

**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

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва – 2020

Работа выполнена в лаборатории металлокомплексной активации малых молекул Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Научный руководитель:

Бурлаков Владимир Васильевич

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории металлокомплексной активации малых молекул ФГБУН «Институт элементоорганических соединений имени А.Н.Несмеянова» Российской академии наук

Официальные оппоненты:

Булычев Борис Михайлович

доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химии высоких давлений ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Ройтерштейн Дмитрий Михайлович

кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник ФГБУН «Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского» Российской академии наук

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт нефтехимии и катализа» Российской академии наук

Защита диссертации состоится 6 октября 2020 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета Д 002.250.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН

Автореферат разослан __ 2020г.

Ученый секретарь

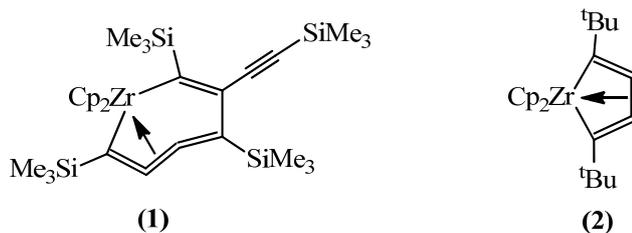
диссертационного совета Д 002.250.01

кандидат химических наук

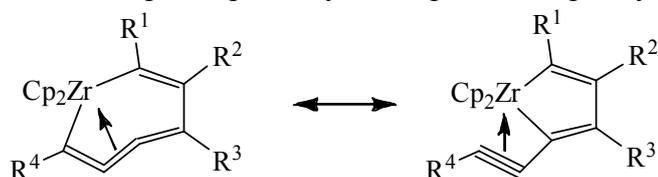
В.А. Ольшевская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. (J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 10394), 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 тетраоксацирконацикла, относящегося к классу металакраунов, и октазамещенного циклооктатетраена [(Me₃Si)C=C(C \equiv CSiMe₃)₄]. Показано, что промежуточным при образовании циклооктатетраена является соответствующий циклобутадиеп [(Me₃Si)C=C(C \equiv CSiMe₃)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 $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$. 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 металлациклов 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 5 статей 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 43 наименования.

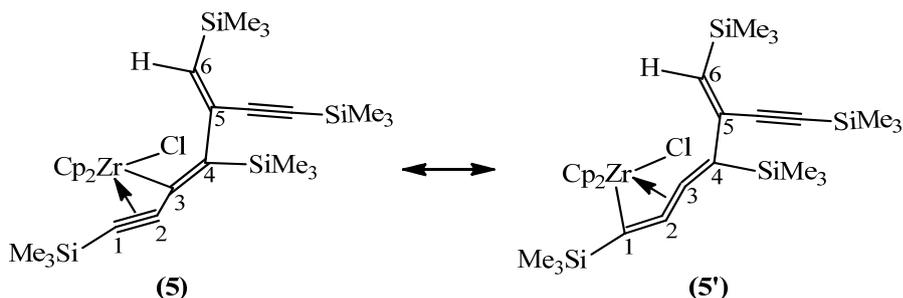
Диссертационная работа выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательских работ в ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН в лаборатории металлокомплексной активации малых молекул (зав. лаб. проф. В.Б. Шур) в период с 2013 по 2020 гг. при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

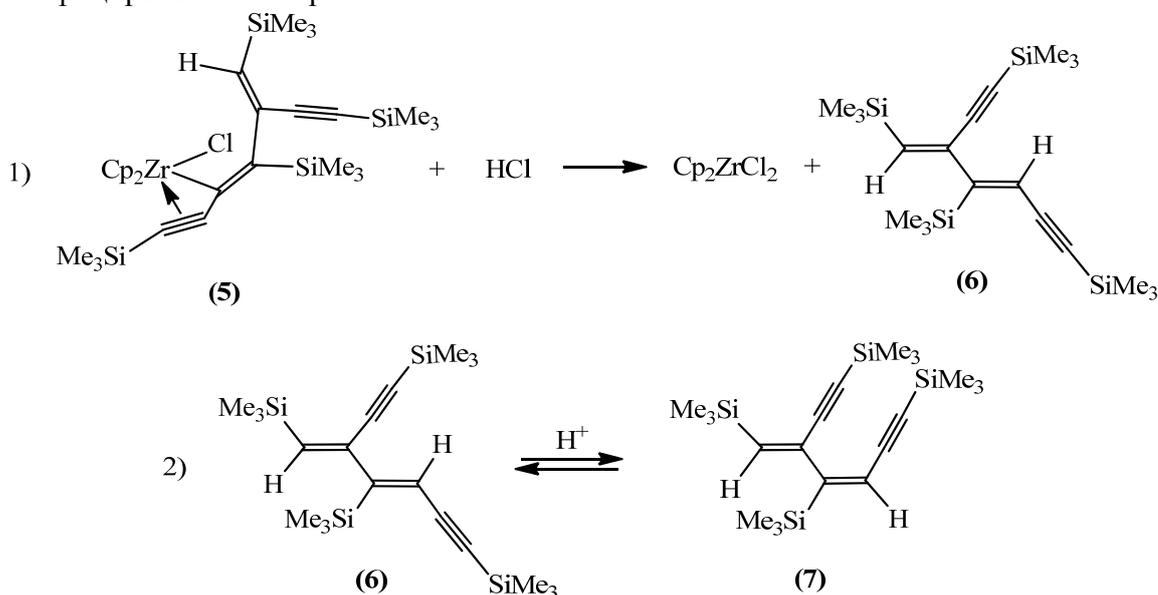
Протолиз семичленных цирконациклокумуленов

В качестве объектов исследования были выбраны три семичленных цирконациклокумуленовых комплекса цирконоцена, а именно, семичленный цирконациклокумулен Бухвальда **1**, его изомер **3**, синтезированный ранее в нашей лаборатории, а также *o*-фениленсодержащий цирконациклокумуленовый комплекс **4**, описанный французскими исследователями (*Organometallics*, 2000, **19**, 4463). Эксперименты проводились при ком-

может указывать на некоторый вклад [3]кумуленовой резонансной формы **5'** в электронное строение комплекса **5**.



Взаимодействие раствора **5** в ТГФ с избытком HCl в диоксане (HCl : **5** \approx 7,4 : 1) при комнатной температуре приводит к мгновенному расщеплению Zr–C3-связи исходного комплекса с образованием Cp₂ZrCl₂ и двух изомерных бис-енинов **6** и **7**, которые были идентифицированы спектрами ЯМР.

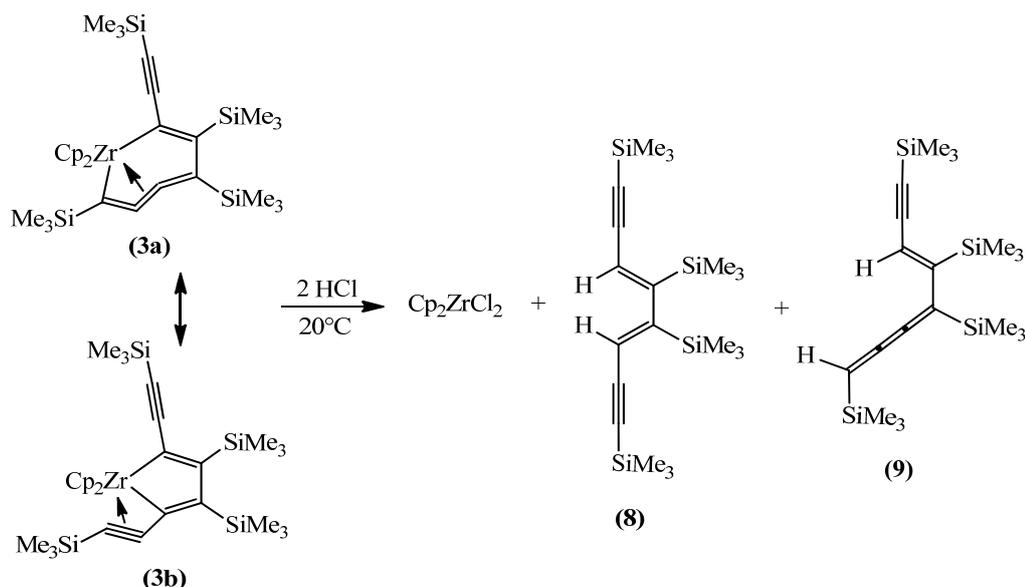


Можно предположить, что на первой стадии протолиза происходит образование Cp₂ZrCl₂ и бис-енина **6**, который затем изомеризуется в бис-енин **7** под действием HCl как катализатора. Из схемы также видно, что при взаимодействии с HCl исходный комплекс **5** реагирует в своей ацетиленовой резонансной форме, а не в [3]кумуленовой.

Мольное соотношение **6** : **7** в продуктах протолиза **5** при проведении реакции в ТГФ составляет 50 : 50. При использовании *n*-гексана в качестве растворителя вместо ТГФ относительное количество бис-енина **7** падает (**6** : **7** = 71 : 29), а когда пиридин используется в качестве растворителя, лишь бис-енин **6** наряду с Cp₂ZrCl₂ образуются в ходе протолиза. Аналогичные результаты были получены при исследовании протолиза **1** в ТГФ, *n*-гексане и пиридине с избытком HCl в диоксане (HCl : **1** = 2.2 : 1).

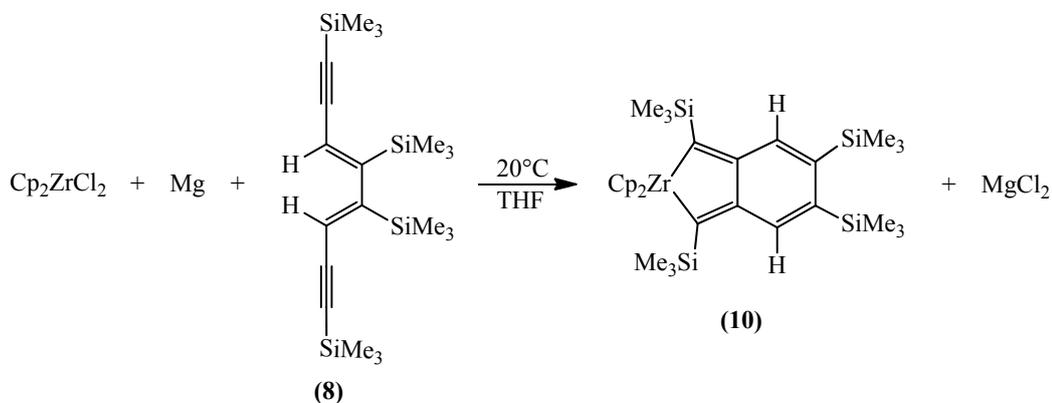
Протолиз цирконациклокумулена **3** в ТГФ двумя эквивалентами HCl в диоксане исследовался ранее в нашей лаборатории (*Organometallics*, 2015, **34**, 2471), и было показано, что в ходе этой реакции происходит расщепление обеих Zr–C-связей исходного цирконацикла с образованием Cp₂ZrCl₂ и симметричного бис-енина **8**. Структура соединения **8** была установлена методом РСА, и его образование является результатом протолиза цирконациклопентадиеновой резонансной формы **3b** исходного цирконацикла. В настоящей работе мы продолжили исследование протолиза комплекса **3** двумя эквивалентами HCl в диоксане и нашли, что в результате этой реакции образуется еще одно непредельное соединения (**9**), содержащее в своей структуре [3]кумуленую

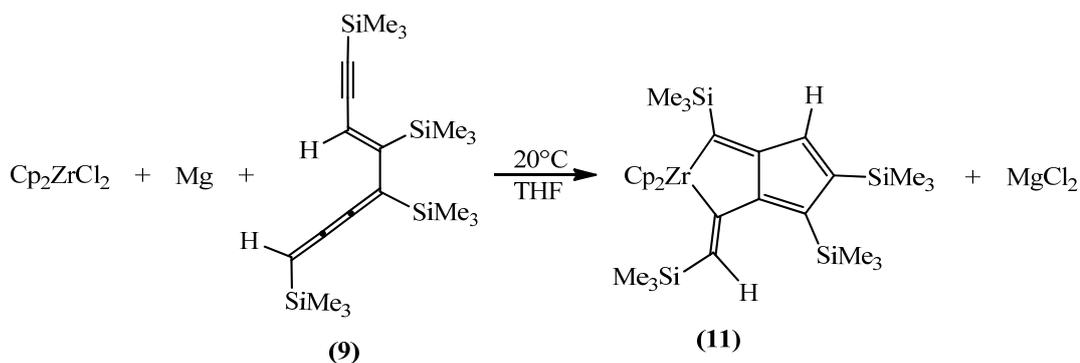
группу, связанную с ениновым фрагментом. Источником этого продукта является цирконациклокумуленовая резонансная форма (**3a**) исходного цирконацикла.



При проведении протолиза **3** в ТГФ молярное соотношение **8** : **9** в продуктах реакции равно 73 : 27. Замена ТГФ *n*-гексаном несколько увеличивает относительное количество **9** в смеси (**8** : **9** = 68 : 32). При проведении реакции в пиридине образуется лишь симметричный бис-енин **8**. Если реакцию **3** с HCl проводить при эквимольном соотношении реагентов, то часть исходного комплекса остается непрореагировавшей, и конечными продуктами реакции, как и прежде, являются Cp_2ZrCl_2 , **8** и **9**.

Следует отметить, что, в отличие от бис-енина **8**, соединение **9** 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 **9** были получены из эксперимента, в котором реакционная смесь, полученная после проведения протолиза **3** и содержащая Cp_2ZrCl_2 , **8** и **9**, обрабатывалась (после удаления растворителя) металлическим магнием в ТГФ при размешивании ($\text{Mg} : \mathbf{3} = 1 : 1$) в течение четырех часов при комнатной температуре в атмосфере аргона. И оказалось, что в таких условиях бис-енин **8** превращается в цирконабицикл **10**, а из соединения **9** образуется цирконабицикл **11**. По данным спектров ЯМР, молярное соотношение **10** : **11** 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 **11** (в виде сольвата $\mathbf{11}\cdot\text{Et}_2\text{O}$) был также проведено рентгеноструктурное исследование.

На рис. 2 показана структура соединения **11**. Комплекс состоит из клиновидного ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $_2\text{Zr}$ -сэндвича и почти плоского восьмичленного цирконабицикла, содержащего два конденсированных пятичленных кольца и три эндоциклические сопряженные двойные С=C-связи (C1–C2 1.368(2) Å, C3–C4 1.361(2) Å, C5–C6 1.384(2) Å). Комплекс содержит также экзоциклическую двойную C7–C8-связь (1.349(2) Å). Атомы циркония и углерода цирконабицикла, а также атом C8 вышеуказанной экзоциклической двойной С=C-связи находятся в бисекторной плоскости двугранного угла (50.11(13)°), образованного $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -кольцами.

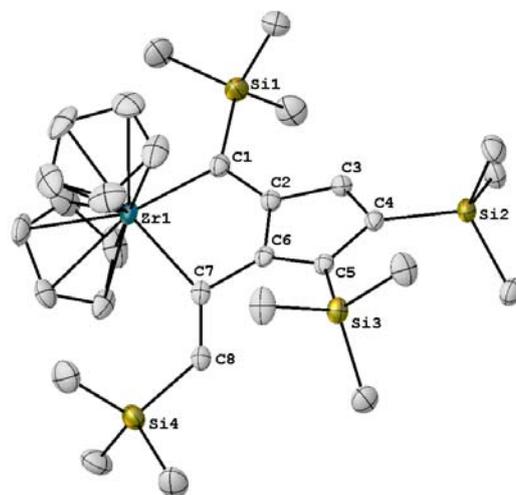
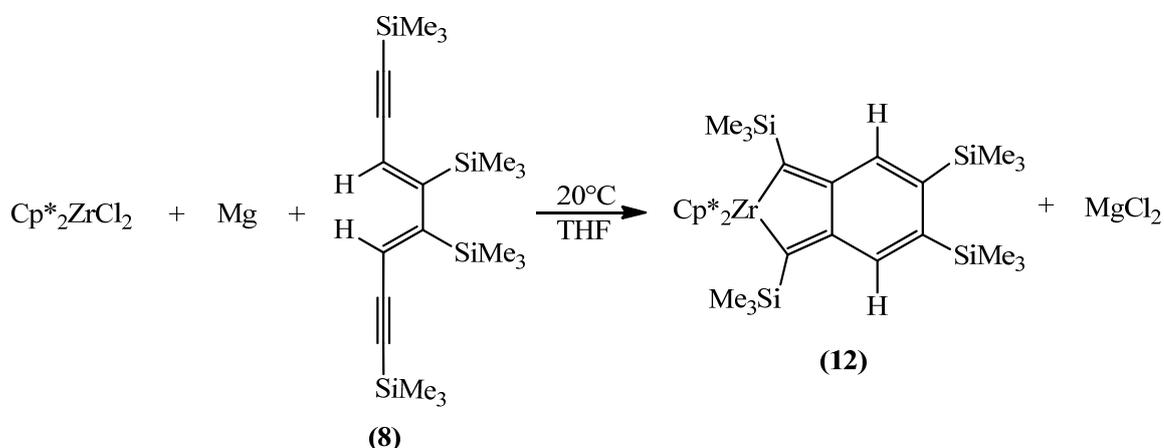


Рис. 2. Строение комплекса **11**

Вывод о структуре комплекса **10** был нами сделан на основании аналитических и спектральных данных. В дополнение к этому была проведена реакция выделенного бисенина **8** с перметилированным цирконодихлоридом Cp^*ZrCl_2 и магнием в ТГФ ($\text{Mg} : \text{Cp}^*\text{ZrCl}_2 = 1 : 1$) при комнатной температуре под Ar и было показано, что продукт этой реакции, а именно, комплекс **12**, имеет, по данным РСА, структуру, полностью аналогичную, предложенной для **10**.



Независимая часть ячейки комплекса **12** содержит две кристаллографически независимые молекулы **12A** и **12B**, близкие по своим геометрическим параметрам. Структура **12A** изображена на рис. 3.

Как видно из рисунка, синтезированный комплекс **12**, как и **10**, 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). Двугранный угол между η^5 -C₅H₅-кольцами в **12** составляет 41.5/42.0°.

На схеме 1 показан предполагаемый механизм образования комплексов **10** и **11**. Можно полагать, что вначале происходит *цис*-, *транс*-изомеризация исходных **8** и **9** в **13** и **14**, соответственно, под действием цирконоцена Cp₂Zr, генерируемого в ходе реакции Cp₂ZrCl₂ с магнием в ТГФ. На следующих стадиях получившиеся **13** и **14** реагируют с Cp₂Zr с образованием промежуточных диацетиленового и, соответственно, ацетилен[3]кумуленового комплексов, после чего промежуточный диацетиленовый комплекс дает конечный цирконабицикл **10**, а ацетилен[3]кумуленовый комплекс превращается в цирконабицикл **15**. Последующая *цис*-, *транс*-изомеризация экзоциклического олефинового фрагмента в **15** под действием Cp₂Zr приводит к конечному цирконабициклу **11**. Способность цирконоцена Cp₂Zr образовывать цирконациклопентадиеновые металлациклы при взаимодействии с ацетиленами, как это происходит в реакции Cp₂Zr с **13**, хорошо известна. Один из возможных механизмов изомеризации **8** в **13** и **9** в **14** включает обратимое образование цирконациклоалленовых металлациклов при взаимодействии Cp₂Zr с **8** и **9** (Схема 2).

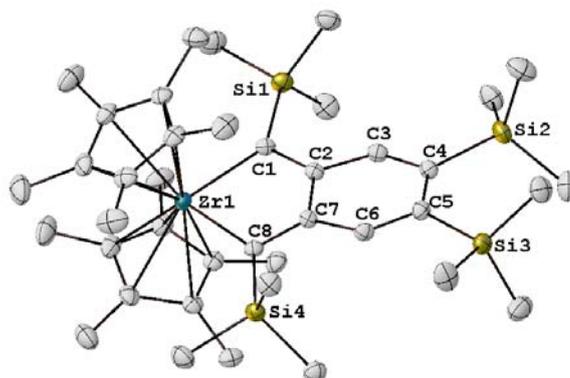
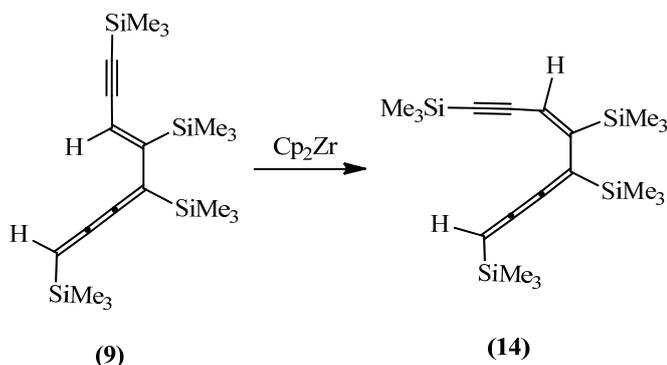
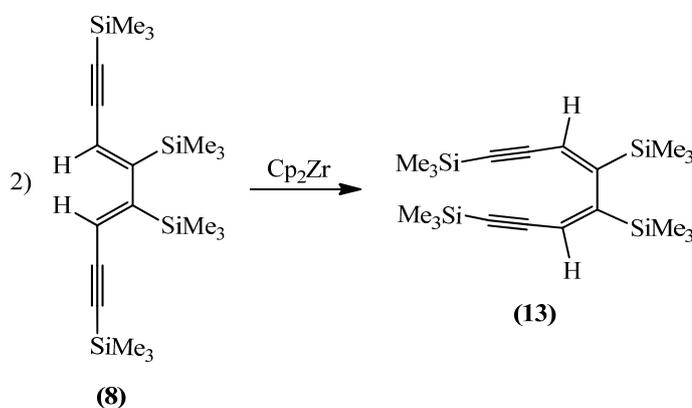
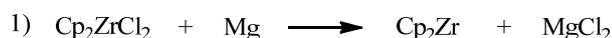


Рис. 3 Строение комплекса **12A**

Рис. 3 Строение комплекса **12A**, а



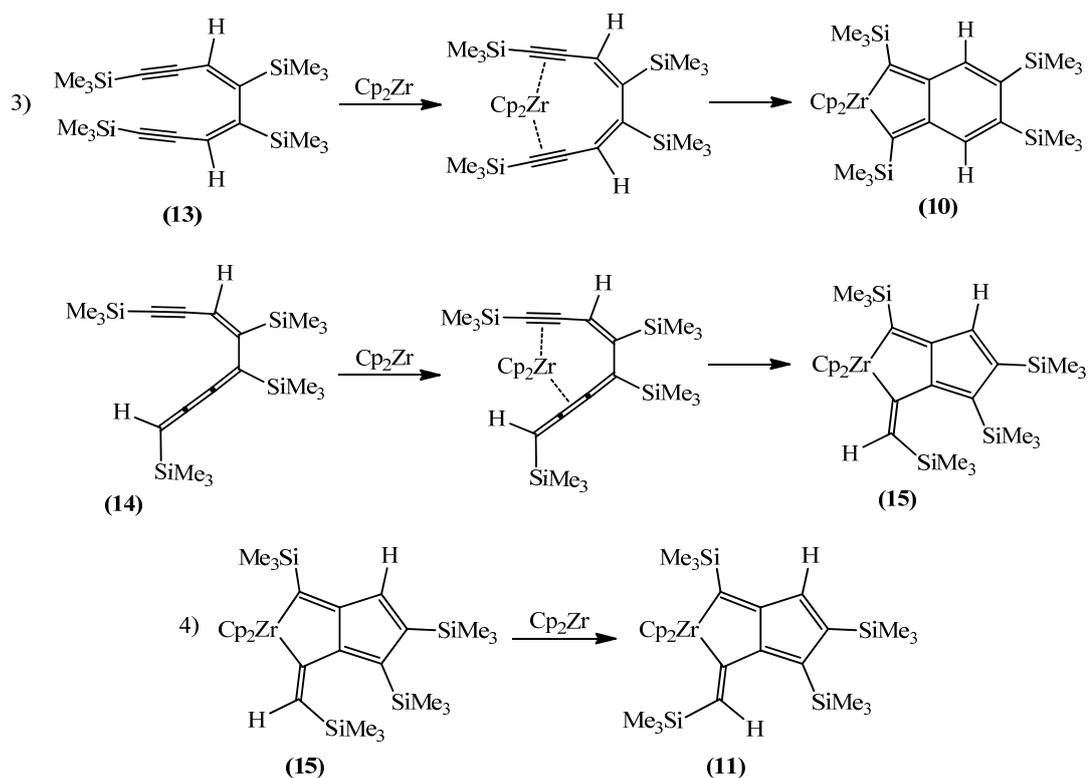


Схема 1. Предполагаемый механизм образования комплексов **10** и **11**.

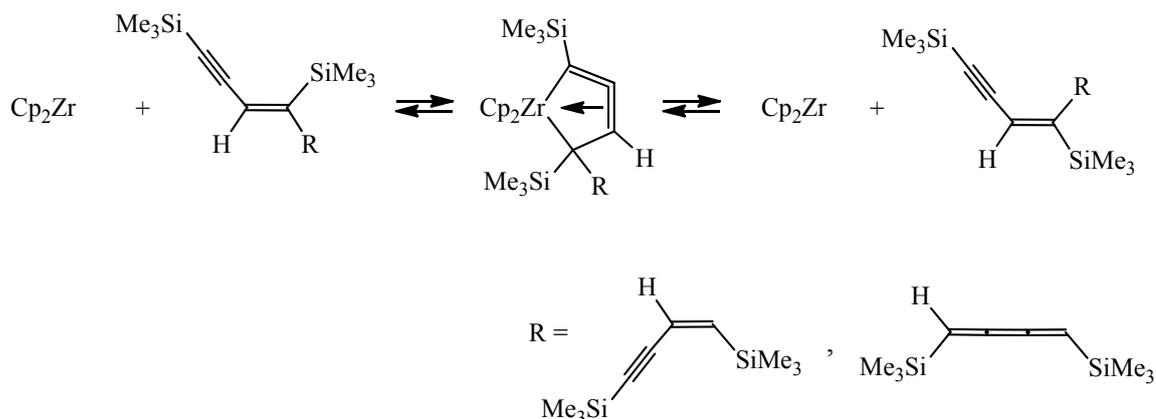
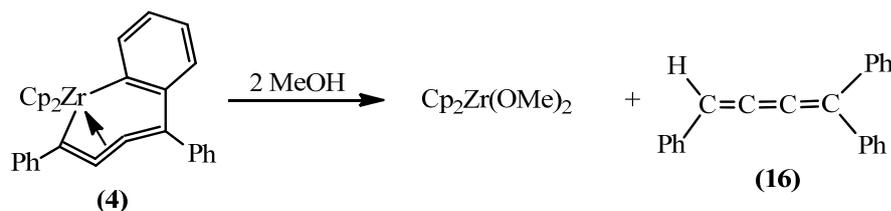


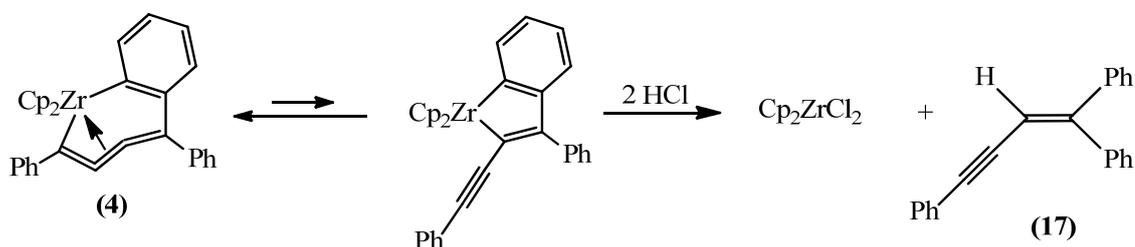
Схема 2. Возможный механизм изомеризации соединений **8** и **9**.

Протолиз цирконациклокумулена **4** метанолом ($4 : \text{MeOH} = 1 : 2.2$) изучался ранее французскими исследователями (*Organometallics*, 2000, **19**, 4463), и было показано, что реакция приводит к образованию продукта, для которого была предложена [3]кумуленовая структура (**16**) на основании данных элементного анализа, ИК-спектров, а также спектров ЯМР ^1H и ^{13}C .

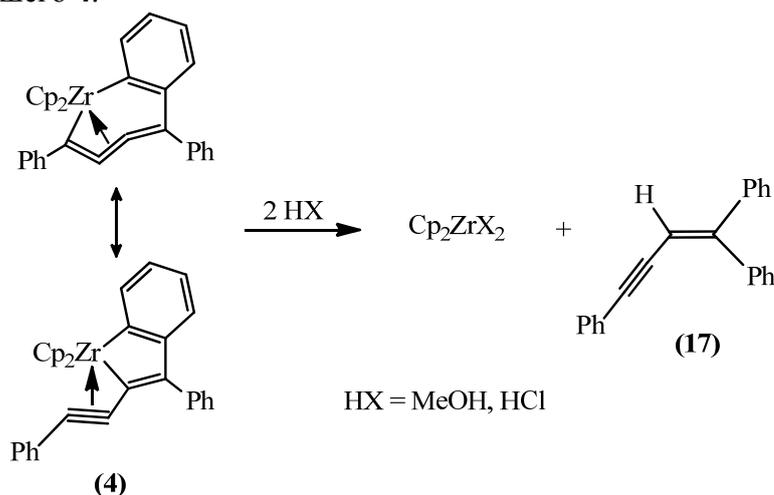


Это же самое соединение было выделено позже другими авторами из продуктов реакции комплекса **4** с 3H NCl . Однако более детальное исследование полученного соединения методом ЯМР привело авторов этой работы (*Organometallics*, 2010, **29**, 3012) к

заклучению, что выделенный продукт имеет в действительности строение 1,1',4-трифенилбут-3-ен-1-ина (17), а не [3]кумулена 16. Было высказано также предположение, что источником соединения 17 в реакции цирконацикла 4 с HCl является соответствующий цирконациклопентадиеновый комплекс, который, по мнению авторов, находится в равновесии с исходным цирконациклокумуленом 4.



Мы изучили реакцию протолиза комплекса 4 двумя эквивалентами 4М раствора HCl в диоксане и нашли, что в таких условиях, как и в вышеуказанных реакциях 4 с метанолом и 3Н HCl, действительно образуется енин 17, а не [3]кумулен 16. Однако для объяснения этого факта, по нашему мнению, нет необходимости в гипотезе о существовании равновесия между 4 и вышеуказанным цирконациклопентадиеном. Очевидно, источником енина 17 во всех этих реакциях является цирконациклопентадиеновая резонансная форма исходного 4. Было показано также, что протолиз 4 эквимольным количеством HCl дает тот же енин 17 и соответствующее количество непрореагировавшего 4.

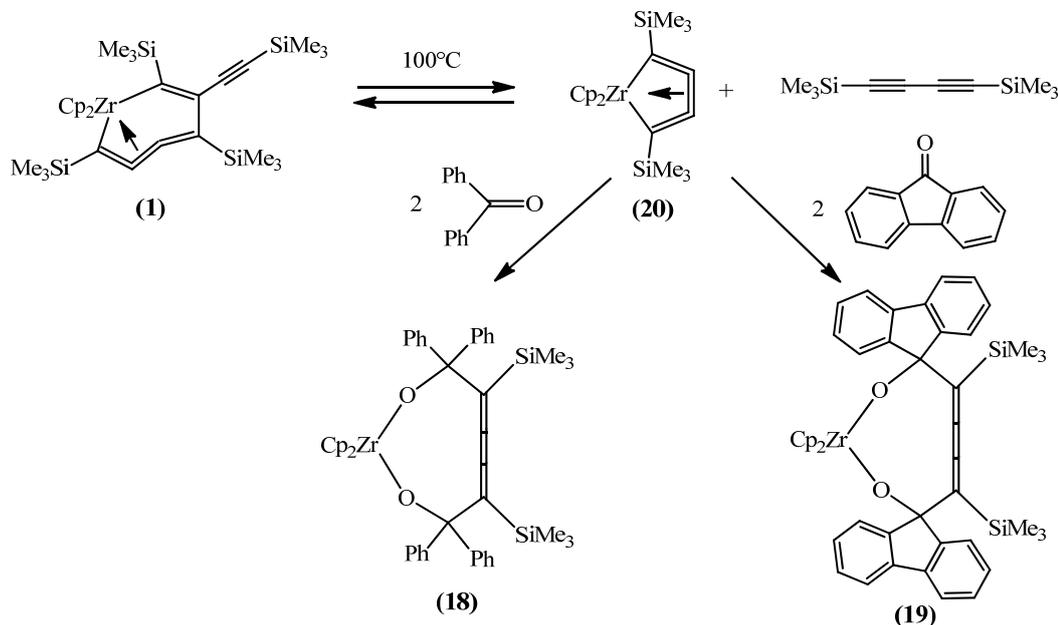


Реакции семичленных цирконациклокумуленовых комплексов с карбонильными соединениями

Эксперименты проводили в толуольном растворе при 20-100°C под Ar с использованием различных альдегидов и кетонов, а также хинонов в качестве карбонильных соединений. Было найдено, что при нагревании цирконациклокумулена 1 в толуоле при 100°C с двумя эквивалентами бензофенона в течение 20 ч. образуется свободный бис(триметилсилил)диацетилен и девятичленный диоксацирконацикл (18), содержащего бутатриенильную группу в кольце. Комплекс был выделен из раствора с выходом 58% и полностью охарактеризован. В таких же условиях взаимодействие 1 с флуореноном приводит к образованию аналогичного диоксацирконацикла (19), 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 здесь неудачей.

Молекулярная структура комплекса 18 показана на рис. 4. Комплекс состоит из сэндвичевого фрагмента (η^5 -C₅H₅)₂Zr и девятичленного диоксацирконацикла, содержащего бутатриенильную группу в биссекторной плоскости двугранного угла, образован-

ного Cp-кольцами. Геометрия кумуленового фрагмента в **18**, в противоположность исходному **1**, близка к линейной (углы C2–C3–C4 и C3–C4–C5 равны 173.3(11) и 173.5(10)° 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).



В исходном **1** центральная C=C-связь кумуленового фрагмента существенно удлинена (до 1.298(6) Å) вследствие её координации с атомом циркония. Таким образом, в комплексе **18**, в противоположность исходному **1**, центральная C=C-связь бутатриенильного фрагмента не взаимодействует с цирконием. Длины концевых связей C2–C3 и C4–C5 кумуленового фрагмента в **18** составляют 1.331(13) и 1.323(13) Å соответственно.

В соответствии с такой структурой комплекс **18** легко реагирует с раствором HCl в диоксане при комнатной температуре с образованием Cp₂ZrCl₂ и *цис*-[3]кумуленового диола **21**, выделенного из смеси с выходом 85% и полностью охарактеризованного аналитическими и спектральными методами. По данным рентгеноструктурного анализа (рис. 5), [3]кумуленовая группа в этом диоле, как и в комплексе **18**, 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 **18**.

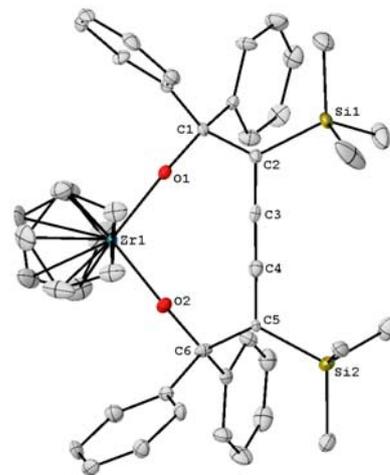
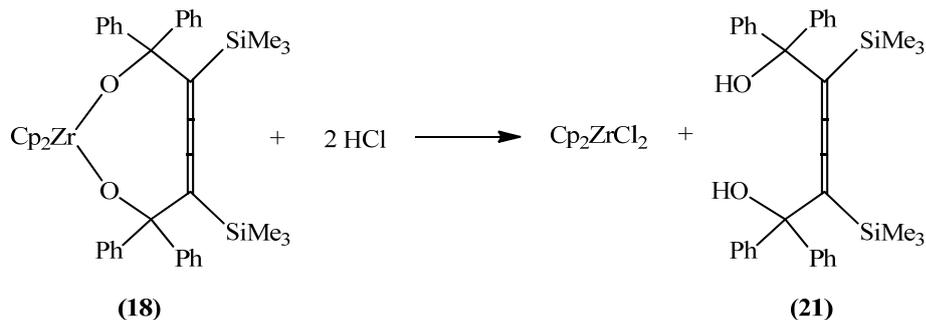


Рис. 4. Структура комплекса **18**



Рентгеноструктурное исследование комплекса **19** (в виде сольвата $19 \cdot 0,5C_6H_6$) показало, что он сходен по своему строению с **18** (см. рис. 6). Как и в цирконацикле **18**, бутатриенильный фрагмент в **19** 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.

Предполагаемый механизм образования комплексов **18** и **19** (см. выше) включает стадии двойного внедрения молекул карбонильного соединения по Zr–C-связям промежуточного пятичленного цирконациклокумулена **20**, который, вероятно, находится в равновесии с исходным **1** при 100°C.

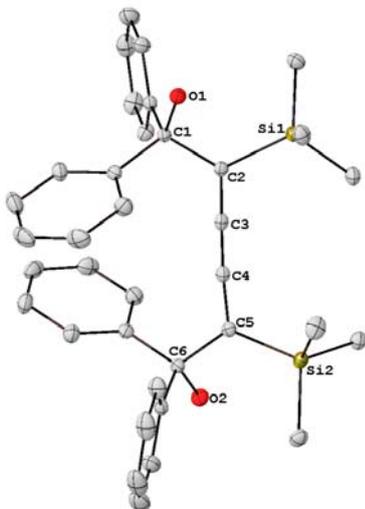
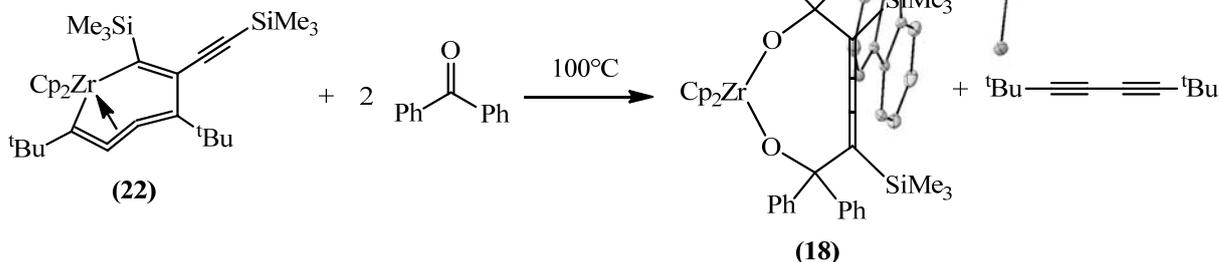


Рис. 5. Строение диола **21**

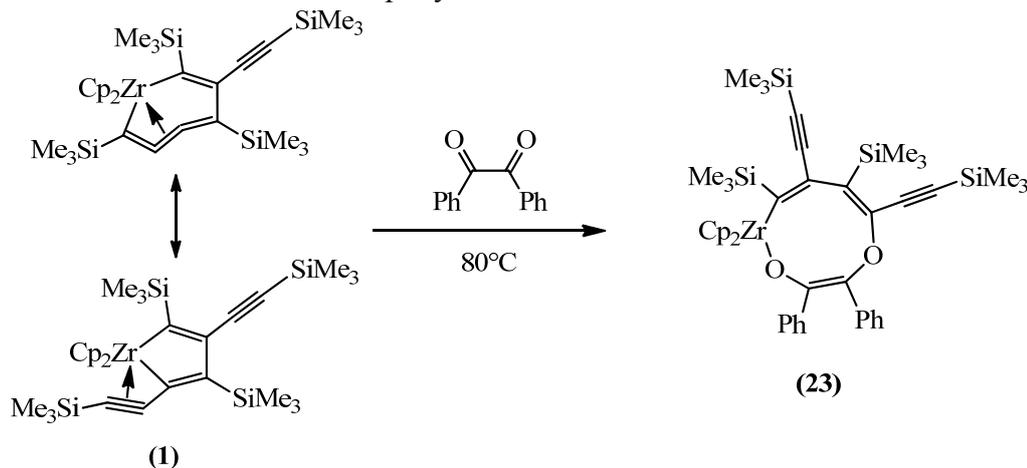
Рис. 6. Строение комплекса **19**

Мы изучили также взаимодействие бензофенона в толуольном растворе при 100°C с цирконациклокумуленовым комплексом **22**, содержащим *трет*-бутильные заместители вместо триметилсилильных у концевых атомов углерода кумуленового фрагмента. За ходом реакции следили по спектрам ЯМР 1H и было найдено, что в этих условиях образуется тот же самый цирконацикл **18** наряду с бис(*трет*-бутил)диацетиленом. При этом никакого комплекса, подобного комплексу **18**, 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 **22**, что обусловлено большей термической стабильностью комплекса **22** 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 бензолом $(PhCO)_2$ 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 **(23)**, по данным спектров ЯМР 1H , достигает 85% (в расчете на взятое количество **1**).

Однако выход аналитически чистого **23** не превышал 5% после многократной перекристаллизации выделенного продукта.



Комплекс был полностью охарактеризован аналитическими и спектральными методами, а его строение **23** было установлено рентгеноструктурным анализом. Монокристаллы комплекса содержат одну молекулу сокристаллизовавшегося бензила на две молекулы **23**.

По данным PCA (рис. 7), девятичленный диоксацирконоцикл в $\mathbf{23} \cdot 0.5 (\text{PhCO})_2$ не плоский и содержит две сопряженные двойные связи C=C (C1–C2 1.364(2) Å, C3–C4 1.341(2) Å) и одну изолированную C=C-связь (C5–C6 1.355(2) Å), связанную с двумя атомами кислорода и двумя фенильными кольцами. Длины тройных C≡C-связей в Me₃SiC≡C-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)°).

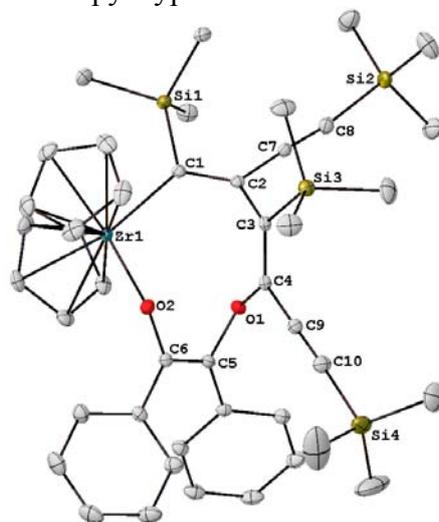
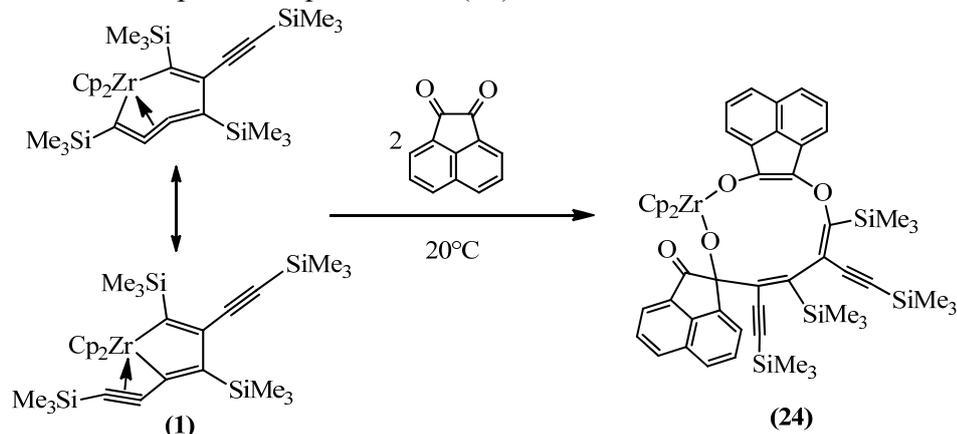


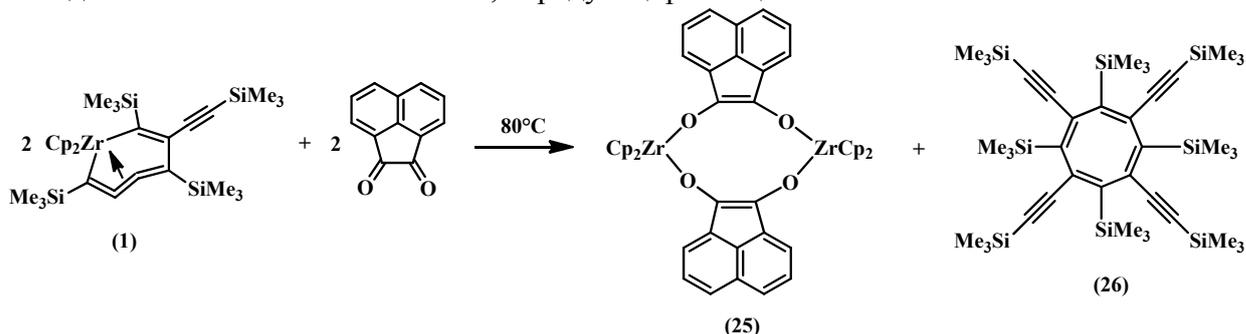
Рис. 7. Строение комплекса **23**

При взаимодействии **1** с двухкратным избытком аценафтенхинона в толуоле при комнатной температуре исходный цирконоциклокумулен также реагирует в своей цирконоциклопентадиеновой резонансной форме. Однако в этом случае не одна, а две молекулы дикарбонильного соединения внедряются по Zr–C-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 CO-группой. В результате реакции с выходом 70% за 30 дней образуется производное цирконоцена, содержащее одиннадцатичленный триоксацирконоцикл (**24**).



Выделенный комплекс **24** был полностью охарактеризован аналитическими и спектральными методами, а его строение установлено методом РСА. На рис. 8 показана структура комплекса **24**. Триоксацирконоциклический фрагмент в молекуле **24** неплоский и содержит три C=C-связи в цикле (C1–C2 1.365(9) Å, C3–C4 1.347(8) Å, C5–C6 1.347(9) Å). Длины тройных связей C8–C9 и C10–C11 в Me₃SiC≡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 C12–O4 карбонильной группы в соединении **24** равна 1.206(8) Å.

Неожиданные результаты были нами получены при проведении реакции комплекса **1** с аценафтенхионом в толуоле при 80°C в течение одного часа. Оказалось, что в таких условиях происходит образование двух новых продуктов, а именно, десятичленного тетраоксацирконоцикла (**25**) и октазамещенного циклооктатетраена [(Me₃Si)C=C(C≡CSiMe₃)₄] (**26**), выделенных из реакционной смеси с выходами 42 и 30% соответственно, наряду с цирконоциклом **24**.



Выделенный комплекс **25** представляет собой стабильное на воздухе темно-красное кристаллическое вещество, не растворимое в углеводородных и эфирных растворителях, что не позволило снять его спектры ЯМР. В кристалле комплекс **25** занимает особое положение на центре инверсии и представляет собой биядерный десятичленный металлацикл, образованный двумя (η^5 -C₅H₅)₂Zr- и двумя 1,2-аценафтилендиокси-группами (см. рис. 9). Металлацикл в **25** имеет конформацию кресла и содержит в кольце два атома циркония и четыре атома кислорода наряду с двумя аценафтиленовыми двойными C=C-связями. Расстояния Zr–O в **25** равны 1.997(3) Å, а длины двойных связей C=C в цирконоцикле составляют 1.384(7) Å.

По данным РСА, циклооктатетраеновое кольцо в **26** (рис. 10) неплоское и имеет седловидную конформацию. Длины связей C=C в кольце составляют 1.339(6)/1.327(5) Å, а расстояния C≡C в Me₃SiC≡C-заместителях равны 1.206(6)/1.211(6).

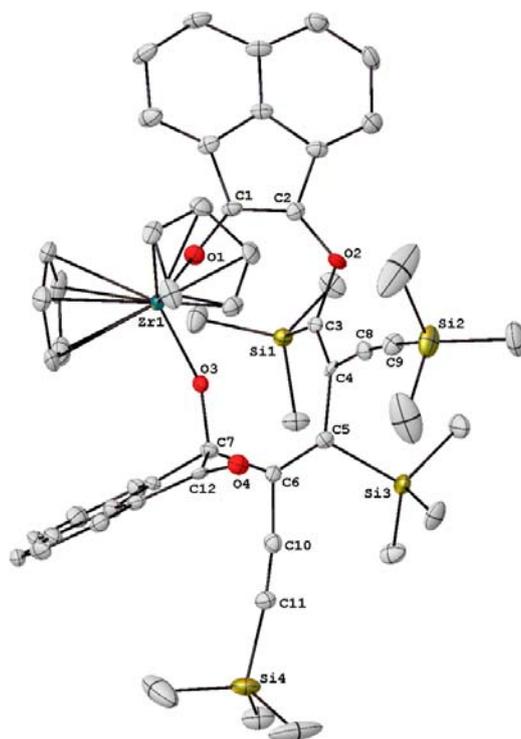


Рис. 8. Строение комплекса **24**

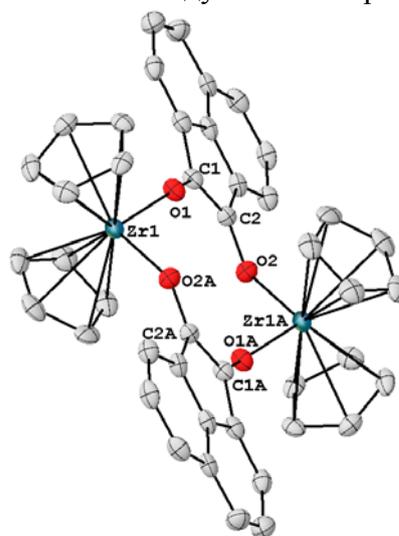


Рис. 9. Строение комплекса **25**

Полученный циклооктатетраен **26** можно формально рассматривать как продукт циклотетрамеризации бис(триметилсилил)бутадиена $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{CSiMe}_3$, который, в свою очередь, мог бы образовываться, из исходного цирконациклокумулена **1**. Однако мы нашли, что никакого **26** 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 **26** в этом процессе. Для объяснения полученных результатов можно предложить следующий механизм реакции **1** с аценафтенхиноном при 80°C в толуоле.

Мы полагаем, что на первой стадии исходный цирконациклокумулен в своей цирконациклопентадиеновой резонансной форме реагирует с аценафтенхиноном с образованием 1 : 1 комплекса (**27**) соответствующего цирконациклопентадиенового металлацикла с одним из кислородных атомов хинона. Далее происходит гомолитическое расщепление $\text{Zr}-\text{C}$ -связей цирконацикла с последующим переносом электрона от циркония на координированную молекулу хинона. Это приводит к образованию тетразамещенного циклобутадиена $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}=\text{C}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$ (**29**) и бирадикального аценафтилендиоксидного $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{III})$ -производного (**28**). Последующая циклическая димеризация двух молекул циклобутадиена по реакции Дильса-Альдера с образованием соответствующего димера приводит в конечном счете к циклооктатетраэну **26**, тогда как циклическая димеризация бирадикала **28** дает цирконацикл **25**.

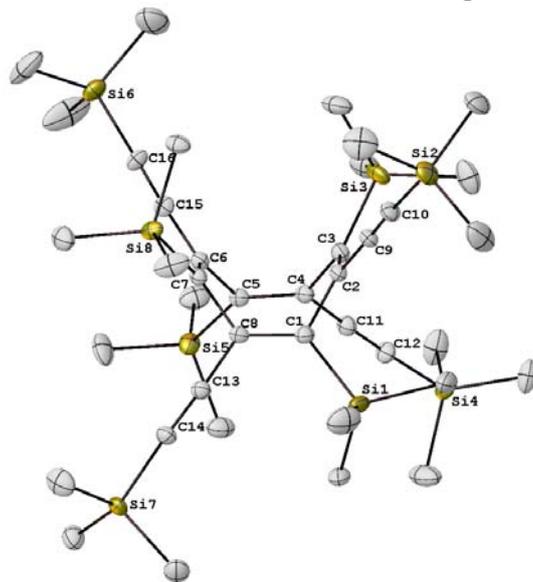
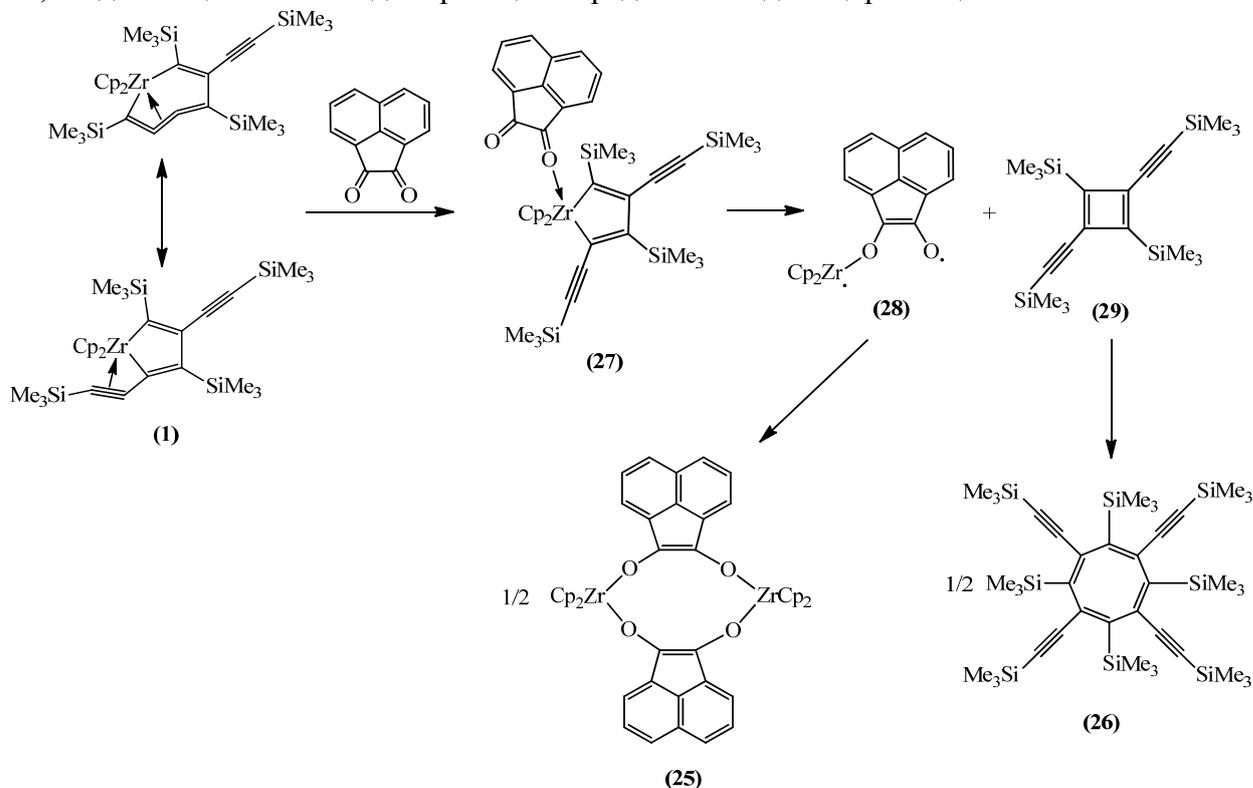
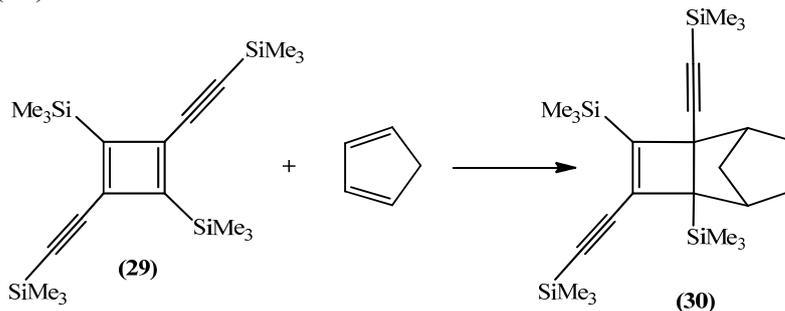


Рис. 10. Структура соединения **26**



Промежуточное образование тетразамещенного циклобутадиена **29** 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

циклобутadiен ловится циклопентадиеном с образованием соответствующего аддукта Дильса-Альдера (**30**).



Полученный аддукт **30** был выделен из реакционной смеси с выходом 15% и идентифицирован аналитическими и спектральными методами, а его строение было установлено методом РСА. Он представляет собой бесцветное кристаллическое вещество. На рис.11 показана структура аддукта **30**. По данным рентгеноструктурного анализа, соединение представляет собой трициклический *эндо*-изомер продукта реакции Дильса-Альдера, в которой циклобутadiен выступал как диенофил, а циклопентадиен как диен. Соединение содержит две двойные С=С-связи в четырех и пятичленном циклах. Расстояние С1–С2 (1,362(2) Å) несколько удлинено в сравнении с обычной С=С-связью, а связь С3–С4 (1,594(3) Å) несколько длиннее обычной одинарной С–С-связи, что можно объяснить угловым напряжением циклобутенового фрагмента молекулы.

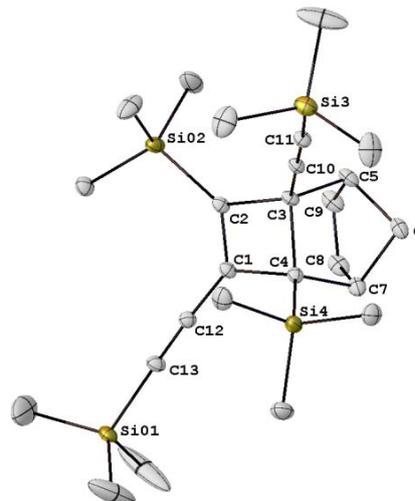
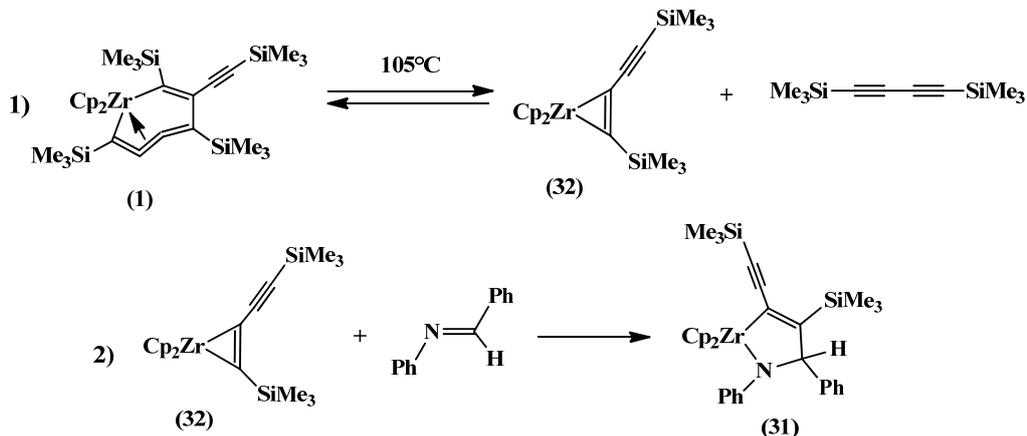


Рис. 11. Строение соединения **30**

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 С=О. Учитывая это, мы решили выяснить, как будут вести себя подобные металлациклы при взаимодействии с соединениями, содержащими двойную связь С=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 Me₃SiC₄SiMe₃-фрагментов в комплексе **1** на *N*-бензилиденанилин и образуется пятичленный цирконазациклопентеновый металлацикл (**31**). Строение **31** было установлено аналитическими и спектральными методами, а также рентгеноструктурным анализом.



Механизм этой реакции, по-видимому, включает обратимое образование бис(триметилсилил)бутадиина и ацетиленового комплекса **32**, имеющего цирконациклопропеновую структуру, и последующее внедрение *N*-бензилиденанилина по его Zr–C(SiMe₃)-связи.

По данным РСА, комплекс **31** представляет собой клиновидный сэндвич, содержащий практически плоский пятичленный цирконаазаацетиленидметаллацикл. Как видно из рис. 12, одна из фенильных и силилацетиленидная группы находятся в α-положениях к атому циркония, а триметилсилильная и другая фенильная группы – в β-положениях.

В соответствии с такой структурой гидролиз **31** приводит к образованию *N*-замещенного анилина (**33**), выделенного из смеси в аналитически чистом состоянии с выходом 58% и полностью охарактеризованного аналитическими и спектральными методами.

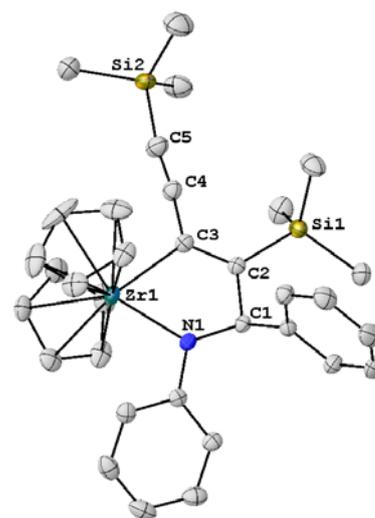
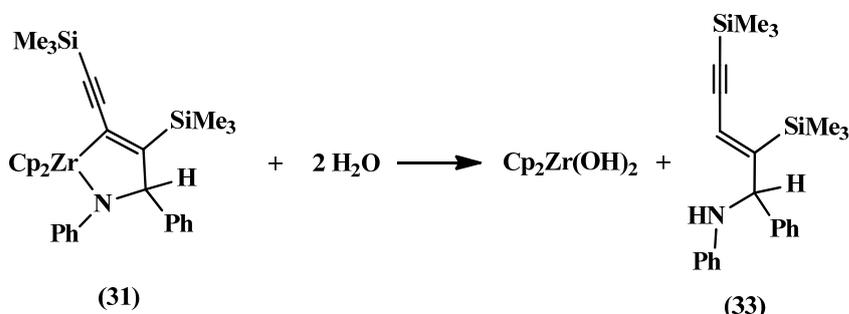


Рис. 12. Строение комплекса **31**



По данным РСА (рис. 13), расстояние C1–C2 (1,2048(17) Å) в **33** соответствует длине тройной C≡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≡C. Связь C2–C3 (1,4325(16) Å) в **33** несколько укорочена по сравнению с обычной одинарной связью C–C.

Далее мы изучили реакцию комплекса **31** с углекислым газом. Эксперименты проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении CO₂. При этом оказалось, что в таких условиях молекула углекислого газа внедряется не по Zr–C-связи металлацикла, а по его связи Zr–N с образованием цирконациклооксазепинового комплекса (**34**), выделенного из раствора с выходом 64% в виде желтого кристаллического вещества и полностью охарактеризованного аналитическими и спектральными методами.

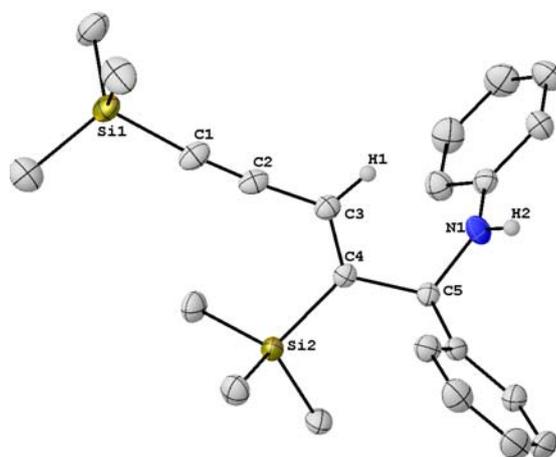
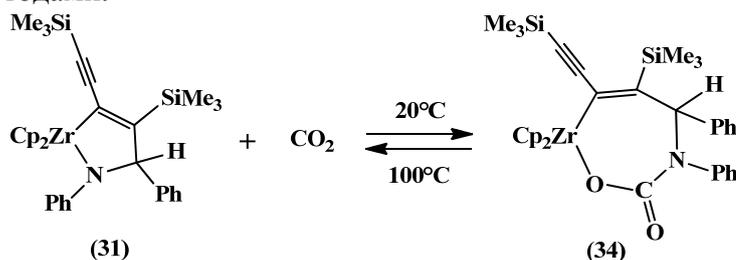


Рис. 13. Строение соединения **33**



По данным рентгеноструктурного анализа, комплекс **34** имеет строение неплоского семичленного металацикла, содержащего в цикле атомы циркония, азота, кислорода и углерода (рис. 14). Длина двойной C=C-связи в цирконацикле равна 1.357(3) Å, а расстояние C≡C в Me₃SiC≡C-заместителе и длина двойной связи C=O составляют 1.211(3) Å.

Интересно, что комплекс не стабилен в толуольном растворе даже при комнатной температуре и медленно разлагается с выделением углекислого газа, превращаясь обратно в исходный цирконацикл **31**. Нагревание раствора ускоряет этот процесс и при 100°C комплекс полностью переходит в **31** в течение 5 минут.

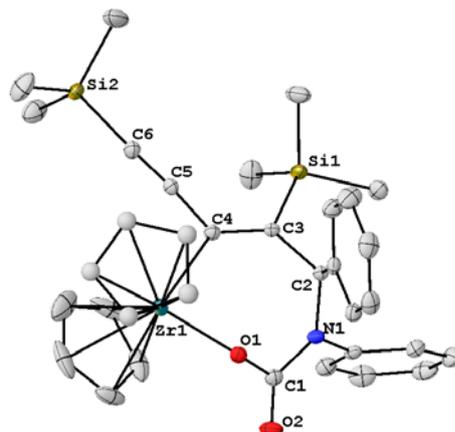
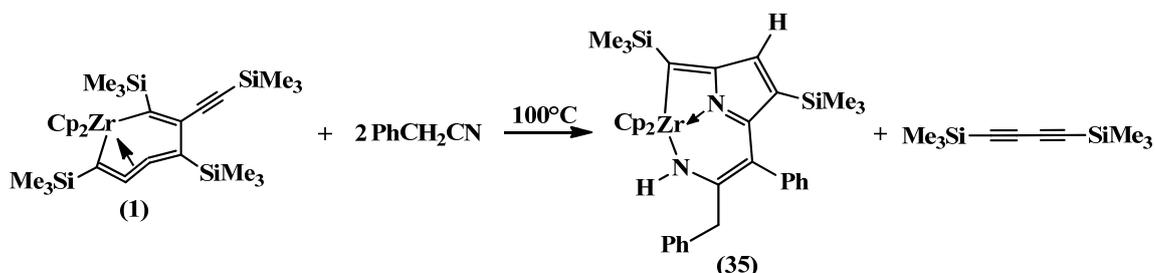


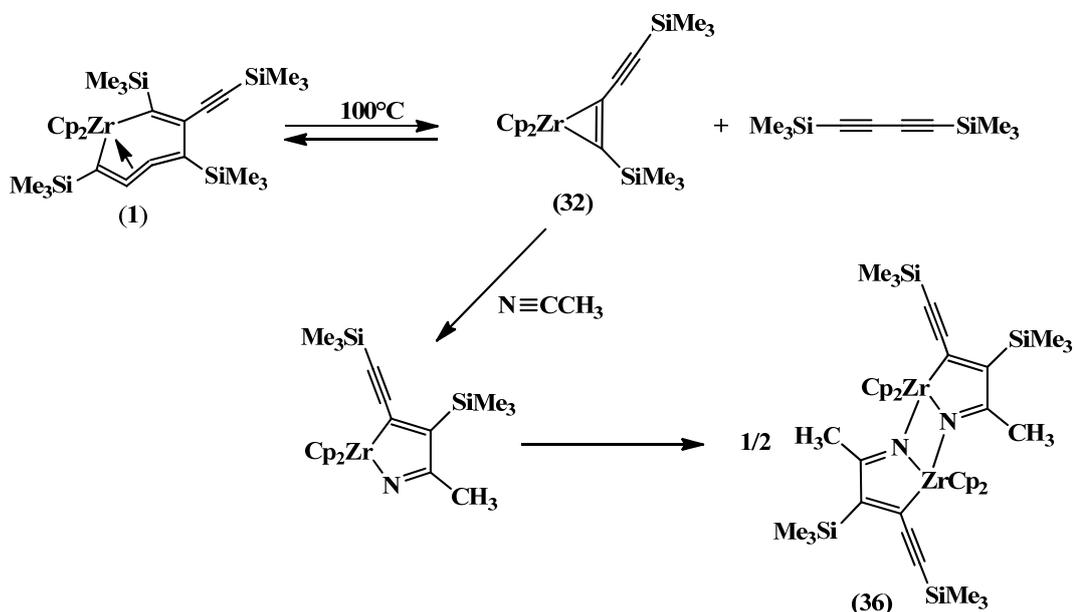
Рис. 14. Строение комплекса **34**

Реакции семичленных цирконациклокумуленов с нитрилами

Ранее было установлено, что реакция семичленного цирконациклокумуленового комплекса **1** с фенилацетонитрилом PhCH₂CN в толуольном растворе при 100°C приводит к образованию трициклического цирконоценового комплекса **35**, содержащего четырех-, пяти- и шестичленные кольца (*Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1997, **62**, 331).



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 **35**, а димерный цирконаазациклопентадиеновый металацикл (**36**), 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). Структура его была установлена аналитическими и спектральными методами, а также рентгеноструктурным анализом.

По данным РСА (рис. 15), комплекс содержит два идентичных пятичленных цирконаазациклопентадиеновых фрагмента, соединенных друг с другом координационными связями Zr–N, что приводит к образованию трициклической структуры.

Механизм образования комплекса **36** (см. приведенную выше схему), по-видимому, включает стадию внедрения молекулы ацетонитрила по σ -связи Zr–C(SiMe₃) ацетиленового комплекса цирконоцена **32**, очевидно, находящегося в равновесии с исходным **1**, и последующую димеризацию получающегося цирконаазациклопентадиенового металлацикла.

Далее выяснилось, что если к комплексу **36** в толуоле добавить дополнительное количество ацетонитрила (в мольном соотношении MeCN : **36** = 2 : 1) и получившуюся смесь нагревать при 100°C еще три дня, то происходит образование бициклического комплекса (**37**). Аналогичный результат получается, если толуольный раствор комплекса **1** нагревать при 100°C с двумя эквивалентами ацетонитрила в течение четырех дней.

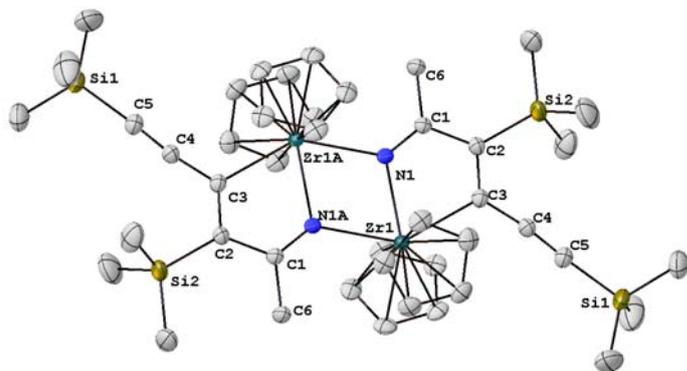
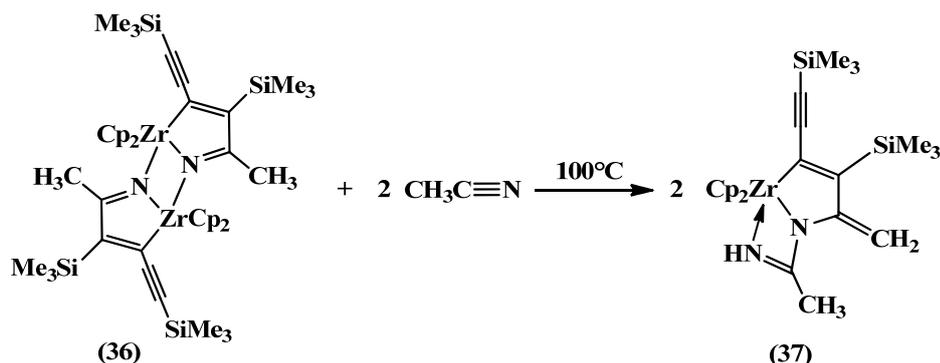
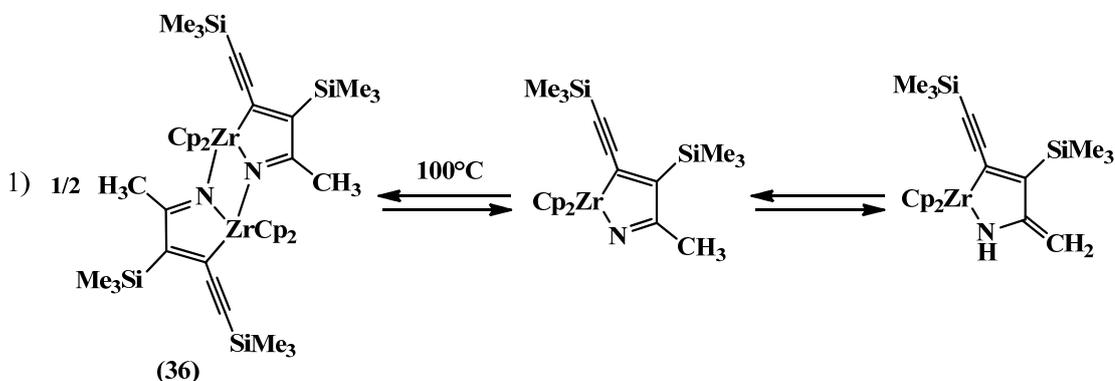
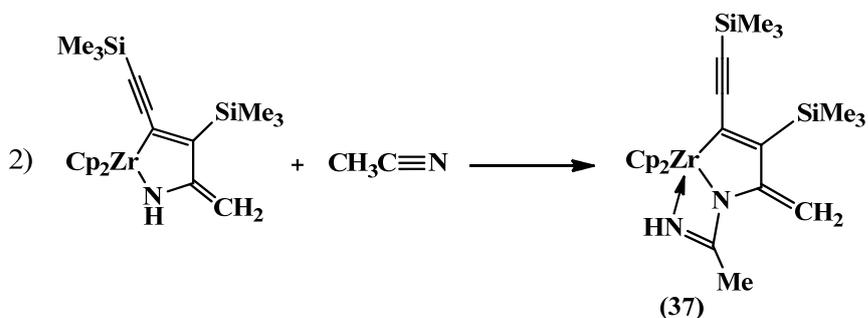


Рис. 15. Структура комплекса **36**



Найденная реакция, очевидно, протекает через стадию диссоциации комплекса **36** с образованием мономерного цирконаазациклопентадиенового 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 **37**.





Комплекс **37** 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.

Независимая часть ячейки комплекса **37** содержит две независимые молекулы (**37A** и **37B**) с близкими геометрическими параметрами. По данным РСА, (рис. 16) комплекс **37** действительно состоит из двух конденсированных четырех- и пятичленного плоских цирконациклов, содержащих эндоциклические связи C=C (C2A–C1A 1,366(4) Å) и C=N (N2A–C4A 1,308(5) Å), и одну экзоциклическую связь C=C (C3A–C7A 1,1354(5) Å). Расстояние Zr1A–N1A (2,206(3) Å) значительно короче расстояния Zr1A–N2A (2,307(4) Å).

Интересно, что при длительном нагревании комплекса **36** с ацетонитрилом в толуоле при 100°C образовавшийся **37** постепенно изомеризуется в трициклический комплекс (**38**), аналогичный рассмотренному выше комплексу **35**, выделенному из продуктов реакции **1** с PhCH₂CN. Такой же результат получается при длительном нагревании при 100°C индивидуального комплекса **37**. Через 4 мес. процесс изомеризации завершается и **37** практически полностью переходит в комплекс **38**.

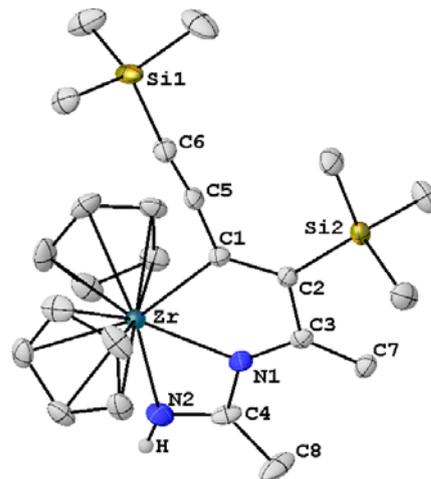
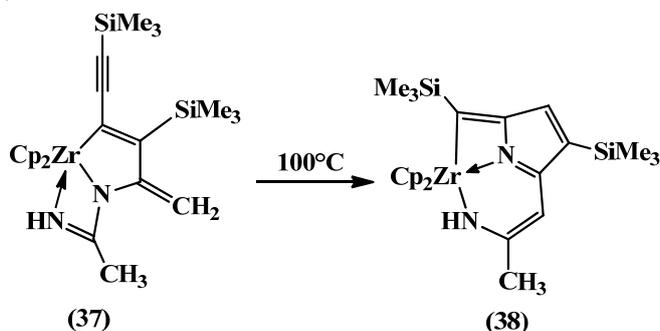


Рис. 16. Строение комплекса **37A**

Такой же результат получается при длительном нагревании при 100°C индивидуального комплекса **37**. Через 4 мес. процесс изомеризации завершается и **37** практически полностью переходит в комплекс **38**.

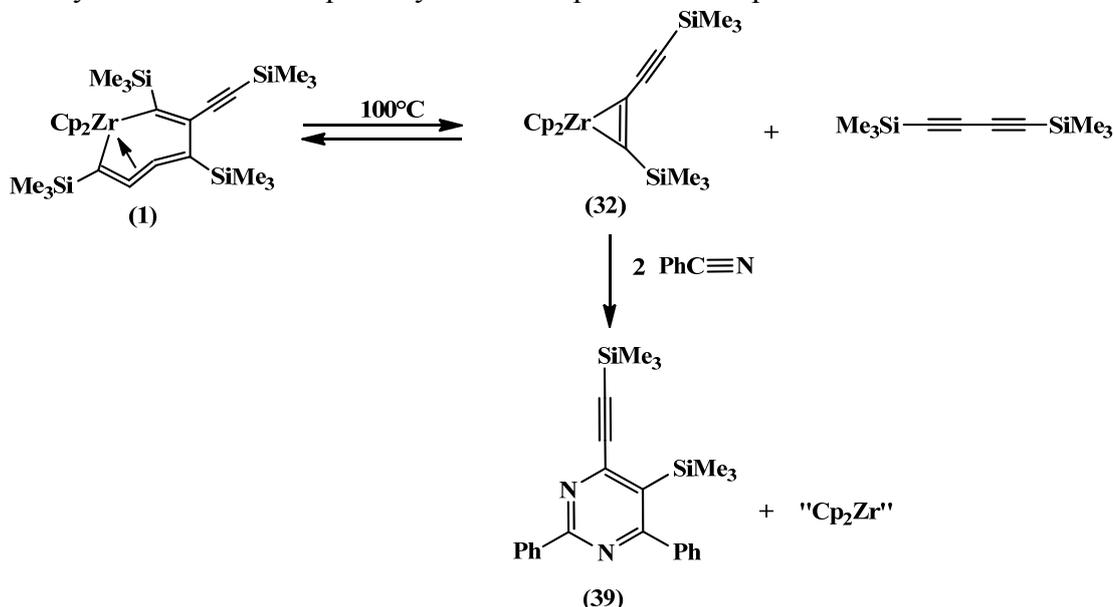


Механизм изомеризации **37** в **38** пока не вполне ясен. Не исключено, что образованию **35** в реакции **1** с Ph₂CH₂CN (см. выше) также предшествует промежуточное образование комплекса, аналогичного **37**. Как и **35**, комплекс **38** представляет собой темно-красное кристаллическое вещество. Строение **38** установлено спектрами ЯМР ¹H и ¹³C.

Исследование взаимодействия семичленного цирконацикломулена **22** с ацетонитрилом в толуоле при 100°C показало, что в этих условиях образуется тот же самый цирконацикл **36** наряду с бис(*трет*-бутил)бутадином, т.е. в реакции с ацетонитрилом комплекс **22** ведет себя так же, как и в реакции с бензофеноном (см. выше). Ранее мы уже отмечали, что комплекс **22** более термически стабилен, чем **1**. А это приводит к тому, что образующийся в ходе реакции **36** реагирует с ацетонитрилом с образованием **37** быстрее, чем исходный **22**. В результате соотношение **36** : **37** в продуктах

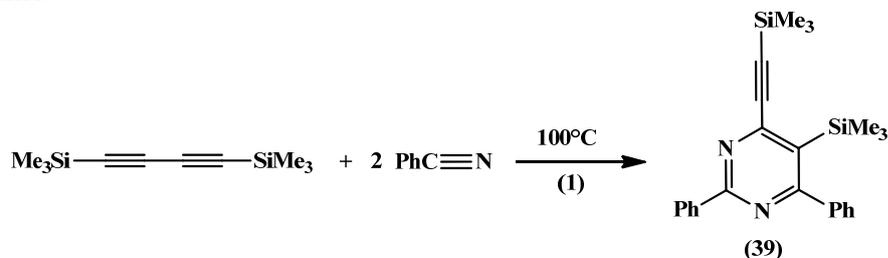
реакции уже через 25 ч. становится равным 1 : 2. При этом никакого комплекса, подобного комплексу **36**, но с *трет*-бутильными заместителями, обнаружено не было.

Совершенно иную картину мы наблюдали при нагревании исходного цирконациклопропенового комплекса **1** с бензонитрилом при 100°C в толуоле в течение двух дней. Оказалось, что в этих условиях образуется тетразамещенный пиримидин (**39**), представляющий собой продукт социклизации двух молекул PhC≡N с ацетиленовым лигандом в указанном выше промежуточном цирконациклопропеновом комплексе **32**.



Пиримидин был выделен из смеси в аналитически чистом состоянии с выходом 64% и его строение было установлено методом РСА (рис. 17).

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 PhCN : Me₃SiC₄SiMe₃ : **1** = 8 : 23 : 1), то процесс циклизации становится каталитическим.



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

На схеме 3 представлен предполагаемый механизм реакции каталитического синтеза пиримидина. Механизм включает стадию внедрения бензонитрила по Zr–C-связи вышеуказанного цирконациклопропена **32**, находящегося в равновесии с **1**, с образованием пятичленного цирконаазапентадиенового металлацикла. Внедрение второй молекулы бензонитрила происходит уже по Zr–N связи этого металлацикла, давая промежуточное семи-членное диазацирконациклогептатриеновое производное. Последующее восстановительное элиминирование приводит к образованию конечного пиримидина **39** и цирконоцена Cp₂Zr,

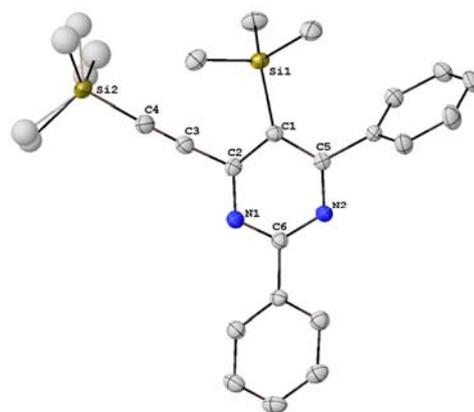


Рис. 17. Строение пиримидина **39**

который может далее реагировать со следующей молекулой диацетилена, регенерируя цирконачиклопропеновый комплекс **32** и запуская, таким образом, новый каталитический цикл.

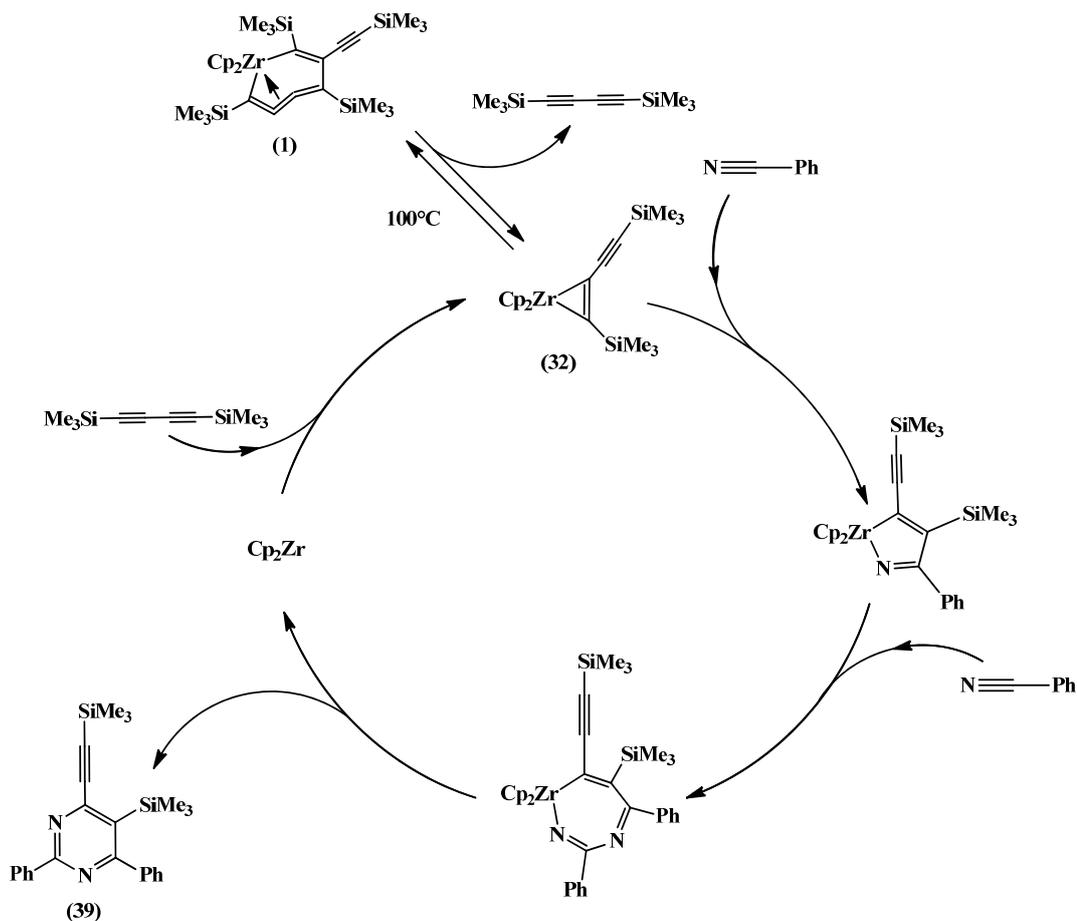
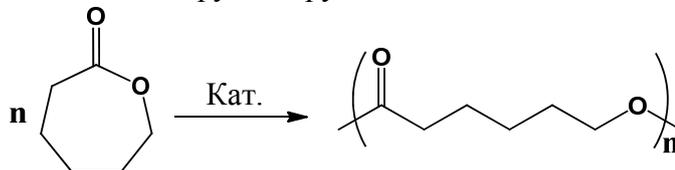


Схема 3. Предполагаемый механизм образования пиридина **39**.

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

При исследовании взаимодействия цирконачиклокумуленовых комплексов цирконоцена с карбонильными соединениями (см. выше) мы изучили реакции цирконачиклокумулена **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 цирконачиклокумуленовых металлациклов на эту реакцию полимеризации.

В качестве объектов исследования были выбраны семичленные цирконачиклокумуленовые комплексы **1** и **22**. 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.



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 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 **22**, характеризуется близкими в сравнении с **1** выходами образующегося полимера, но его молекулярная масса при использовании комплекса **22** в качестве катализатора всегда существенно ниже в сходных условиях, чем в случае **1**.

Таблица 2. Полимеризация ϵ -капролактона (ϵ -КЛ) с раскрытием цикла под действием комплексов **1** и **22** 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
22	500 : 1	80	3 ч	16	39000	1,51
22	1000 : 1	80	5 ч	77	84000	1,40
22	500 : 1	100	2 ч	88	81000	1,43
22	1000 : 1	100	4 ч	91	79000	1,53

Принимая во внимание тот факт, что семичленные цирконациклокумуленовые комплексы **1** и **22** при нагревании способны находиться в равновесии с пятичленным цирконациклокумуленом **20**, а также с ацетиленовым комплексом **32** (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.

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]кумуленовую группу в кольце. Предложен механизм найденной реакции.

3) Обнаружено, что при взаимодействии семичленного цирконациклокумуленового комплекса **1** с бензолом (PhCO)₂ получается девятичленный диоксацирконацикл, образование которого протекает через стадию реакции diketона 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 **24**, содержащий три двойные связи к кольце, в этой же реакции, но проведенной при 80°C, образуется десятичленный тетраоксицирконацикл **25**, относящийся к классу металлакранов, и октазамещенный циклооктатетраен [(Me₃Si)C=C(C≡CSiMe₃)₄] (**26**). Предложен механизм найденных превращений. Показано также, что промежуточным при образовании циклооктатетраена **26** является соответствующий тетразамещенный циклобутадиеен [(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 цирконаазаацетилпентенового металлацикла.

6) Показано, что при взаимодействии цирконациклокумуленов **1** и **22** с ацетонитрилом при 100°C образуются цирконаазаби- и трициклы **37** и **38** в зависимости от соотношения реагентов и времени реакции. В противоположность этому, в реакции **1** с бензонитрилом получается в сходных условиях тетразамещенный пиримидин **39**, представляющей собой продукт социклизации двух молекул PhCN с диацетиленом Me₃SiC≡C–C≡CSiMe₃, причем в присутствии избытка бензонитрила и диацетилена процесс циклизации становится каталитическим.

7) Обнаружено, что цирконациклокумуленовые комплексы **1** и **22** способны катализировать полимеризацию ε-капролактона с раскрытием цикла.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи в журналах:

1. V.V. Burlakov, L. Becker, V.S. Bogdanov, **M.V. Andreev**, P. Arndt, A. Spannenberg, W. Baumann, and U. Rosenthal. Reactivity of a Seven-Membered Zirconacyclocumulene towards CN Multiple Bonds – Formation of Metallaheterocycles by Insertion of CN and C=N Groups. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2014. – P. 5304.

2. V.V. Burlakov, A. Spannenberg, V.S. Bogdanov, **M.V. Andreev**, P. Arndt and U. Rosenthal. Crystal structure of N-(1-phenyl-2,5-bistrimethylsilyl)-pent-2-en-4-yn-1-yl)aniline. // *IUCrData* – 2016. – V. 1 – x161559.

3. Г.А. Абакумов, А.В. Пискунов, В.К. Черкасов, И.Л. Федюшкин, В.П. Анаников, Д.Б. Ерёмин, Е.Г. Гордеев, И.П. Белецкая, А.Д. Аверин, М.Н. Бочкарёв, А.А. Трифонов, У.М. Джемилев, В.А. Дьяконов, М.П. Егоров, А.Н. Верещагин, М.А. Сыроешкин, В.В. Жуйков, А.М. Музафаров, А.А. Анисимов, А.В. Арзуманян, Ю.Н. Кононович, М.Н. Темников, О.Г. Синяшин, Ю.Г. Будникова, А.Р. Бурилов, А.А. Карасик, В.Ф. Миронов, П.А. Стороженко, Г.И. Щербакова, Б.А. Трофимов, С.В. Амосова, Н.К. Гусарова, В.А. Потапов, В.Б. Шур, В.В. Бурлаков, В.С. Богданов, **М.В. Андреев**. Перспективные точки роста и вызовы элементорганической химии. // *Успехи химии.* – 2018. – Т. 87, № 5 –

C. 393.

4. V.V. Burlakov, **M.V. Andreev**, V.S. Bogdanov, A.F. Smol'yakov, M.Kh.Minacheva, V.B. Shur. Interaction of the Buchwald Seven-Membered Zirconacyclocumulene Complex with Carbonyl Compounds. // *Organometallics*. – 2019. – V. 38 – P. 2636.

5. V.V. Burlakov, **M.V. Andreev**, V.S. Bogdanov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, V.B. Shur. Protolysis of Seven-Membered Zirconacyclocumulene Complexes of Zirconocene. // *Organometallics*. – 2020. – DOI: 10.1021/acs.organomet.0c00182

Тезисы докладов:

1. В.С. Богданов, **М.В. Андреев**, В.В. Бурлаков. Взаимодействие металлациклокумуленовых комплексов металлоценов IVБ группы с нитрилами и N-бензилиденанилином. // Конференция-конкурс научно-исследовательских работ молодых ученых и специалистов. 16 ноября 2015., Россия, Москва, Тезисы докладов, С. 32-33.

2. В.С. Богданов, В.В. Бурлаков, **М.В. Андреев**, А.С. Тростянецкая, П. Арндт, А. Шпанненберг, А.Ф. Смольяков, Ф.М.Долгушин, У. Розенталь, В.Б. Шур. Взаимодействие циркона- и гафнациклокумуленовых комплексов с нитрилами и N-бензилиденанилином. // Кластер конференций по органической химии «ОргХим-2016». 27 июня–01 июля 2016 г., Россия, Санкт-Петербург (пос. Репино), Тезисы докладов, С. 715.

3. **M.V. Andreev**, V.V. Burlakov, V.S. Bogdanov, V.B. Shur. Reactions of the Buchwald Seven-Membered Zirconacyclocumulene Complex with Carbonyl Compounds. // 28th International Conference on Organometallic Chemistry, 15-20 July, 2018, Florence, Italy, Book of Abstracts, FP. 60.

4. **M.V. Andreev**, V.V. Burlakov, V.S. Bogdanov, A.F. Smol'yakov, V.B. Shur. Interaction of the Buchwald Seven-Membered Zirconacyclocumulene Complex with Carbonyl Compounds. // International Conference “Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019” dedicated to the 65th anniversary of INEOS RAS and the 120th anniversary of academician A.N. Nesmeyanov, 18-22 November, 2019, Moscow, Russia, Book of Abstracts, P. 110.

5. **M.V. Andreev**, V.V. Burlakov, V.S. Bogdanov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, T. Beweries, V.B. Shur. Protolysis of Seven-Membered Zirconacyclocumulenes. // International Conference “Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019” dedicated to the 65th anniversary of INEOS RAS and the 120th anniversary of academician A.N. Nesmeyanov, 18-22 November, 2019, Moscow, Russia, Book of Abstracts, P. 371.