

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
им. А. Н. ЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

---

*На правах рукописи*

**Швыдкий Никита Вячеславович**

**СИНТЕЗ ПИ-КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ И РОДИЯ  
РЕАКЦИЕЙ ЗАМЕЩЕНИЯ АРЕНОВОГО ЛИГАНДА**

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2016

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

Научный руководитель:

**Перекалин Дмитрий Сергеевич**

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории  $\pi$ -комплексов переходных металлов ИНЭОС РАН

Официальные оппоненты:

**Вацадзе Сергей Зурабович**

доктор химических наук, профессор кафедры органической химии Федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», профессор РАН.

**Ройтерштейн Дмитрий Михайлович**

кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник учебно-научного отдела Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского».

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Защита диссертации состоится «\_\_\_» марта 2017 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.250.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН.

Автореферат разослан «\_\_\_» января 2017 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 002.250.01

кандидат химических наук

Ольшевская В.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Соединения переходных металлов с циклическими  $\pi$ -лигандами занимают важное место в металлоорганической химии. Наиболее изученными из них являются циклопентадиенильные комплексы, поскольку циклопентадиенильный лиганд за счет своих донорно-акцепторных свойств прочно связывается с металлом и более устойчив к нуклеофильным и электрофильным реагентам по сравнению с другими  $\pi$ -лигандами. Благодаря этому циклопентадиенильные комплексы являются эффективными катализаторами целого ряда значимых реакций органического синтеза (В. М. Trost et al., *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2067).

Аналогичные циклобутадиеновые комплексы заметно менее изучены, причем в литературе нет ни одного примера использования их в качестве катализаторов. Относительно подробно исследована химия циклобутадиеновых комплексов железа и кобальта, для которых существуют удобные методы синтеза, однако соединения платиновых металлов, особенно родия и рутения, изучены лишь фрагментарно. Создание простых и универсальных синтетических подходов к таким комплексам по-прежнему остается нерешенной проблемой. Принимая во внимание роль платиновых металлов в современном катализе, можно утверждать, что решение этой проблемы является актуальной задачей металлоорганической химии.

**Цель работы.** Целью настоящей работы является создание методов синтеза циклопентадиенильных и циклобутадиеновых комплексов рутения и родия на основе реакции замещения аренового лиганда.

**Научная новизна и практическая ценность.** По результатам проведенных исследований предложен новый метод получения полусэндвичевых пентаметилциклопентадиенильных комплексов рутения реакцией замещения нафталина в доступном соединении  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{PF}_6$ . Разработан первый общий метод синтеза циклобутадиеновых комплексов родия  $[(\text{C}_4\text{R}_4)\text{Rh}(\text{арен})]\text{PF}_6$  по реакции  $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$  с алкинами и аренами в присутствии  $\text{AgPF}_6$ . На примере комплекса  $[(\text{C}_4\text{Et}_4)\text{Rh}(\text{ксилол})]\text{PF}_6$  показано, что арен может быть легко замещен на различные двухэлектронные лиганды, что открывает путь к получению недоступных ранее полусэндвичевых соединений  $[(\text{C}_4\text{Et}_4)\text{RhL}_3]\text{PF}_6$ . Впервые продемонстрирована каталитическая активность циклобутадиеновых комплексов в реакции циклизации диенинов. Разработанный метод синтеза циклобутадиеновых комплексов родия дает возможность исследователям использовать их для решения практических задач в металлокомплексном синтезе и катализе.

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

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены на международной конференции «Химия элементоорганических соединений и полимеров», посвященной 60-летию ИНЭОС РАН (Москва, 2014), международной конференции «Organometallic and coordination chemistry: achievements and challenges» (Нижний Новгород, 2015), международной конференции Оргхим-2016 (Санкт-Петербург, 2016), а также на конференциях-конкурсах молодых ученых ИНЭОС РАН (2015, 2016).

**Публикации.** Результаты работы изложены в 3 статьях в рецензируемых научных журналах и 3 тезисах докладов.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Работа изложена на 108 страницах, содержит 16 рисунков, 68 схем и 1 таблицу. Библиография включает 132 ссылки.

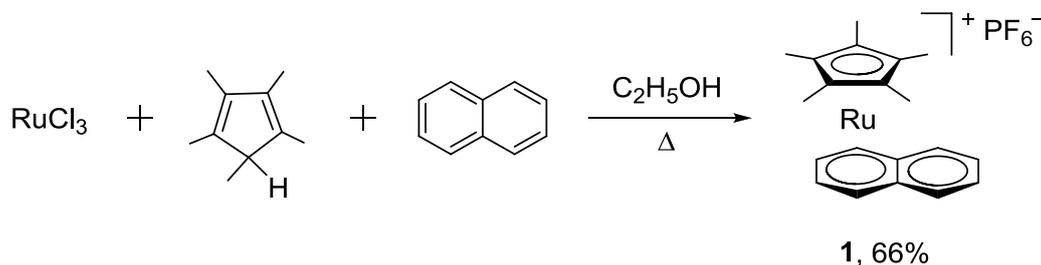
Исследование строения синтезированных соединений было выполнено в лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН к.х.н. Ю.В. Нелюбиной. Элементные анализы были выполнены в лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН, ЯМР-спектры были получены в лаборатории ядерного магнитного резонанса ИНЭОС РАН. Автор выражает искреннюю благодарность перечисленным выше сотрудникам, а также всем сотрудникам лаборатории  $\pi$ -комплексов переходных металлов за помощь в работе и полезные советы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Замещение нафталина в комплексе $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{PF}_6$

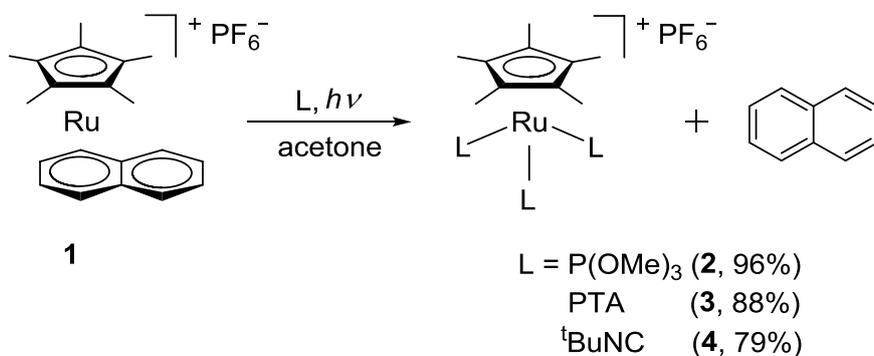
Ранее в лаборатории  $\pi$ -комплексов переходных металлов был разработан удобный общий метод синтеза как сэндвичевых, так и полусэндвичевых циклопентадиенильных комплексов рутения реакцией замещения арена в катионе  $[\text{CpRu}(\text{нафталин})]^+$  (A.R. Kudinov et al., *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 276, 153). Нами была поставлена задача расширить этот метод на пентаметилзамещенные циклопентадиенильные комплексы рутения, поскольку известно, что они за счет более эффективного экранирования металлического центра, как правило, проявляют существенно более высокую каталитическую активность (Y. Yamamoto et al., *Chem. Asian J.* **2010**, 5, 946).

В качестве исходного соединения нами был выбран легкодоступный нафталиновый комплекс рутения [Cp\*Ru(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)]PF<sub>6</sub> (**1**). Он был получен в одну стадию из хлорида рутения с выходом 66% (схема 1).



**Схема 1**

Мы изучили взаимодействие **1** с лигандами различной природы. Кипячение комплекса **1** с P(OMe)<sub>3</sub> в ацетоне при 60 °С в течение 5 часов не приводит к вытеснению нафталинового лиганда. Однако мы обнаружили, что та же самая реакция легко протекает при комнатной температуре при облучении ближним УФ-светом (λ = 365 нм) с образованием полусэндвичевого продукта [Cp\*Ru(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> (**2**) с выходом 96% (схема 2). Замещение нафталина происходит и при облучении видимым светом (> 400 нм), но существенно медленнее, так как максимум поглощения комплекса **1** находится при 365 нм.



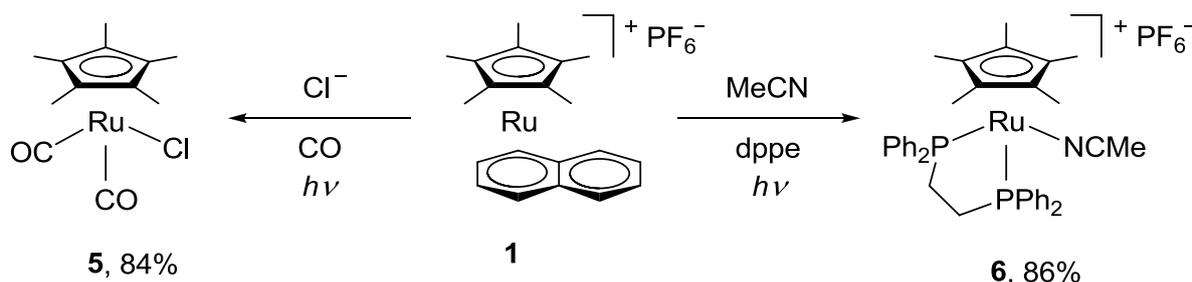
**Схема 2**

Аналогичные реакции **1** с 1,3,5-триаза-7-фосфаадамантаном (PTA) и <sup>t</sup>BuNC также протекают гладко и дают соответствующие полусэндвичевые трис-лигандные комплексы **3** и **4** с выходами 88 и 79%. Кроме высоких выходов целевых соединений достоинством метода является простота выделения продуктов – для получения образцов в чистом виде достаточно нескольких переосаждений из смеси CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Et<sub>2</sub>O.

Попытки получить трис-ацетонитрильный комплекс [Cp\*Ru(MeCN)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> облучением раствора **1** в MeCN не дали результатов. Вероятно, это связано с

сильным поглощением света продуктом реакции ( $\lambda_{\max} = 370$  нм,  $\epsilon = 1287$  дм<sup>3</sup> моль<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>), которое препятствует поглощению излучения исходным комплексом ( $\lambda_{\max} = 365$  нм,  $\epsilon = 760$  дм<sup>3</sup> моль<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>). В то же время, кипячение  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{PF}_6$  (**1**) в ацетонитриле приводит к медленному образованию комплекса  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ . Однако нам не удалось достичь полной конверсии в этой реакции даже после 20 часов кипячения с непрерывной экстракцией выделяющегося свободного нафталина петролейным эфиром.

Предложенный нами метод позволяет синтезировать смешанные полусэндвичевые циклопентадиенильные комплексы рутения (схема 3). Пропускание монооксида углерода через раствор **1** и хлорида триэтилбензил-аммония приводит к образованию нейтрального соединения  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}$  (**5**), а при взаимодействии ацетонитрильного раствора **1** с dppe получен неизвестный ранее катионный комплекс  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppe})(\text{MeCN})]\text{PF}_6$  (**6**). Примечательно, что  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{PF}_6$  не взаимодействует ни с хлорид-анионом, ни с монооксидом углерода по отдельности. Это отличает его от незамещенного аналога  $[\text{CpRu}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{PF}_6$ , который легко вступает в реакцию с этими лигандами.



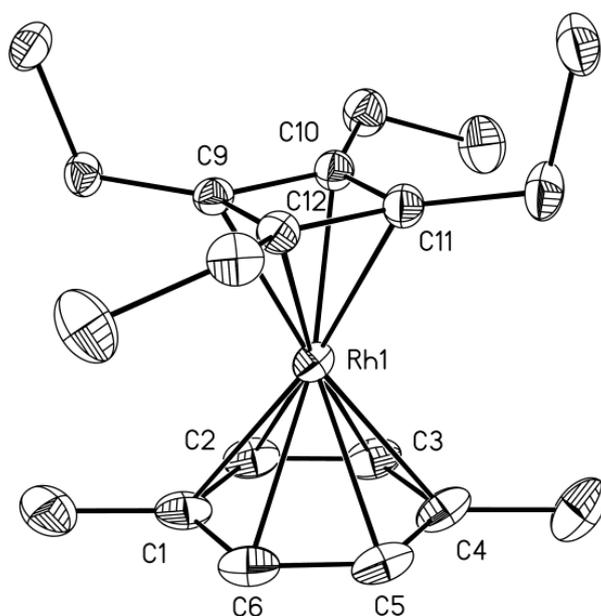
**Схема 3**

Кроме того, нафталин в исходном комплексе **1** может быть замещен на б-электронные лиганды (схема 4). Так, продолжительное облучение **1** с бензолом приводит к обмену арена с образованием термодинамически более стабильного комплекса  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)]\text{PF}_6$  (**7**). Реакция с трис-(пиразол)борат анионом позволяет синтезировать нейтральное соединение  $\text{Cp}^*\text{Ru}\{(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3)_3\text{BH}\}$  (**8**) с выходом 82%. В то же время, аналогичная реакция с замещенным трис-(3,5-диметилпиразол)борат анионом не протекает, вероятно, из-за пространственных затруднений.

Таким образом, мы разработали удобный метод синтеза пентаметил-циклопентадиенильных комплексов рутения реакцией замещения нафталина в комплексе **1** в фотохимических условиях. По сравнению с незамещенным комплексом  $[\text{CpRu}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{PF}_6$  обмен нафталина в **1** протекает труднее вследствие стерических эффектов.



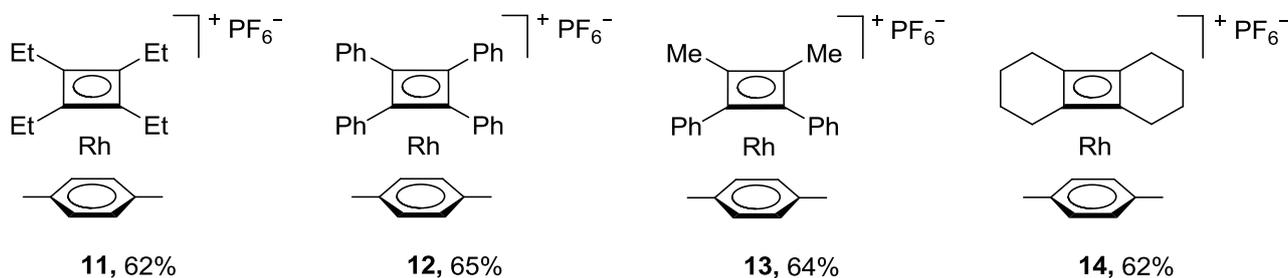
Сначала комплекс **9** вступает в реакцию с пара-ксилолом в присутствии  $\text{AgPF}_6$ , в результате чего образуется 18-электронный интермедиат **10**, содержащий два лабильных этиленовых лиганда, в то время как остальные вакансии занимает арен. Наличие ровно двух лабильных лигандов в такой частице уменьшает вероятность протекания побочных процессов при взаимодействии с алкинами (прежде всего их тримеризации или олигомеризации). Реакция **10** с гексином-3 приводит к ожидаемому замещению этиленовых лигандов, давая тетраэтилциклобутатиеновый комплекс родия **11** с выходом 50-60% (схема 5). Его строение было доказано с помощью рентгеноструктурного анализа (рис. 1). Координированный циклобутатиен имеет форму плоского квадрата со средним значением длины C–C связи 1.462 Å, что является типичным для этого лиганда (A. Efraty, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 691). Циклобутатиеновый лиганд симметрично координируется с атомом родия, среднее расстояние Rh–C составляет 2.115 Å.



**Рисунок 1.** Кристаллическая структура комплекса  $[(\text{C}_4\text{Et}_4)\text{Rh}(\text{ксилол})][\text{B}(\text{3,5}-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]$  (**11**). Противоион и атомы водорода не показаны для упрощения восприятия. Избранные длины связей (Å): Rh1–C1 2.312(3), Rh1–C2 2.265(3), Rh1–C3 2.289(3), Rh1–C4 2.323(3), Rh1–C5 2.283(3), Rh1–C6 2.297(3), Rh1–C9 2.097(3), Rh1–C10 2.113(3), Rh1–C11 2.115(3), Rh1–C12 2.121(3), C9–C10 1.461(4), C10–C11 1.458(4), C11–C12 1.460(4), C9–C12 1.465(4), Rh···C<sub>4</sub>(plane) 1.841, Rh···C<sub>6</sub>(plane) 1.808.

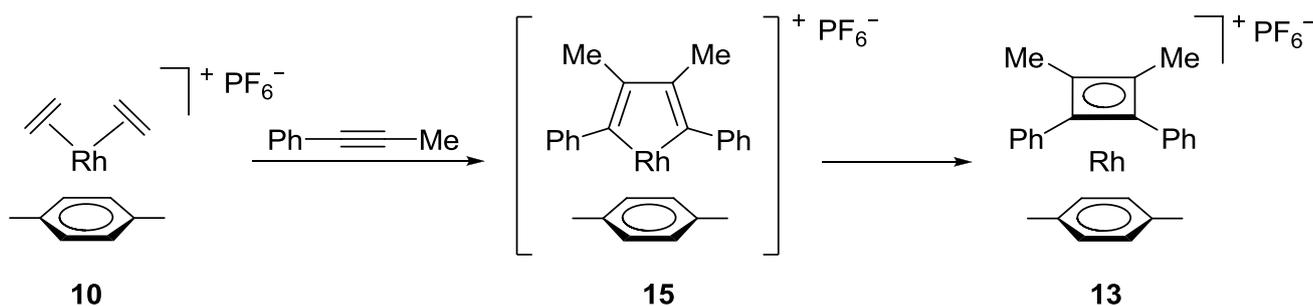
Существенным преимуществом предложенного нами метода, по сравнению с описанными в литературе, является возможность использовать в

реакции целый ряд интернальных алкинов. В частности, мы показали, что целевые циклобутадиеновые комплексы образуются из дифенилацетилена, 1-фенил-1-пропина, а также циклододекадиена-1,7. Соответствующие продукты **12-14** представлены на рисунке 2, выходы во всех случаях превышают 60%.



**Рисунок 2.** Синтезированные циклобутадиеновые комплексы родия (**11-14**).

Примечательно, что в реакции **10** с 1-фенил-1-пропином образуется только один изомер со стерически невыгодным соседним расположением фенильных групп (**13**), которое было установлено с помощью рентгеноструктурного анализа. Наблюдаемая селективность позволяет предположить промежуточное образование интермедиата **15**, поскольку аналогичные металациклы, как правило, содержат фенильные заместители у ближайших к металлу атомов углерода (схема б). С другой стороны, циклододекадиен-1,7 не может образовать металацикл по геометрическим соображениям, но, тем не менее, дает циклобутадиеновый комплекс **14** при взаимодействии с  $[(C_2H_4)_2Rh(\text{ксилол})]PF_6$ . Это указывает на то, что существуют различные пути превращения алкинов в циклобутадиеновый лиганд.

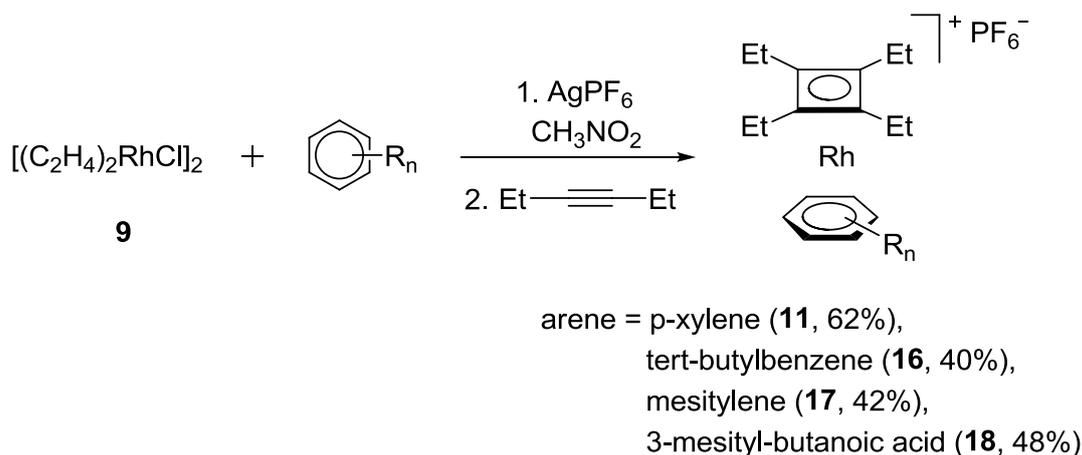


**Схема б**

Реакции  $[(C_2H_4)_2Rh(\text{ксилол})]PF_6$  с терминальными алкинами, такими как гексин-1, фенилацетилен и 1,7-октадиин дают смеси неидентифицированных продуктов, что вероятно связано с внедрением металла по С-Н связи алкина. Введение функциональных заместителей в алкин также блокирует образование циклобутадиеновых комплексов: при взаимодействии  $[(C_2H_4)_2Rh(\text{ксилол})]PF_6$  с 1,4-диметоксибутином-2, бис-триметилсилилацетиленом, метил-фенилпропио-

латом или диметил ацетилендикарбоксилатом образование целевых продуктов не было зафиксировано.

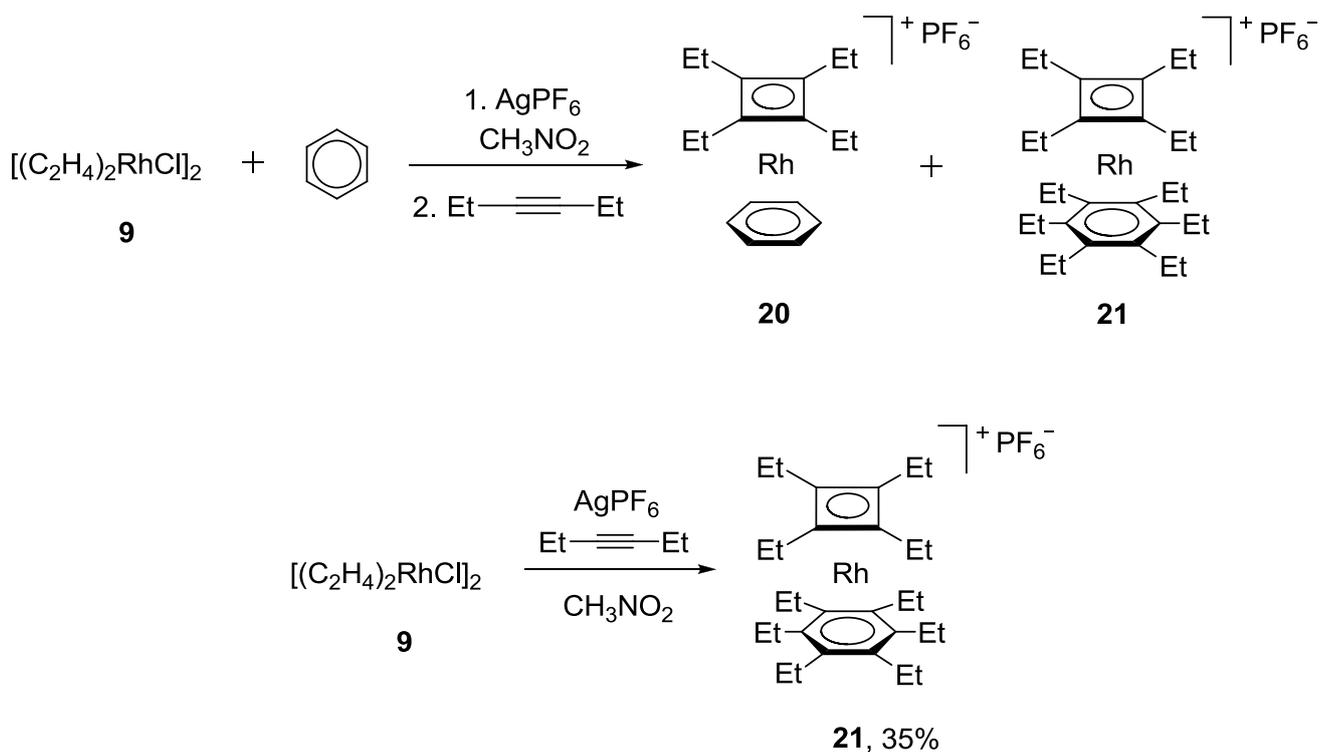
Предложенный метод синтеза позволяет получать различные сэндвичевые циклобутадиеновые комплексы родия, варьируя природу арена (схема 7). Взаимодействие  $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$  с простыми алкилбензолами, такими как трет-бутилбензол и мезитилен, приводит к соответствующим циклобутадиеновым производным **16** и **17** с выходом приблизительно 40%.



**Схема 7**

Аналогичная реакция  $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$  с гексаметилбензолом останавливается на стадии образования бис-(этиленового) комплекса  $[(C_2H_4)_2Rh(C_6Me_6)]PF_6$  (**19**) из-за донорного и стерического эффекта арена. ЯМР-эксперимент показал, что гексин-3 чрезвычайно медленно замещает этилен в комплексе **19** с образованием соответствующего циклобутадиенового продукта  $[(C_4Et_4)Rh(C_6Me_6)]PF_6$  – полной конверсии не удалось достичь даже за неделю кипячения в дейтерохлороформе.

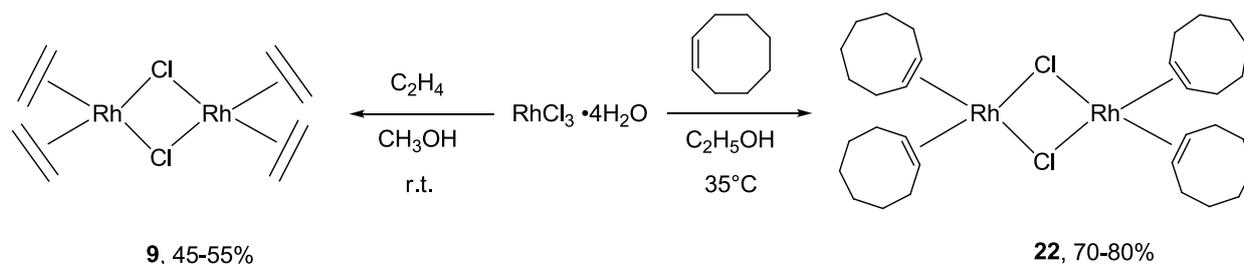
В случае бензола, обладающего менее донорными свойствами по сравнению с ксилолом, наблюдается образование двух продуктов (схема 8). Кроме ожидаемого циклобутадиенового комплекса **20** был выделен циклобутадиеновый комплекс с гексаэтилбензолом **21**, образующимся в результате вытеснения бензола и тримеризации гексина-3. Соотношение между продуктами **20** и **21** при комнатной температуре составляет 3:1, однако кипячение реакционной смеси в течение 12 часов позволяет получить в чистом виде термодинамически более стабильный **21**. Циклобутадиеновый комплекс родия с гексаэтилбензолом также образуется с выходом 35% при проведении реакции в отсутствие арена.



**Схема 8**

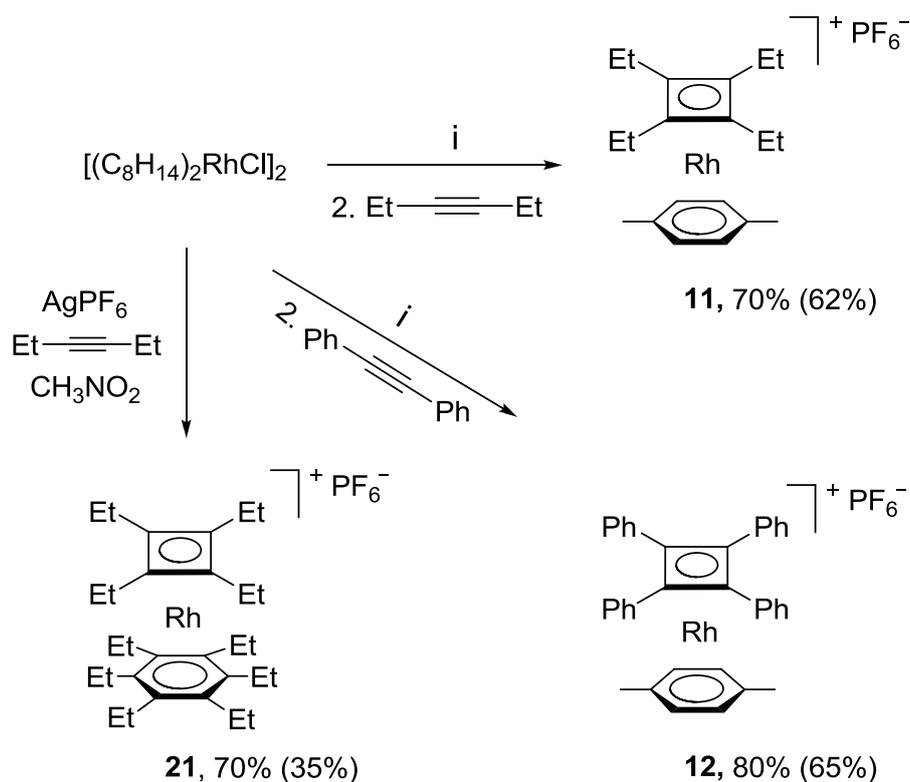
Реакции  $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$  с аренами, содержащими функциональные группы (1,4-диметоксибензол, 2-мезитилацетонитрил, этиловый эфир N-ацетилфенилаланина, тиофен) не дают циклобутадиеновые комплексы родия. Вероятно, фрагмент  $[(C_2H_4)_2Rh]^+$  координируется с гетероатомами этих аренов, и это изменяет направление последующей реакции с гексином-3. Единственным обнаруженным исключением является 4-мезитилбутановая кислота, которая дает соответствующий комплекс **18** с выходом 48%.

Для улучшения выхода целевых циклобутадиеновых комплексов мы протестировали в качестве исходного соединения другой олефиновый комплекс родия, в котором два этиленовых лиганда заменены на циклооктеновые. Циклооктеновый аналог  $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$  (**22**) также как  $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$  (**9**) легко получается в одну стадию из хлорида родия, однако с существенно более высоким выходом 70-80% (схема 9).



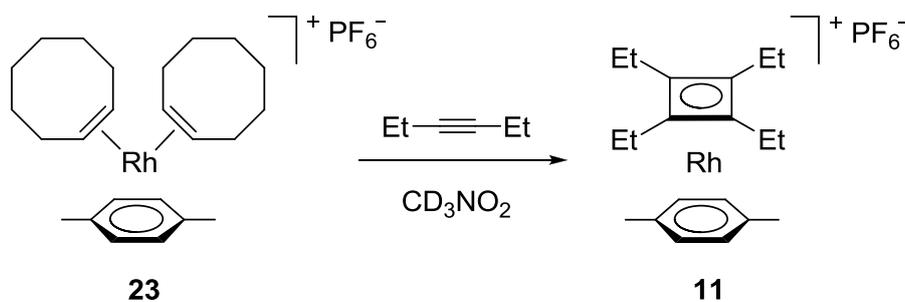
**Схема 9**

Реакции **22** с алкинами протекают также как и в случае **9**, однако приводят к соответствующим циклобутадиеновым комплексам с более высокими выходами (схема 10). Для тетрафенил-замещенного производного **12** удалось достичь выхода в 80%. Замещение циклооктеновых лигандов на молекулы алкина в промежуточно образующемся катионе  $[(C_8H_{14})_2Rh(\text{ксилол})]PF_6$  протекает несколько медленнее по сравнению с замещением этилена в  $[(C_2H_4)_2Rh(\text{ксилол})]PF_6$ , поэтому реакция с гексином-3 проводилась при 60 °С для обеспечения полной конверсии. При отсутствии арена нагревание **22** с  $AgPF_6$  и гексином-3 приводит к гексаэтилбензолному комплексу **21** с хорошим выходом 70%.

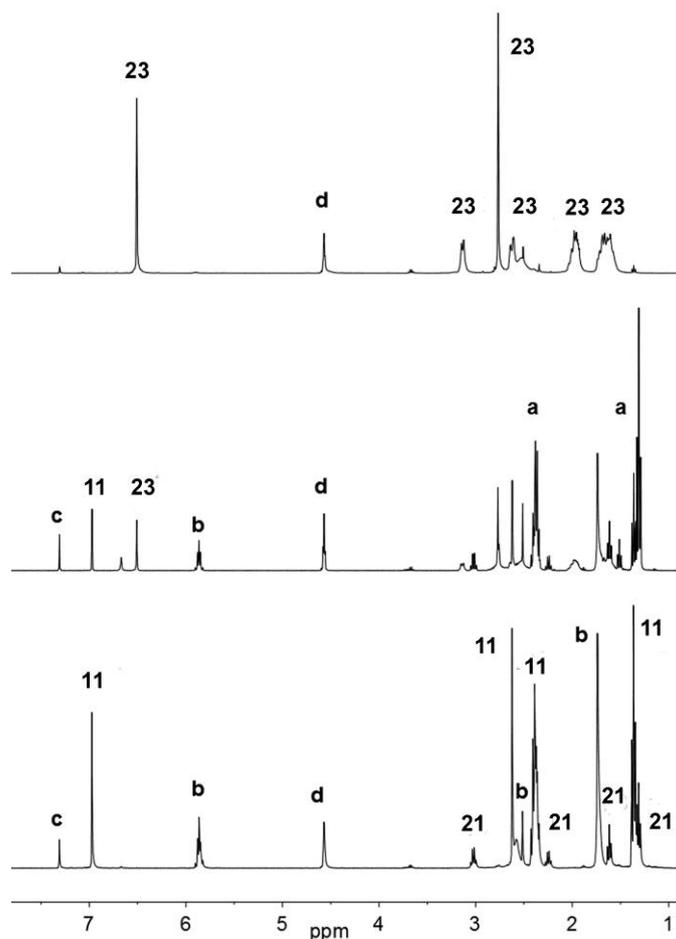


**Схема 10.** *i* = пара-ксилол,  $AgPF_6$ ,  $CH_3NO_2$ . В скобках на схеме указаны выходы при использовании комплекса  $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$  в качестве исходного вещества.

Для исследования механизма образования циклобутадиенового лиганда мы с помощью ЯМР-спектроскопии наблюдали за реакцией предварительно выделенного олефинового комплекса  $[(C_8H_{14})_2Rh(\text{ксилол})]PF_6$  (**23**) с гексином-3 в дейтеронитрометане при 25 °С (схема 11).



**Схема 11**



**Рисунок 3.**  $^1\text{H}$  ЯМР спектр реакции комплекса **23** с гексином-3 в нитрометане- $d^3$  при  $25^\circ\text{C}$ . Соотнесение сигналов: а – гексин-3, б – свободный циклооктен, с – свободный ксилол, d – остаточный сигнал растворителя ( $\text{CHD}_2\text{NO}_2$ ).

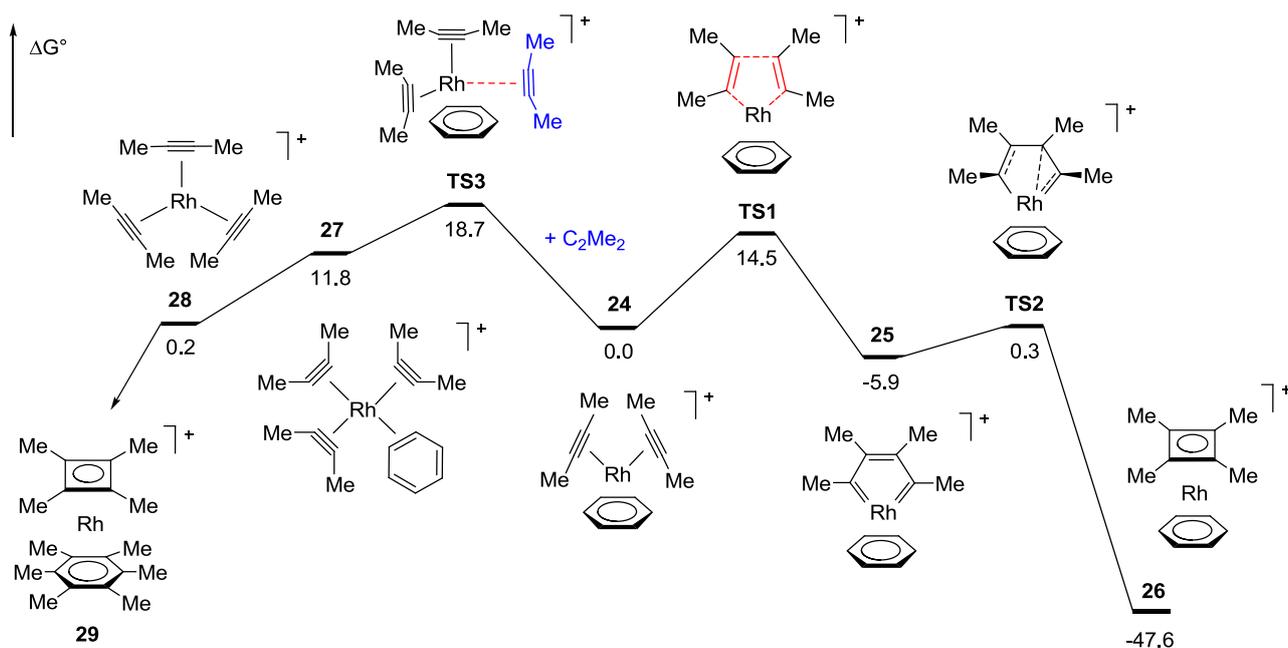
Результаты эксперимента представлены на рисунке 3, верхний спектр соответствует исходному комплексу **23** до добавления гексина-3, средний – через 3 часа после прибавления алкина, нижний – спустя 14 часов (полная конверсия **23** в **11** и **21**).

Из полученных данных можно сделать несколько выводов о механизме этого процесса. Прежде всего, процесс циклизации двух алкинов в циклобутадиеновый лиганд протекает гладко и с высоким выходом.

Единственным побочным продуктом является гексаэтилбензолый комплекс **21**, образующийся в количестве меньше 10%. При проведении реакции в ацетоне количество **21** возрастает, что может быть связано с большей лабильностью ксилола в этом растворителе.

Образования интермедиатов в ходе димеризации гексина-3 не было зафиксировано. Это позволяет предположить, что скорость-лимитирующей стадией всего процесса является замещение первого циклооктенового лиганда в **23** на молекулу алкина. Замещение, вероятно, протекает по ассоциативному механизму, поскольку для реализации диссоциативного механизма требуется нагревание выше 100 °С, как в случае сходного комплекса  $\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ .

Для получения дополнительной информации о механизме нами были проведены DFT расчёты образования циклобутадиенового лиганда из модельного интермедиата  $[(\text{C}_2\text{Me}_2)_2\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$  (**24**) (рис. 4). Переходное состояние для прямой 2+2 димеризации алкинов в **24** не было локализовано, поскольку данный процесс запрещен по симметрии. Однако было обнаружено, что бис(алкиновый) комплекс **24** может легко перегруппировываться в более стабильный металацикл **25** через переходное состояние **TS1** с барьером энергии Гиббса в 14.5 ккал/моль. Металацикл **25** далее превращается в циклобутадиеновый комплекс **26** через низколежащее несимметричное переходное состояние **TS2** с энергетическим барьером 6.2 ккал/моль. Суммарный выигрыш процесса составляет 47.6 ккал/моль. Низкий энергетический барьер хорошо согласуется с достаточно высокой скоростью реакции при комнатной температуре.

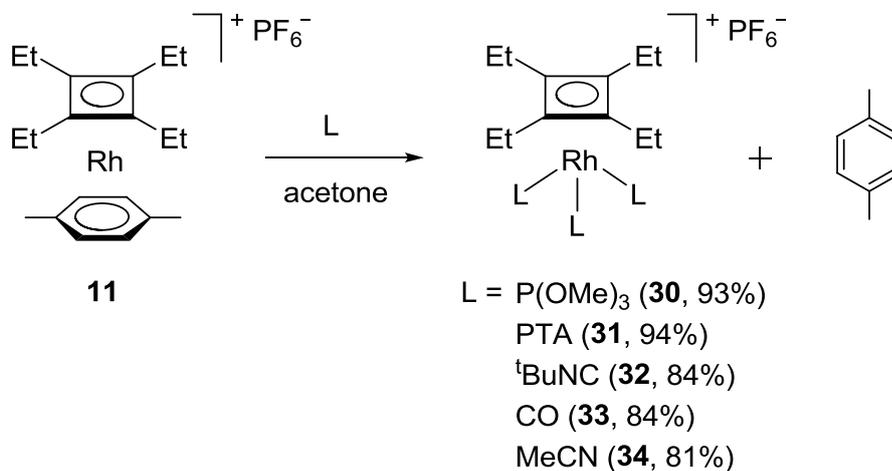


**Рисунок 4.** Рассчитанный механизм образования циклобутadiеновых комплексов (метод PBE/3z). Значения  $\Delta G$  приведены в ккал/моль при 298K относительно исходного бис-(алкинового) комплекса **24**.

Другой возможный путь превращения исходного комплекса **24** – присоединение третьей молекулы алкина с образованием частицы  $[(C_2Me_2)_3Rh(\eta^2-C_6H_6)]^+$  (**27**) с  $\eta^2$ -координированным бензольным лигандом. Процесс имеет относительно высокий энергетический барьер 18.7 ккал/моль (**TS3**) из-за отрицательного вклада энтропии. Интермедиат **27** затем диссоциирует на  $[(C_2Me_2)_3Rh]^+$  (**28**) и свободный бензол без заметного энергетического барьера. Далее, ненасыщенная частица **28** предположительно присоединяет дополнительные молекулы алкина, в конечном счете давая гексаметил-замещенный ареновый комплекс  $[(C_4Me_4)Rh(C_6Me_6)]^+$  (**29**) – аналог наблюдаемого экспериментально  $[(C_4Et_4)Rh(C_6Et_6)]^+$  (**21**).

### 3. Замещение ксилола в комплексе $[(C_4Et_4)Rh(\text{ксилол})]PF_6$

Ключевое свойство полученных соединений  $[(C_4R_4)Rh(\text{ксилол})]PF_6$  (**11–14**) состоит в том, что их можно использовать для синтеза других циклобутadiеновых комплексов родия с помощью реакции замещения арена (схема 12).

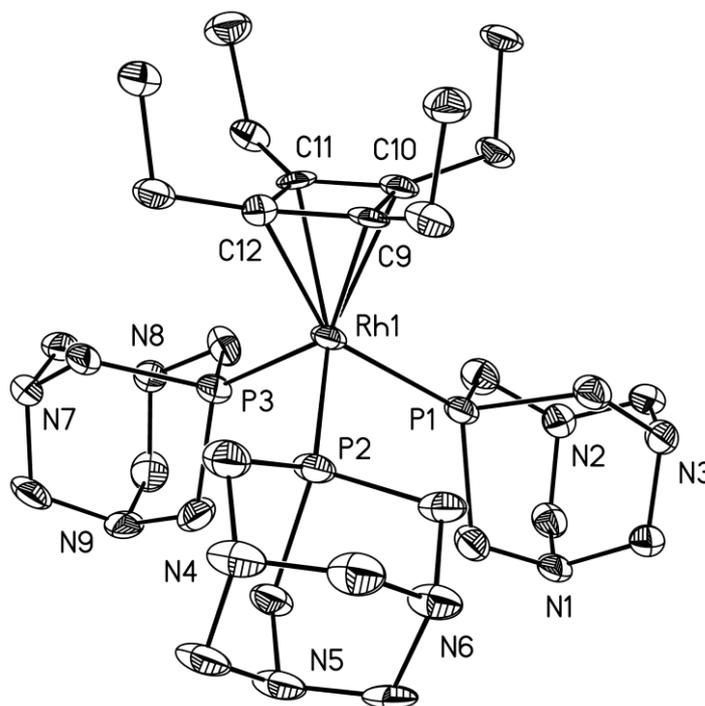


**Схема 12**

Это было продемонстрировано нами на примере тетраэтил-циклобутadiенового комплекса **11**. Он реагирует с 2-электронными лигандами, такими как триметилфосфит, 1,3,5-триаза-7-фосфаадамantan (PTA) и третбутилизоцианид, давая с высокими выходами соответствующие полусэндвичевые продукты  $[(C_4Et_4)RhL_3]PF_6$  (**30–34**). Этот процесс аналогичен замещению нафталина  $[Cr^*Ru(C_{10}H_8)]PF_6$  (см. схему 1).

Следует отметить, что замещение ксилола протекает уже при комнатной температуре, и облучение светом при этом не требуется.

Строение комплекса **31** было подтверждено рентгеноструктурным анализом (рис. 5). В отличие от **11–13** циклобутандиеновый лиганд в данном координирован в заметной степени несимметрично: расстояния между Rh и C варьируются в широком интервале 2.124–2.223 Å. Вероятно, это искажение возникает из-за сильного транс-эффекта фосфиновых лигандов.

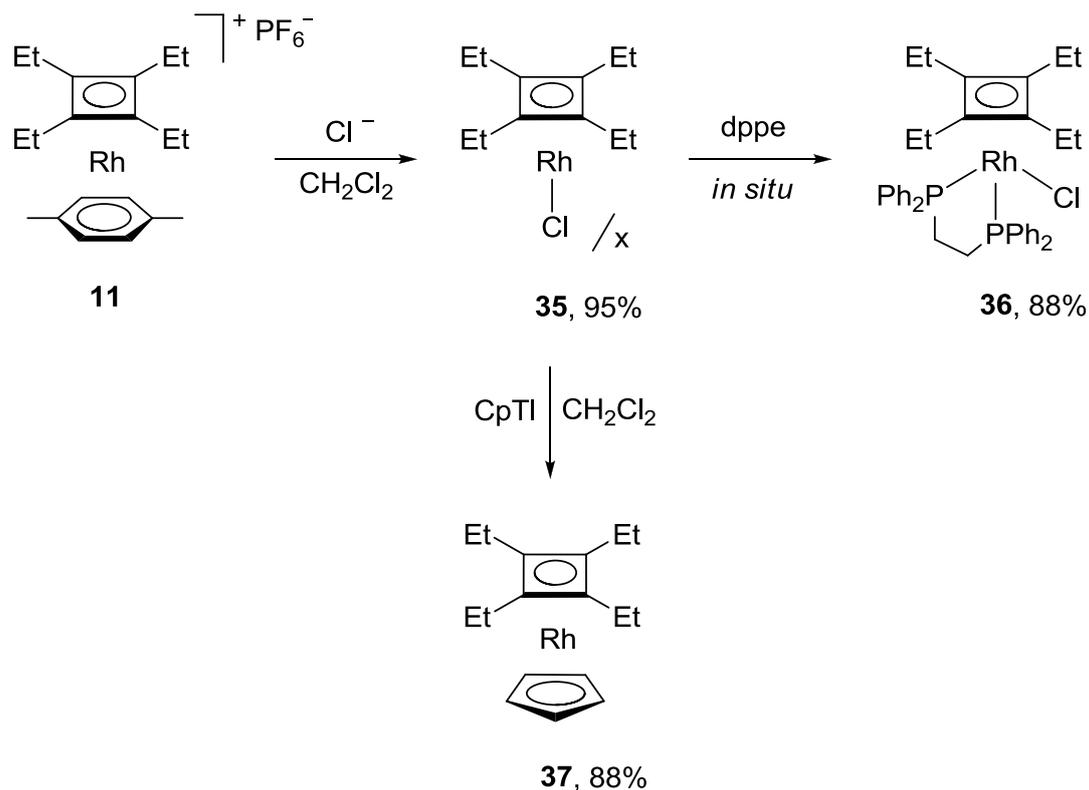


**Рисунок 5.** Кристаллическая структура комплекса  $[(C_4Et_4)Rh(PTA)_3]PF_6$  (**31**). Противоион и атомы водорода не показаны для упрощения восприятия. Избранные длины связей (Å): Rh1–C9 2.160(6), Rh1–C10 2.223(6), Rh1–C11 2.199(6), Rh1–C12 2.124(7), Rh $\cdots$ C<sub>4</sub>(plane) 1.914, Rh1–P1 2.331(2), Rh1–P2 2.319(2), Rh1–P3 2.325(2).

Замещение ксилола в  $[(C_4Et_4)Rh(\text{ксилол})]PF_6$  (**11**) дает возможность получить полусэндвичевые комплексы с монооксидом углерода, ацетонитрилом и хлорид-ионом (схема 12). Примечательно, что реакция с CO протекает уже при давлении 1 атм и приводит к продукту **33** с выходом 84%. Ацетонитрил обладает более слабой координирующей способностью по сравнению с CO, поэтому при реакции исходного ксилольного комплекса **11** с MeCN образуется равновесная смесь исходного **11** и  $[(C_4Et_4)Rh(MeCN)_3]PF_6$  (**34**) в соотношении 1:1. Многократная экстракция выделяющегося ксилола петролейным эфиром позволяет сместить это равновесие и получить комплекс

**34** в чистом виде с выходом 81%. Интересно отметить, что катион  $[(C_4Et_4)Rh]^+$  координируется с тремя лигандами, давая 18-электронные комплексы  $[(C_4Et_4)RhL_3]^+$ , в то время как родственный ему катион  $[(cod)Rh]^+$  образует 16-электронные плоско-квадратные аддукты  $[(cod)RhL_2]^+$ .

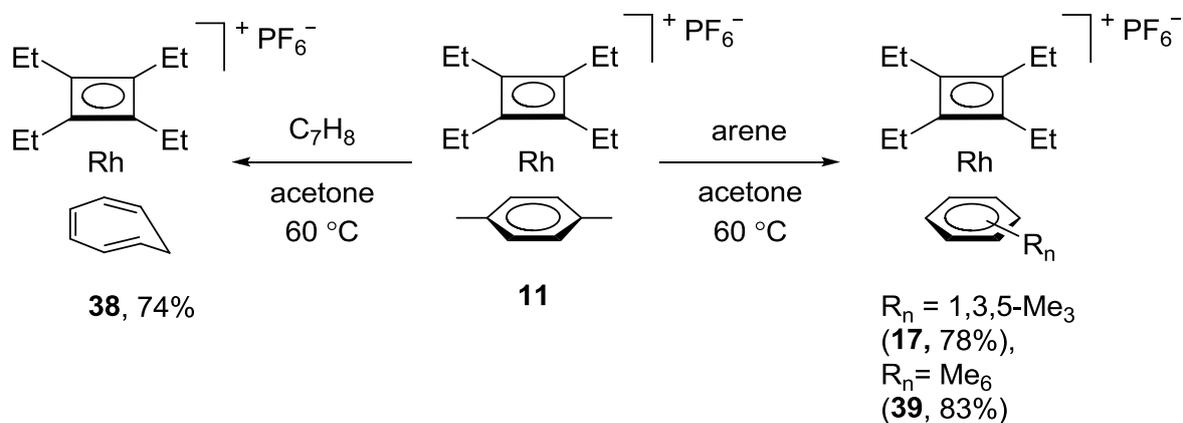
Реакция **11** с триэтилбензиламмоний хлоридом, выступающим в роли источника  $Cl^-$ , дает чувствительный к воздуху хлоридный комплекс  $[(C_4Et_4)RhCl]_x$  (**35**). Степень агрегации (число  $x$ ) в этом комплексе неизвестна, однако исходя из литературных аналогий, реакционной способности и растворимости данного соединения, можно предположить, что оно имеет димерное строение ( $x = 2$ ). Хлоридный комплекс можно использовать для синтеза других циклобутадиеновых производных родия (схема 13). Так, его взаимодействие с 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном приводит к смешанному полусэндвичевому продукту  $(C_4Et_4)Rh(dppe)Cl$  (**36**), а реакция с циклопентадиенидом таллия при комнатной температуре дает нейтральный сэндвичевый комплекс  $(C_4Et_4)RhCp$  (**37**). Стоит отметить, что прямая реакция ксилольного комплекса **11** с  $CpTi$  протекает медленно даже при кипячении в ацетонитриле.



**Схема 13**

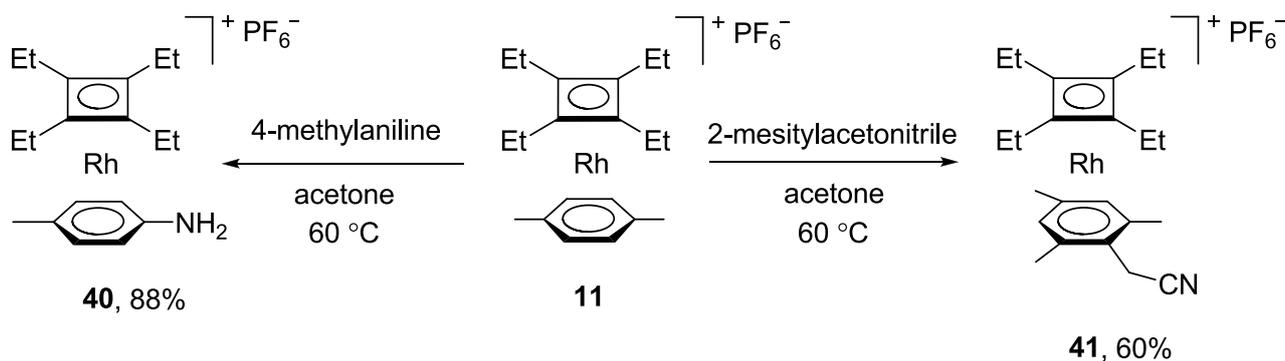
Исходный комплекс **11** способен обменивать ксилол и на 6-электронные лиганды (схема 14). Например, нагревание  $[(C_4Et_4)Rh(\text{ксилол})]PF_6$  с циклогептатриеном в ацетоне дает комплекс  $[(C_4Et_4)Rh(C_7H_8)]PF_6$  (**38**) с 71% выходом. Как и ожидалось, более донорные

алкилзамещенные арены, такие как мезитилен или гексаметилбензол, вступают при нагревании в реакцию замещения ксилола с образованием соответствующих сэндвичевых продуктов **17** и **39**. И наоборот, нагревание **11** с электронодефицитными аренами (хлорбензол, бензойная кислота) не приводит к вытеснению ксилола, что связано с меньшей термодинамической стабильностью таких комплексов.



**Схема 14**

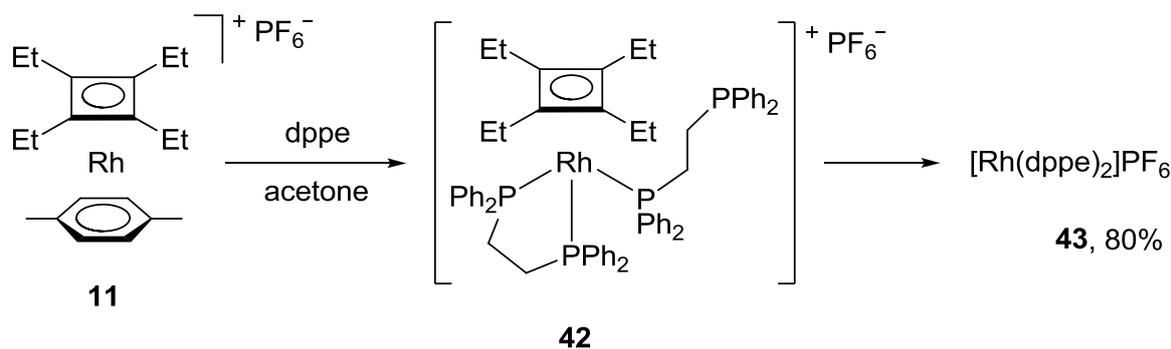
Обмен лигандов в  $[(C_4Et_4)Rh(ксилол)]PF_6$  позволяет синтезировать сэндвичевые комплексы, недоступные по прямой реакции  $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$  с  $AgPF_6$ , гексином-3 и соответствующим ареном. Кроме упомянутого выше гексаметилбензольного производного **39** таким способом были получены комплексы **40** и **41** с функционализированными аренами 4-метиламином и 2-мезитилацетонитрилом (схема 15). С другой стороны, аналогичные реакции не протекают в случае менее донорных аренов, таких как 1,4-диметоксибензол, этиловый эфир N-ацетилфенилаланина или тиофен.



**Схема 15**

Циклобутadiеновый лиганд в  $[(C_4Et_4)Rh(ксилол)]PF_6$  (**11**) не вытесняется даже избытком монодентатных лигандов, в том числе трифенилфосфином. Однако мы обнаружили, что взаимодействие **11** с 1,2-бис-

(дифенилфосфино)этаном уже при комнатной температуре неожиданно приводит к замещению как ксилольного, так и циклобутадиенового лиганда с образованием комплекса  $[\text{Rh}(\text{dppe})_2]\text{PF}_6$  с выходом 80% (схема 16). Предположительно, в ходе первоначального замещения пара-ксилола в **11** формируется интермедиат  $[(\text{C}_4\text{Et}_4)\text{Rh}(\text{dppe})(\kappa^1\text{-P-dppe})]\text{PF}_6$  (**42**), в котором дальнейшее замещение циклобутадиенового лиганда облегчается за счет внутримолекулярной атаки некоординированного атома фосфора. Выделяющийся циклобутадиен, вероятно, полимеризуется с образованием нерастворимого продукта, поскольку в ЯМР спектре реакционной смеси отсутствуют сигналы этильных групп.



**Схема 16**

Циклобутадиеновые комплексы родия устойчивы к действию кислорода воздуха и влаги. Исходный сэндвичевый 18-электронный комплекс  $[(\text{C}_4\text{Et}_4)\text{Rh}(\text{ксилол})]\text{PF}_6$  (**11**) устойчив даже к действию 50% водной серной кислоты. Исключение составляют  $[(\text{C}_4\text{Et}_4)\text{Rh}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$  (**34**) и  $[(\text{C}_4\text{Et}_4)\text{RhCl}]_x$  (**35**), которые относительно быстро разлагаются на воздухе. В целом, анализ реакционной способности циклобутадиеновых комплексов родия позволяет сделать вывод, что циклобутадиен достаточно прочно координируется с родием и может выступать эффективным защитным лигандом.

Все описанные в этой главе соединения получены впервые. Они были охарактеризованы при помощи  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии, элементного анализа и рентгеноструктурного анализа (для комплексов **11**, **12**, **13**, **18** и **31**).

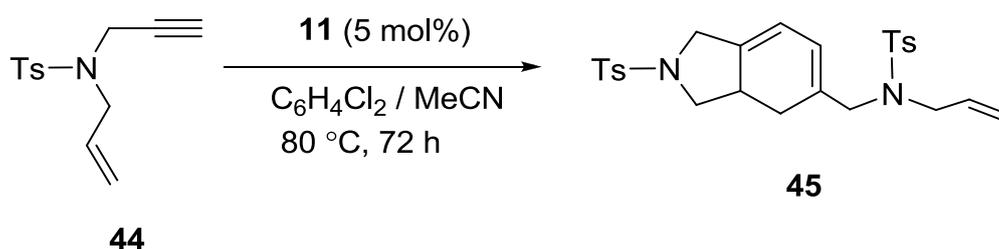
Таким образом, мы разработали первый общий метод синтеза циклобутадиеновых комплексов, основанный на замещении аренового лиганда в легкодоступных катионах  $[(\text{C}_4\text{R}_4)\text{Rh}(\text{арен})]^+$ .

#### 4. Катализ циклобутадиеновыми комплексами родия

В литературе отсутствуют примеры использования циклобутадиеновых комплексов родия в катализе, что связано с их труднодоступностью и инертной

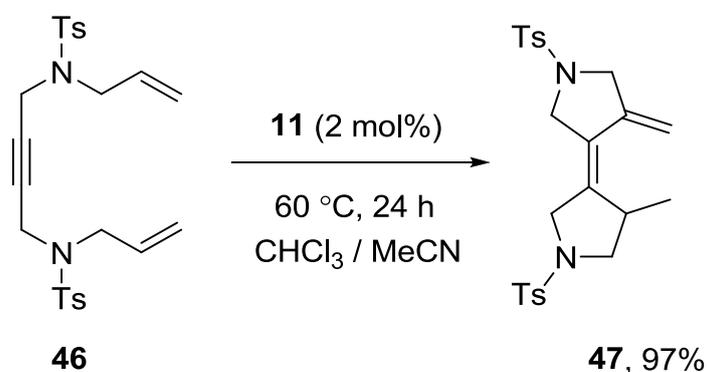
структурой. Разработанный нами метод синтеза циклобутадиеновых комплексов родия с лабильными лигандами позволил изучить их каталитическую активность.

Было обнаружено, что ксилольный комплекс **11** в присутствии ацетонитрила медленно катализирует димеризацию аллил-пропаргил-тозиламида **44** с образованием замещенного циклогексадиена **45** в виде смеси региоизомеров (схема 17). Полная конверсия достигается лишь за трое суток в жестких условиях (80 °C) и при достаточно высокой загрузке катализатора (5 мол.%). При этом нагревание *N,N*-диаллил-тозиламида или *N,N*-дипропаргил-тозиламида не приводит к каким-либо каталитическим превращениям.



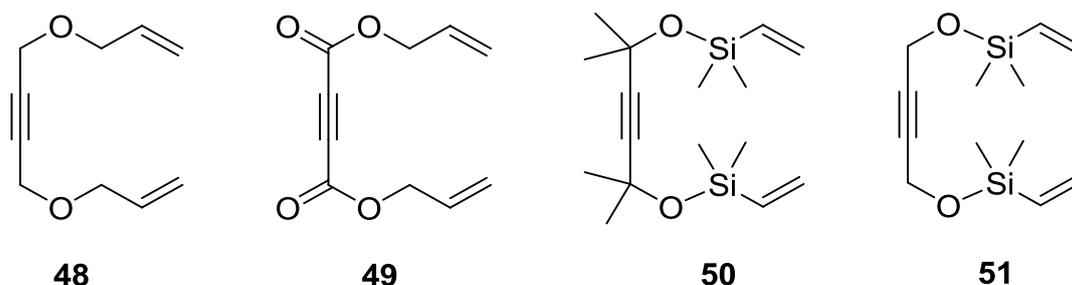
**Схема 17**

Поскольку межмолекулярная реакция циклизации **44** протекает медленно, мы протестировали диенины, которые могли бы вступать в каталитические превращения такого типа внутримолекулярно. Было обнаружено, что 1,4-ди(*N*-аллилтозиламидо)-2-бутин (**46**) при нагревании в хлороформе в присутствии комплекса **11** превращается в необычный бициклический диен **47** с выходом 97% (схема 18). Следует отметить, что хотя каталитические превращения енинов широко изучались (J.-P. Genet et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4268), этот тип циклизации ранее не был описан. Нагревание **46** с классическим диеновым катализатором [(cod)RhCl]<sub>2</sub> (2 мол.%) в аналогичных условиях приводит к продукту **47** с выходом 35%.



**Схема 18**

Также мы протестировали ряд других диенинов в этой реакции (рис. 6). В случае диенина **48** продукт циклизации образуется с выходом лишь 15%. С субстратами **49** и **50** реакция не идет даже при использовании 5 моль-% катализатора, в то время как субстрат **51** дает смесь продуктов. В целом, данная система достаточно сложна для изучения, поскольку требует отдельного подбора оптимальных условий для каждого субстрата, причем выходы сильно варьируются в зависимости от природы реагента.



**Рисунок 6**

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Предложен новый метод синтеза полусэндвичевых комплексов рутения  $[\text{Cp}^*\text{RuL}_3]\text{PF}_6$  реакцией замещения нафталинового лиганда в комплексе  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{PF}_6$  в фотохимических условиях. Установлено, что из-за стерического эффекта вытеснение нафталина протекает труднее, чем в незамещенном аналоге  $[\text{CpRu}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{PF}_6$ .
2. Разработан первый общий метод синтеза циклобутадиеновых комплексов родия  $[(\text{C}_4\text{R}_4)\text{Rh}(\text{арен})]\text{PF}_6$  по реакции  $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$  с алкинами  $\text{C}_2\text{R}_2$  и аренами в присутствии соли серебра  $\text{AgPF}_6$ . Показано, что циклобутадиеновый лиганд образуется исключительно из интернальных алкинов.
3. Обнаружено, что ксилольный лиганд в комплексе  $[(\text{C}_4\text{Et}_4)\text{Rh}(\text{ксилол})]\text{PF}_6$  гладко замещается на различные двухэлектронные лиганды и электронодонорные арены. На основе этой реакции создан метод синтеза недоступных ранее полусэндвичевых циклобутадиеновых комплексов родия.
4. На примере циклизации диенинов впервые продемонстрирована каталитическая активность циклобутадиеновых комплексов родия. Показано, что результат циклизации сильно зависит от структуры субстрата.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. D.S. Perekalin, N.V. Shvydkiy, Y.V. Nelyubina, A.R. Kudinov. Synthesis of half-sandwich ruthenium complexes  $[\text{Cp}^*\text{RuL}_3]^+$  via naphthalene replacement in  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]^+$ . *Mendeleev Commun.*, **2015**, 25, 29–31.
2. D.S. Perekalin, N.V. Shvydkiy, Y.V. Nelyubina, A.R. Kudinov. General Route to cyclobutadiene rhodium complexes. *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 16344–16348.
3. N.V. Shvydkiy, E.A. Trifonova, A.M. Shved, Y.V. Nelyubina, D. Chusov, D.S. Perekalin, A.R. Kudinov. Cyclobutadiene arene complexes of rhodium and iridium. *Organometallics*, **2016**, 35, 3025–3031.
4. Н.В. Швыдкий, Д.С. Перекалин, А.Р. Кудинов. Замещение нафталина в комплексе рутения  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]^+$ . *Химия элементоорганических соединений и полимеров 2014*, **2014**, Москва, Сентябрь 8-10. Тезисы конференции, с. 282.
5. N.V. Shvydkiy, D.S. Perekalin, A.R. Kudinov. Synthesis of cyclobutadiene rhodium complexes. *International conference organometallic and coordination chemistry: Achievements and challenges*, **2015**, N. Novgorod, September 18-23. *Book of abstracts*, p. 110.
6. Д.С. Перекалин, Н.В. Швыдкий, А.Р. Кудинов. Химия циклобутадиеновых комплексов родия. *Кластер конференций Оргхим-2016*, **2016**, Санкт-Петербург, 27 июня – 1 июля. Тезисы конференции, с. 799.