

Новый тип карбеновых комплексов рутения с *N*-хелатирующим лигандом

Н. М. Щеглова,^{а*} В. Д. Колесник,^а Р. В. Аширов,^а Е. А. Краснокутская^б

^аООО «НИОСТ»,

Российская Федерация, 634067 Томск, ул. Кузовлевский тракт, 2, стр. 270.

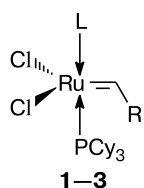
E-mail: Sheglova2006@rambler.ru

^бНациональный исследовательский Томский политехнический университет,
Российская Федерация, 634050 Томск, просп. Ленина, 30

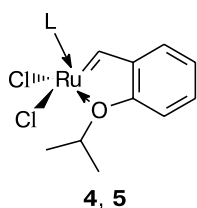
Синтезированы новые карбеновые комплексы рутения, содержащие шестичленный *N*-хелатирующий фрагмент. Показана каталитическая активность комплексов в реакциях метатезиса олефинов.

Ключевые слова: метатезис, карбеновые комплексы, рутений, катализатор, *орто*-замещенные стиролы.

Карбеновые комплексы рутения **1–3** (катализаторы Граббса) хорошо зарекомендовали себя как катализаторы метатезиса олефинов^{1–3}. Затем^{4,5} были предложены модифицированные комплексы **4** и **5** (комплексы Ховейда), обладающие повышенной стабильностью^{4,5}.



- 1: L = PCy₃, R = Ph
 2: L = PCy₃, R = Prⁱ
 3: L = MesN(CH₂)₂NMes;
 R = Ph
 Cy — циклогексил



- 4: L = PCy₃
 5: L = MesN(CH₂)₂NMes

Комплексы подобного типа обладают высокой активностью в реакциях метатезиса уже при комнатной температуре, что иногда не позволяет контролировать начало процесса метатезиса.

Каталитические свойства комплексов типа Ховейда зависят⁶ от структуры *О*-хелатирующего фрагмента. Так, например, присутствие стерически затрудненных заместителей при атоме кислорода увеличивает каталитическую активность комплекса в реакциях метатезиса. Подобный эффект наблюдается и в случае электронодефицитного заместителя как при атоме кислорода, так и в фенилиденном лиганде.

Таким образом, с помощью изменения дизайна хелатирующего лиганда можно получить комплексы, каталитическую активность которых при различных температурах удастся регулировать.

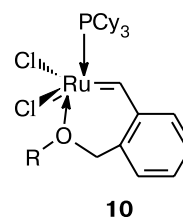
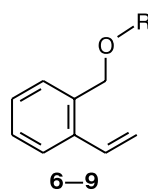
Цель данной работы — синтез карбеновых комплексов рутения нового типа с шестичленными

N- и *О*-хелатными фрагментами с различными заместителями при гетероатоме и исследование их активности.

Обсуждение полученных результатов

Синтез карбеновых комплексов рутения. Для получения комплексов нового типа использовали классический подход, заключающийся во взаимодействии фосфинового комплекса рутения **2** с *орто*-замещенными стиrolами⁴.

При лигандном обмене комплекса **2** с *о*-винилбензилзамещенными эфирами⁷ **6–9** не удалось выделить ожидаемый комплекс, несмотря на то что образование некоего продукта было зафиксировано методом ТСХ. Возможно, стабильность ожидаемого комплекса **10** понижена за счет высокой кислотности метиленовых водородов в бензилиденном положении у атома кислорода. Подвижность протонов такого типа может способствовать их взаимодействию с рутением, что приводит к разрушению комплекса⁸.



R = Et (**6**), Prⁱ (**7**), Ph (**8**), Bu^tPh (**9**)

В то же время взаимодействие фосфинового комплекса **2** с *орто*-замещенными азотсодержащими стиrolами⁷ *о*-(NR₂CH₂)C₆H₄CH=CH₂ (**11–15**) привело к образованию шестичленных *N*-хелатных комплексов [RuCl₂(=CHC₆H₄-*о*-CH₂NR₂)(PCy₃)] (**16–19**) (табл. 1). Полученные комплексы легко выделены осаждением гексаном.

Таблица 1. Результаты синтеза *N*-хелатных комплексов рутения взаимодействием комплекса **2** с *ortho*-замещенными стирилами **11**–**15***

Стирол	Ком-плекс	NR ₂	Выход (%)	
			препара-тивный	в присутствии CuCl
11	16	NMe ₂	81.8	57.8
12	17	N(CH ₂) ₅	56.8	76.8
13	18	N(CH ₂ CH ₂) ₂ O	26.5	56.3
14	19	NMePh	1.7	94.2
15	20	NCy ₂	Реакция не наблюдается	Реакция не наблюдается

* Продолжительность реакции 3 ч, температура 85 °С, растворитель — толуол, мольное соотношение [2] : [стирол] = 1 : 2.

Скорость реакции, выход, а также стабильность образующихся комплексов в значительной степени определяются способностью атома азота стирильного реагента предоставлять свою неподеленную электронную пару для образования связи с рутением. Так, в случае стирила **14**, где электронная пара атома азота делокализована на бензольном кольце, выход соответствующего комплекса понижен. Инертность стирила **15** может быть объяснена присутствием объемных заместителей при атоме азота.

Известно⁹, что лигандный обмен в фосфиновых комплексах рутения значительно ускоряется в присутствии солей одновалентной меди. Мы показали, что использование хлорида меди(I) позволяет увеличить выход комплексов **17**–**19** (см. табл. 1). При синтезе комплекса **16** присутствие меди привело к уменьшению выхода.

Структура синтезированных комплексов **16**–**19** подтверждена методами спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C.

О протекании реакции свидетельствует исчезновение в спектрах ЯМР ¹H сигналов олефиновых протонов, появление сигнала алкилиденового протона в области δ 19.1–19.4 м.д. и наличие сигналов ароматических протонов в области δ 7.0–7.7 м.д.

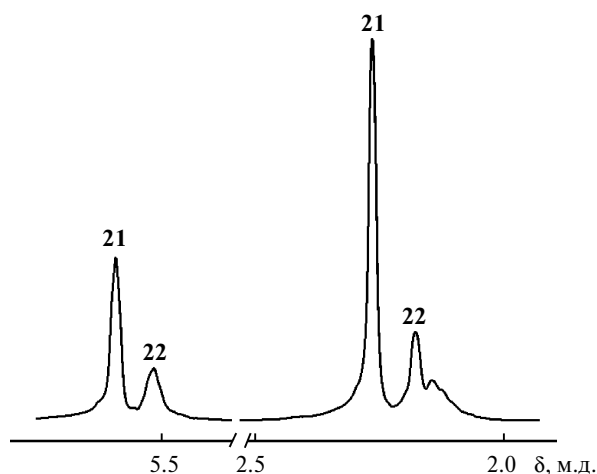
Элементный состав полученных комплексов определяли методом MALDI-TOF. Наиболее интенсивные пики в спектрах соответствуют массам ионов исследуемых комплексов. В масс-спектрах всех синтезированных комплексов наблюдаются пики фрагментов, образованных при отрыве одного либо двух атомов хлора.

Испытание каталитической активности. Каталитическая активность новых комплексов **16**–**19** исследована в метатезисной полимеризации с открытием цикла (ROMP). В качестве субстрата использовали 1,5-циклооктадиен (**21**). Каталитическую активность комплексов **16**–**19** сравнивали с каталитической активностью хорошо известного комплекса **2**. За протеканием реакции следили методом ЯМР ¹H. В процессе метатезисной полимеризации циклооктадиеновый цикл раскрывается с образованием ненасыщенного

линейного полимера (**22**). Сигналы метиленовых и олефиновых атомов водорода в мономере **21** находятся при δ 2.2 и 5.5 м.д. соответственно, тогда как в полимере **22** они смещены к δ 2.1 и 5.4 м.д., что позволяет с помощью измерения интегральных интенсивностей сигналов контролировать полимеризацию (рис. 1). Результаты испытания катализаторов в данной реакции представлены в таблице 2.

Как следует из приведенных результатов, новые комплексы, в отличие от комплекса Граббса, проявляют очень низкую активность в реакции метатезисной полимеризации и их нельзя использовать в качестве катализаторов в данном типе реакции.

Известно, что катализаторы, проявляющие слабую активность в одном типе реакции, могут оказаться более активными в метатезисе другого типа. Комплексы **16**–**19** испытывали в реакции метатезиса

**Рис 1.** Фрагменты спектров ЯМР ¹H реакционной массы ROMP **21** при конверсии 34% (раствор в C₆D₆, начальная концентрация мономера 10%, в присутствии 0.5 мол.% комплекса **19**).**Таблица 2.** Зависимость конверсии субстрата **21** от продолжительности реакции ROMP (τ) в присутствии комплексов **2** и **16**–**19***

τ/мин	Конверсия 21 (%)				
	2	16	17	18	19
2.0	0	0	0	0	0
4.0	31	0	0	0	0
7.0	58	0	0	0	0
8.5	67	0	1	0	0
10.0	71	0	1	0	0
13.0	76	0	1	0	5
28.0	90	0	1	0	8
40.0	96	0	1	0	12
41.0	96	0	1	1	13
88.5	97	0	1	1	25
125.0	98	0	1	2	34

* Температура реакции 65 °С, растворитель — C₆D₆, концентрация 10%, мольное соотношение [комплекс] : [**21**] = 0.005 : 1).

с закрытием цикла (RCM). Удобство применения данной реакции связано с легкостью контроля и высокой воспроизводимостью результатов¹⁰. В качестве субстрата выбрали диэтилдиаллилмалонат (**23**). Активность новых комплексов сравнивали также с активностью катализатора **2**. Реакцию контролировали методом газовой хроматографии.

Как видно из рисунка 2, комплекс **2** проявил высокую активность в первые минуты реакции, но степень превращения составила всего 42%, что связано с малой стабильностью комплекса. Каталитическая активность новых комплексов **17–19** в сравнении с **2** несколько понижена, однако благодаря высокой стабильности комплексов реакция протекает до достижения почти количественного превращения (табл. 3). Самым активным в ряду испытуемых катализаторов оказался комплекс **19**, в присутствии которого скорость реакции близка к таковой в присутствии комплекса **2**, но в отличие от комплекса **2** активность **19** сохраняется до конца реакции. Активность комплексов зависит от структуры аминоксодержащего фрагмента. Вероятнее всего, к увеличению активности комплекса приводит усиление акцепторных свойств заместителя у гетероатома.

Таким образом, впервые синтезированы новые карбеновые комплексы рутения с шестичленными N-хелатирующими лигандами. Обнаружена их ката-

литическая активность в реакции метатезиса с закрытием цикла. Преимуществом синтезированных катализаторов перед катализаторами Граббса второго поколения является их стабильная во времени активность, позволяющая достигать высоких степеней превращения.

Экспериментальная часть

Использовали коммерческие реагенты («Sigma—Aldrich Co.»). Растворители готовили в соответствии со стандартными процедурами¹¹. Комплекс **2** синтезировали по известной методике², *орто*-замещенные стиролы — по ранее описанным методикам⁷. Синтез комплексов проводили в перчаточном боксе «MBraun» в атмосфере аргона. Для очистки использовали силикагель для хроматографии (40–60 мкм), элюент — толуол—дихлорметан (5 : 1). Спектры ЯМР ¹³C и ¹H регистрировали при 25 °С на спектрометре «Bruker AVANCE III 400» с рабочими частотами 400.1 (¹H) и 100.6 МГц (¹³C), масс-спектры MALDI-TOF — на приборе «Agilent 1200-6210». В качестве матрицы применяли 2,4-дигидроксibenзойную кислоту, α-циано-4-гидроксикоричную кислоту либо 1,8,9-тригидроксиантрацен. При испытании комплексов в RCM использовали газовый хроматограф «Agilent 7890A» с пламенно-ионизационным детектором (колонка HP-1 длиной 30 м).

Синтез рутениевых комплексов (общая методика). В 15 мл сухого толуола растворяли 0.50 г (0.62 ммоль) комплекса **2**, добавляли 1.20 ммоль соответствующего *орто*-замещенного стирола и реакцию массу перемешивали 3 ч при 85 °С, после чего смесь охлаждали, растворитель удаляли в вакууме. Осадок суспендировали в 20 мл гексана, фильтровали, промывали на фильтре 20 мл гексана, затем метанолом (3×20 мл). Порошок зеленого цвета сушили в вакууме при 45 °С.

При проведении синтеза в аналогичных условиях в присутствии 0.50 ммоль хлорида меди(II) реакцию массу после охлаждения пропускали через слой силикагеля, растворитель удаляли в вакууме, остаток суспендировали в 20 мл гептана, осадок зеленого цвета фильтровали и сушили в вакууме при 45 °С.

(Трициклогексилфосфин)дихлоро[2-(*N,N*-диметиламинометил)фенилметил]рутений (16**).** Выход 0.30 г (81.80%). При проведении синтеза в присутствии хлорида меди(II) выход 0.21 г (57.80%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 1.15–1.25 (м, 9 H, PCy₃); 1.58 (с, 2 H, ArCH₂N); 1.62–1.80 (м, 15 H, PCy₃); 1.98–2.05 (м, 6 H, PCy₃); 2.1–2.5 (м, 9 H, Me, PCy₃); 7.10 (д, 1 H, H аром., J = 7.6); 7.31 (т, 1 H, H аром., J = 7.6); 7.55 (м, 2 H, H аром.); 19.18 (д, 1 H, RuCH, J = 9.2). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 26.4, 27.9–28.0 (д), 30.2, 34.8–35.0 (д), 48.4 (уш.с), 66.2, 126.4, 128.6, 129.3, 131.4, 133.8, 147.6. Найдено: *m/z* 599.17920. C₂₈H₄₆Cl₂NPRu. Вычислено: *M* = 599.18208. Найдено: *m/z* 564.21265. C₂₈H₄₆Cl₂NPRu – Cl. Вычислено: *M* = 564.21469. Найдено: *m/z* 528.24139. C₂₈H₄₆Cl₂NPRu – 2 Cl. Вычислено: *M* = 528.24193.

(Трициклогексилфосфин)дихлоро[2-(*N*-пиперидилметил)фенилметил]рутений (17**).** Выход 0.23 г (56.80%). При проведении синтеза в присутствии хлорида меди(II) выход 0.19 г (76.80%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 1.15–0.40 (м, 14 H); 1.65–1.90 (м, 18 H); 1.96–2.10 (м, 6 H); 2.20–2.35 (м, 5 H); 2.90–3.30 (с, 2 H, ArCH₂N); 7.10–7.22 (м, 1 H, H аром.); 7.30–7.40 (т, 1 H, H аром., J = 7.2 Гц); 7.55–7.61 (м, 2 H, H аром.); 19.21 (д, 1 H, Ru=CH, J = 9.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 26.4, 27.9–28.0 (д), 30.3, 34.9–35.1 (д), 125.3,

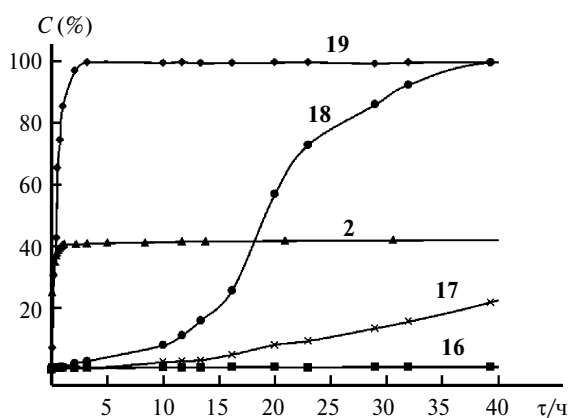


Рис. 2. Зависимость конверсии (C) субстрата **23** от продолжительности RCM в присутствии комплексов **2** и **16–19**.

Таблица 3. Конверсия субстрата **23** в реакции RCM в присутствии комплексов **2** и **16–19***

Комплекс	τ/мин	Конверсия 23 (%)
2	1	42.1
16	140	0.9
17	130	97.9
18	36	99.4
19	3	99.5

* Температура реакции 25 °С, растворитель — хлористый метилен (0.1 моль·л⁻¹), мольное соотношение [комплекс] : [23] = 0.005 : 1.

126.2, 128.2, 128.6, 129.0, 129.3, 131.8, 133.9. Найдено: m/z 598.23733. $C_{31}H_{50}Cl_2NPRu - Cl$. Вычислено: $M = 598.24400$. Найдено: m/z 563.22984. $C_{31}H_{50}Cl_2NPRu - 2 Cl$. Вычислено: $M = 563.27514$. Найдено: m/z 751.28622. $C_{31}H_{50}Cl_2NPRu - 2 Cl + C_{10}H_7O_3N$. Вычислено: $M = 751.30991$.

(Трициклогексилфосфин)дихлоро[2-(*N*-морфолинометил)-фенилметил]рутеный (18). Выход 0.11 г (26.50%). При проведении синтеза в присутствии хлорида меди(I) выход 0.23 г (56.30%). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., $J/Гц$): 1.10–1.40 (м, 12 H, PCu_3); 1.60–1.90 (м, 12 H, PCu_3); 1.95–2.10 (м, 6 H, PCu_3); 2.20–2.40 (м, 3 H, PCu_3); 3.50–3.70 (м, 6 H, $N(CH_2)_2(CH_2)_2O$); 3.85–4.05 (м, 2 H, $N(CH_2)_2(CH_2)_2O$); 4.74 (с, 2 H, $ArCH_2N$); 7.10–7.20 (м, 1 H, H аром., $J = 7.2$); 7.30–7.40 (т, 1 H, H аром., $J = 7.2$); 7.55–7.60 (м, 2 H, H аром.); 19.20 (д, 1 H, $Ru=CH$, $J = 9.2$). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , м.д.): 26.3, 27.8–27.9 (д), 30.2, 34.9–35.1 (д), 55.2, 60.4, 125.5, 128.6, 129.7, 131.9, 132.6, 147.9. Найдено: m/z 600.21976. $C_{30}H_{48}Cl_2NOPRu - Cl$. Вычислено: $M = 600.22326$. Найдено: m/z 565.20829. $C_{30}H_{48}Cl_2NOPRu - 2 Cl$. Вычислено: $M = 565.25441$.

(Трициклогексилфосфин)дихлоро[2-(*N*-метил-*N*-фениламинометил)фенилметил]рутеный (19). Выход 7.00 мг (1.70%). При проведении синтеза в присутствии хлорида меди(I) выход 0.39 г (94.20%). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., $J/Гц$): 1.10–1.30 (м, 12 H, PCu_3); 1.55–1.80 (м, 12 H, PCu_3); 1.85–2.00 (м, 6 H, PCu_3); 2.18–2.30 (м, 3 H, PCu_3); 2.56 (с, 3 H, NMe); 3.70–3.80 (д.д., 1 H, $ArCH_2N$, $J = 12$, $J = 4$); 5.70–5.80 (д, 1 H, $ArCH_2N$, $J = 12$); 7.18 (м, 1 H, Ar); 7.29 (д, 1 H, CH аром., $J = 8$); 7.40 (м, 3 H, CH аром.); 7.64 (м, 2 H, CH аром.); 7.73 (м, 2 H, CH аром., $J = 8$); 19.39 (д, 1 H, $Ru=CH$, $J = 8$). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 26.4, 26.5, 27.7–27.9 (т), 29.9–30.1 (д), 34.2–34.4 (д), 48.6, 61.8, 120.6, 125.3, 125.8, 128.2, 128.6, 128.9, 129.0, 130.0, 132.5, 133.0, 137.8, 148.4, 151.2. Найдено: m/z 626.21965. $C_{33}H_{48}Cl_2NPRu - Cl$. Вычислено: $M = 626.22509$. Найдено: m/z 591.25643. $C_{33}H_{48}Cl_2NPRu - 2 Cl$. Вычислено: $M = 591.25624$. Найдено: m/z 744.27502. $C_{33}H_{48}Cl_2NPRu - 2 Cl + C_7H_5O_4$. Вычислено: $M = 744.26664$.

Испытание каталитической активности. ROMP 21. В ампулу для ЯМР-исследований поместили 0.40 мл 0.004 *M*

раствора испытуемого комплекса в дейтеробензоле и 0.04 мл соединения **21**. Спектры ЯМР 1H регистрировали с периодичностью 1–2 мин до прекращения протекания реакции.

RCM 23. В атмосфере азота в виалу объемом 2 мл помещали 0.75 мкмоль испытуемого комплекса **2** или **16–19**, добавляли 1.50 мл 0.1 *M* раствора соединения **23** в хлористом метиле. Смесь выдерживали при $\sim 20^\circ C$, состав смеси определяли с интервалом 7 мин методом ГХ.

Список литературы

1. P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1995, **34**, 2039–2041.
2. T. E. Wilhelm, T. R. Belderrain, S. N. Brown, R. H. Grubbs, *Organometallics*, 1997, **16**, 3867–3869.
3. M. Scholl, S. Ding, C. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.*, 1999, **1**, 953–956.
4. J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus, Jr., A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 791–799.
5. M. Zaja, S. J. Connon, A. M. Dunne, M. Rivard, N. Buschmann, J. Jiricek, S. Blechert, *Tetrahedron*, 2003, **59**, 6545–6558.
6. M. Barbasiewicz, M. Bieniek, A. Michrowska, A. Szadkowska, A. Makal, K. Wozniak, K. Grela, *Adv. Synth. Catal.*, 2007, **349**, 193–203.
7. Н. М. Щеглова, В. Д. Колесник, Р. В. Аширов, *Журн. орган. химии*, 2013, **49**, 1344–1349 [*Russ. J. Org. Chem. (Engl. Transl.)*, 2013, **49**, No. 9].
8. V. Dragutan, I. Dragutan, L. Delaude, A. Demonceaub, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 765–794.
9. E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 3887–3897.
10. T. Ritter, A. Hejl, A. G. Wenzel, T. W. Funk, R. H. Grubbs, *Organometallics*, 2006, **25**, 5740–5745.
11. W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 5th ed., MPG Books Ltd., Great Britain, 2003.

Поступила в редакцию 17 сентября 2013;
после доработки — 6 мая 2014