10395.
2. Yavari, I. *Ab initio* Study of Structural and Conformational properties of Five-to Nine-Membered Cyclic 1,2,3-Trienes / Yavari, I., Kabiri-Fard, H., Moradi, S., Adib, B., Matlobi, M. // *Monatshefte für Chemie*. – 2003. – Т. 134 – № 1 – С. 23–35.
3. Hernandez S. 1,2,3-Cyclooctatriene / Hernandez S., Kirchhoff M.M., Swartz S.G., Johnson R.P. // *Tetrahedron Letters*. – 1996. – Т.37 –№ 28 – С. 4907-4910.
4. Ye X.-S. Synthetic Applications of 3,4-Bis(trimethylsilyl)thiophene: Unsymmetrically 3,4-Disubstituted Thiophenes and 3,4-Didehydrothiophene / Ye X.-S., Wong H.N.C. // *The Journal of Organic Chemistry*. –1997. – Т. 62 – № 7 – С. 1940-1954.
5. Liu J.-H. Generation and Trapping Reactions of 1-tert-Butoxycarbonyl-3,4-didehydro-1H-pyrrole / Liu J.-H., Chan H.-W.; Xue F., Wang Q.-G., Mak T. C., Wong H. N. C. // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1999. – Т. 64 –№ 5 – С. 1630-1634.
6. Rosenthal U. Synthesis and Structure of the Smallest Cyclic Cumulene; Reaction of 1,3-Diynes with Zirconocene Complexes / Rosenthal U., Ohff A., Baumann W., Kempe R., Tillack A., Burlakov V.V. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1994. Т. 33 –№ 15-16 – С.1605-1607.
7. Burlakov V.V. The First Titanacyclic Five-Membered Cumulene. Synthesis, Structure, and Reactivity / Burlakov V.V., Ohff A., Lefeber C., Tillack A., Baumann W., Kempe R., Rosenthal U. // *Chemische Berichte*. – 1995. – Т. 128 – №10 –С. 967-971.
8. Бурлаков В.В. Первый структурно охарактеризованный пятичленный гафнациклокумулен $\text{Cp}_2\text{Hf}(\eta^4\text{-}^t\text{BuC}_4^t\text{Bu})$ / Бурлаков В.В., Богданов В.С., Лысенко К.А., Петровский П.В., Беверис Т., Арндт П., Розенталь У., Шур В.Б. // *Известия Академии Наук - Серия химическая*. – 2008. – Т. 6 – С. 1294-1295.
9. Fang B. Experimental and Computational Studies on an Actinide Metallacyclocumulene Complex / Fang B., Zhang L., Hou G., Zi G., Fang D.-C., Walter M. D. // *Organometallics*. – 2015. – Т. 34 –№ 23 – С. 5669-5681.
10. Zhang L. Experimental and Computational Studies of a Uranium Metallacyclocumulene / Zhang L., Fang B., Hou G., Zi G., Ding W., Walter M. D. // *Organometallics*. – 2017. –Т. 36 – № 4 – С. 898-910.
11. Zhang L. Preparation of a uranium metallacyclocumulene and its reactivity towards unsaturated organic molecules / Zhang L., Hou G., Zi G., Ding W., Walter M. D. // *Dalton Transactions*. – 2017. – Т. 46 – №11 – С. 3716-3728.

12. Burlakov V.V. Formation of the Five-Membered Zirconacyclocumulene $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^4\text{-Bu}^t\text{C}_4\text{Bu}^t)$ and the Binuclear Zirconocene Butatrienyl Complex $\text{Cp}_2(\text{Bu}^n)\text{Zr}(\text{Bu}^t\text{C}_4\text{Bu}^t)\text{Zr}(\text{Bu}^n)\text{Cp}_2$ in the Reaction of the Negishi Reagent with 1,4-di(*tert*-butyl)Butadiyne / Burlakov V.V., Bogdanov V.S., Lyssenko K.A., Strunkina L.I., Minacheva M.Kh., Strunin B.N., Rosenthal U., Shur V.B. // Russian Chemical Bulletin. –2010. – T. 59 – № 3 – C. 668.

13. Burlakov V.V. Interaction of the Negishi reagent $\text{Cp}_2\text{ZrBu}^n_2$ with 1,4-bis(*tert*-butyl)butadiyne / Burlakov V.V. Bogdanov V.S., Lyssenko K.A., Spannenberg A., Petrovskii P.V., Baumann W., Strunkina L.I., Minacheva M.Kh., Strunin B.N., Arndt P., Rosenthal U., Shur V.B. // Russian Chemical Bulletin. – 2012. – T. 61 –№ 1 –C. 165-173.

14. Abakumov G. A. Organoelement chemistry: promising growth areas and challenges. / Abakumov, G. A.; Piskunov, A. V.; Cherkasov, V. K.; Fedushkin, I. L.; Ananikov, V. P.; Eremin, D. B.; Gordeev, E. G.; Beletskaya, I. P.; Averin, A. D.; Bochkarev, M. N.; Trifonov, A. A.; Dzhemilev, U. M.; Dyakonov, V. A.; Egorov, M. P.; Vereshchagin, A. N.; Syroeshkin, M. A.; Jouikov, V. V.; Muzafarov, A. M.; Anisimov, A. A.; Arzumanyan, A. V.; Kononevich, Yu. N.; Temnikov, M. N.; Synyashin, O. G.; Budnikova, Yu. H.; Buriilov, A. R.; Karasik, A. A.; Mironov, V. F.; Storozhenko, P. A.; Shcherbakova, G. I.; Trofimov, B. A.; Amosova, S. V.; Gusarova, N. K.; Potapov, V. A.; Shur, V. B.; Burlakov, V. V.; Bogdanov, V. S.; Andreev, M. V. // Uspekhi. Khimii. – 2018. – T. 87 –№ 5 – C. 393–507.

15. V.S. Bogdanov, V.V. Burlakov, K.A. Lyssenko, A. Spannenberg, P.V. Petrovskii, W. Baumann, P. Arndt, M.Kh. Minacheva, B.N. Strunin, U. Rosenthal, V.B. Shur. In *International Symposium "Frontiers of Organometallic Chemistry"*. Saint Petersburg, Russia, 2012. P. 10.

16. Burlakov V.V. Synthesis and Isolation of Di-*n*-butylhafnocene and Its Application as a Versatile Starting Material for the Synthesis of New Hafnacycles. / Burlakov V.V., Beweries T., Bogdanov V.S., Arndt P, Baumann W., Petrovskii P.V., Spannenberg A., Lyssenko K.A., Shur V.B., Rosenthal U. // Organometallics. – 2009. T. 28 – № 9 – C. 2864-2870.

17. Rosenthal U. Reaction of Disubstituted 1,3-Butadiynes $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CR}^2$ with Zirconocene Complexes: Cleavage of the Central C–C Single Bond to form Symmetrically and Unsymmetrically Doubly Acetylide-Bridged Metallocene Complexes. / Rosenthal U., Ohff A., Baumann W., Kempe R., Tillack A., Burlakov V.V. // Organometallics. – 1994. – T. 13 – № 7 – C. 2903-2906.

18. Kempe R. Crystal structure of 1,1-biscyclopentadienyl-2,4-bis(trimethylsilyl)-3-(*t*-butylethynyl)-7-(*t*-butyl)zirconacyclohepta-2,4,5,6-tetraene, $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{Si}_2\text{Zr}$. / Kempe R., Ohff A., Rosenthal U. // Zeitschrift für Kristallographie. – 1995. – T. 210 – № 9 – C. 707-708.

19. Bredeau S. Coupling of Benzynezirconocene with 1,4-Diphenyl-1,3-butadiyne. / Bredeau S., Delmas G., Pirio N., Richard P., Donnadiou B., Meunier P. // *Organometallics*. – 2000. – T. 19– № 22 – C. 4463-4467.
20. Bredeau S. Versatile Behavior of Conjugated Diynes with Zirconocene Reactive Species / Bredeau S., Ortega E., Delmas G., Richard P., Fröhlich R., Donnadiou B., Kehr G., Pirio N., Erker G., Meunier P. // *Organometallics*. – 2009. – T. 28 –№ 1 – C. 181-187.
21. Fu X. Aldehyde Addition to 1,3-Butadiyne-Derived Zirconacyclocumulenes: Stereoselective Synthesis of cis-[3]Cumulenols. / Fu X., Liu Y., Li Y. // *Organometallics*. – 2010. –T. 29 –№ 13 – C. 3012–3018.
22. Burlakov V.V. Interaction of the Five-Membered Zirconacyclocumulene Complex $Cp_2Zr(\eta^4-tBuC_4tBu)$ with Acetylenes. Synthesis of Zirconacyclopentadienes and Seven-Membered Zirconacyclocumulenes / Burlakov V.V., Bogdanov V.S., Arndt P., Spannenberg A., Lyssenko K.A., Baumann W., Minacheva M.Kh., Strunin B.N., Rosenthal U., Shur V.B. // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2014. – T. 751 – № 1 – C. 390-398.
23. Mizuno K. Photorearrangement of Vinylidenecyclopropanes to 1,2,3-Butatriene Derivatives / Mizuno K., Maeda H., Sigita H., Nishioka S., Hirai T., Sugimoto A. // *Organic Letters*. – 2001. – T. 3 – № 4 – C. 581-584.
24. Bachman R.E. The structure and attempted topochemical polymerization of single crystalline 1,1,4,4-bis(pentamethylene)-1,2,3-butatriene / Bachman R.E., Fiseha A., Pollack S.K. // *Journal of Chemical Crystallography*. – 1999. – T. 29 – C. 457-462.
25. Morken P.A. Butatriene formation *via* CuBr-induced self coupling of an α -bromo vinyl zinc reagent: synthesis and X-ray structure of Z-1,1,1,6,6,6-hexafluoro-2,5-diphenylhexa-2,3,4-triene. / Morken P.A., Baenziger N.C., Burton D.J., Bachand P.C., Davies C.R., Pedersen S.D., Hansen S.W. // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1991. – 8 – C. 566-567.
26. Morimoto Y. Structure of a Cumulene Bearing Bulky Substituents. X-Ray Study of 1,1,4,4-Tetrakis(trimethylsilyl)butatriene. / Morimoto Y., Higuchi Y., Wakamatsu K., Oshima K., Utimoto K., Yasuoka N. // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1989. –T. 62 –№ 2 – C. 639-641.
27. Berkovitch-Yellin Z. Electron density distribution in cumulenes: an X-ray study of tetraphenylbutatriene at 20°C and -160°C. / Berkovitch-Yellin Z., Leiserowitz L. // *Acta Crystallographica*. – 1977 – B33, 3657-3669.
28. Burlakov V.V. Thermal Isomerization of the Buchwald Seven-Membered Zirconacyclocumulene and Its Interaction with Acetylenes. Synthesis and Structures of Novel Seven-Membered Zirconacyclocumulene Complexes. / Burlakov V.V., Bogdanov V. S., Arndt

P., Baumann W., Spannenberg A., Lyssenko K. A., Ananyev I.V., Rosenthal U., Shur V.B. // *Organometallics*. – 2015. – T. 34 – № 11 – C. 2471-2480.

29. Becker L. Reactions of Group 4 metallocene complexes with mono- and diphenylacetonitrile: formation of unusual four- and six-membered metallacycles. / Becker L., Burlakov V.V., Arndt P., Spannenberg A., Baumann W., Jiao H., Rosenthal U. // *Chemistry: A European Journal*. – 2013. – T. 19 – № 13 – C. 4230-4237.

30. Burlakov V.V. Some Reactions of the Products of Reactions of 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiyne with Titanocene and Zirconocene. / Burlakov V.V., Peulecke N., Baumann W., Spannenberg A., Kempe R., Rosenthal U. // *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*. – 1997. – T. 62 – №2 – C. 331-336.

31. Takahashi, T. Zirconacyclopropanes and Zirconacyclopropenes. Their Synthesis, Characterization and Reactions. / Takahashi, T.; Swanson, D.R.; Negishi, E. // *Chemistry Letters*. – 1987. – T. 16 – №4 – C. 623–626.

32. Takahashi T. Titanium and Zirconium in Organic Synthesis. / Takahashi T., Li Y. // 2002 – T. 2 – Wiley-VCH – C. 50–85.

33. Bender G. Chemistry of the five-membered zirconacycloalleneoids: reactions with unsaturated substrates. / Bender G., Kehr G., Fröhlich R., Petersen J.L., Erker G. // *Chemical Science*. – 2012. – T. 3 – C. 3534–3540.

34. Becker L. Five-membered all-C-and hetero-metallacycloalleneoids of group 4 metallocenes. / Becker L., Rosenthal U. // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2017. – T. 345 – №15 – C. 137–149.

35. Burlakov V.V. Interaction of the Buchwald Seven-Membered Zirconacyclocumulene Complex with Carbonyl Compounds. / Burlakov V.V., Andreev M.V., Bogdanov V.S., Smolyakov A.F., Minacheva M.Kh., Shur V.B. // *Organometallics*. – 2019. – T. 38 – №13 – C. 2636-2646.

36. Fu X. Highly Efficient Synthesis of *cis*-[3]Cumulenyl Diols via Zirconocene-Mediated Coupling of 1,3-Butadiynes with Aldehydes. / Fu X., Yu S., Fan G., Liu Y., Li Y. // *Organometallics*. – 2012. – T. 31 – №2 – C. 531–534.

37. Liu Y. Highly stereoselective synthesis of TMS-, alkyl-, or aryl-substituted *cis*-[3]cumulenols via alphaalkynylated zirconacyclopentenes. / Liu Y., Gao H., Zhou S. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2006 – T. 45 – № 25 – C. 4163–4167.

38. Kaufman H.S. Structure of Cyclooctatetraene. / Kaufman H.S., Fankuchen I., Mark, H. // *Nature* – 1948. – T. 161 – C. 165.

39. Burlakov V.V. Reactivity of a Seven-membered Zirconacyclocumulene towards CN Multiple Bonds: Formation of Metallaheterocycles by Insertion of C≡N and C=N Groups. /

Burlakov V.V., Becker L., Bogdanov V.S., Andreev M.V., Arndt P., Spannenberg A., Baumann W., Rosenthal U. // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2014. – T.2014 – №31 – C. 5304–5310.

40. Burlakov V.V. Crystal structure of *N*-(1-phenyl-2,5-bis(trimethylsilyl)-pent-2-en-4-yn-1-yl)aniline. / Burlakov V.V., Spannenberg A., Bogdanov V.S., Andreev M.V., Arndt P., Rosenthal U. // *IUCrData*. – 2016. – T.1 – №10 – C. x161559.

41. P.-M.Pellny, F.G.Kirchbauer, V.V.Burlakov, W.Baumann, A.Spannenberg, R.Kempe and U.Rosenthal. Reactivity of Permethylzirconocene and Permethyltitanocene toward Disubstituted 1,3-Butadiynes: η^4 - vs η^2 -Complexation or C-C Coupling with the Permethyltitanocene. *Journal of the American Chemical Society*. – 1999. – T.121 – №36 – C. 8313-8323.

42. You X. Reactions of Zirconocene Butadiyne or Monoyne Complexes with Nitriles: Straightfoward Synthesis of Functionalized Pyrimidines. / You X., Yu S., Liu Y. // *Organometallics*. 2013. –T. 32 – №19 – C. 5273-5276.

43. Sato Y. Strategy for the Synthesis of Pyrimidine Derivatives: NbCl₅-Mediated Cycloaddition of Alkynes and Nitriles. / Sato Y., Yasuda K., Obora Y. // *Organometallics*. – 2012. –T.31 –№15 – 5235–5238.