

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСА 1,1,3-(PPh₃)₃-1-Н-ИЗОНИДО-1,2,4-RuC₂B₈H₉ В РЕАКЦИЯХ ЦИКЛОПРОПАНИРОВАНИЯ АЛКЕНОВ

В. Е. Коноплев, М. В. Тачаев

ФГБОУ ВО Российский государственный аграрный университет - МСХА имени К.А. Тимирязева
Поступила в редакцию 18.05.2018 г.

Аннотация. Известно, что экзо-нидо- и клозо-рутенакарбораны на основе карборана нидо- $\{C_2B_9\}$ проявляют каталитическую активность в реакциях циклопропанирования различных олефинов. Эти результаты показывают, что дальнейшая модификация геометрии карборана и/или природы заместителей в каркасе с сохранением близкого окружения в координационной сфере металла может стать направлением эффективного поиска более активных и стереоселективных систем. В данной работе исследована каталитическая активность 11-вершинного диуглеродного рутенакарборана 1,1,3-(PPh₃)₃-1-Н-изонидо-1,2,4-RuC₂B₈H₉ (1) в реакциях циклопропанирования алкенов. В ходе исследования были подобраны новые условия получения 1 почти с количественным выходом, что является важным фактором при использовании катализаторов, содержащих металлы платиновой группы. При проведении реакции в гетерогенных условиях (метанол, K₂CO₃, хлорид триэтилбензилламмония (ТЕВАС)), которые иногда используют при синтезе некоторых металлоорганических соединений, выход комплекса 1 увеличивается с 86 до 99.5%, в то время, как в отсутствие межфазного переносчика ТЕВАС реакция не идет. Показано, что под действием этилового эфира диазоуксусной кислоты (2) олефины, активированные ароматическими или непредельными заместителями, либо содержащие гетероатом, циклопропанируются более эффективно, чем неактивированные алифатические терминальные или интернальные олефины/диолефины. Последние могут также циклопропанироваться, но выходы при этом более низкие, что обусловлено конкурирующей реакцией образования карбеновых димеров. Преимущество активированных олефинов выявлено в ходе специального эксперимента, в котором были взяты равные количества стирола и циклооктена: стирол циклопропанировался в 7-8 раз быстрее. Эксперимент по сравнительному циклопропанированию также проводили с эквимольными количествами стирола и 4-Х-стирола (X = OMe, Me и Cl) и ограниченным количеством 2. Выяснилось, что электронодонорные заместители увеличивают скорость реакции, в то время как электроноакцепторные – уменьшают. Регоспецифичность реакции исследовали на примере изопрена. Циклопропанирование при этом преимущественно (85%) протекает по более электронодонорной двойной связи, что подтверждает электрофильную природу рутений-карбенового интермедиата, хотя в условиях реакции такие интермедиаты не были зафиксированы.

Ключевые слова: катализатор, металлокарборан, алкен, циклопропанирование, комплекс рутения.

Трехчленные карбоциклы являются важной структурной единицей, найденной в различных биологически активных и природных продуктах [1-3]. Синтезу циклопропановых производных уделяется достаточно много внимания [4,5]. Циклопропанирование замещенных олефинов диазоэфирами в условиях катализа комплексами переходных металлов, таких как медь и родий, – реакция широко используемая в органическом синтезе [6,7]. Однако катализаторы на основе родия часто не дают хорошей стереоселективности и достаточно дорогие. Все это заставляет искать

альтернативные катализаторы [8,9]. В этом свете катализаторы на основе рутения выглядят более привлекательно, хотя в литературе имеется относительно немного данных об использовании рутениевых катализаторов в реакциях циклопропанирования, таких как гидридные и силильные комплексы рутения [10,11].

Известно, что экзо-нидо- и клозо-рутенакарбораны на основе карборана нидо- $\{C_2B_9\}$ проявляют каталитическую активность в реакциях циклопропанирования различных олефинов [12]. Поэтому целью данной работы явился эффективный поиск более активных и стереоселективных систем, который заключался в дальнейшей модифи-

кации каталитически активных комплексов путем изменения геометрии карборана и/или природы заместителей в каркасе с сохранением близкого окружения в координационной сфере металла.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре “Bruker AMX-400” (^1H 400.13 МГц; ^{31}P 161.98 МГц; ^{11}B 128.33 МГц; ^{13}C 100.51 МГц), используя, TMS в качестве внутреннего стандарта, а также 85% H_3PO_4 и $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ в качестве внешних стандартов соответственно. Газожидкостную хроматографию выполняли на хроматографе Shimadzu GC-2014 с пламенно-ионизационным детектором (капиллярная колонка DB35MS 25 м), газ-носитель – гелий. Исходный *нидо*-5,6-дикарбадекаборан (**3**) получали по методу [13], трис(трифенилфосфин) рутенийдихлорид (**4**) – по методу [14].

Получение 1,1,3-трис(трифенилфосфин)-1-гидридо-изонидо-1,2,4-рутенадикарбаундекаборана (**1**).

К перемешиваемому раствору **3** (0.013 г, 0.106 ммоль) в 10 мл бензола добавили 5 мл воды, K_2CO_3 (0.1 г, 0.72 моль), ТЕВАС (0.048 г, 0.21 ммоль) и комплекс **4** (0.1 г, 0.104 ммоль). Образующуюся смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 4 ч, при этом цвет смеси становился темно-красным. Верхнюю органическую фазу отделили, растворитель удалили в вакууме, а остаток хроматографировали на силикагеле (63-210 мкм). Темно-красную полосу элюировали CHCl_3 . После отгонки растворителя в вакууме получили чистый комплекс **1** в виде темно-красных кристаллов. Выход 104 мг, 99.5%. ЯМР ^1H (400.13 МГц, CD_2Cl_2): 7.89, 7.60, 7.42, 7.13, 7.02, 6.98-6.94, 6.88 уш. т.+уш. м., 45H (3xPh₃P); 2.96 уш. с., 1H ($\text{CH}_{\text{карб}}$), 1.26 уш. с., 1H ($\text{CH}_{\text{карб}}$), -3.45 октет, 1H (RuH). ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 МГц, CD_2Cl_2): 57.9 д., 1P, $^2J_{\text{AB}} = 22.9$ (Ru-P^a); 45.61 д., 1P, $^2J_{\text{AB}} = 22.9$ (Ru-P^b); 14.6 уш. кв., 1P, $^1J(\text{P},\text{B}) = 137$ (B-PPh₃). ЯМР ^{11}B (128.33 МГц, CD_2Cl_2): 35.2 д., 1B, $^1J(\text{P},\text{B}) = 137$; 6.1 д., 1B, $^1J(\text{B},\text{H}) = 143$; 0.0 д., 1B, $^1J(\text{B},\text{H}) \sim 154$; -5.4 д., 1B, $^1J(\text{B},\text{H}) = 129$; -18.3 уш. д., 1B, $^1J(\text{B},\text{H}) \sim 122$; -22.9 уш. д., 1B, $^1J(\text{B},\text{H}) = 167$; -27.5 д., 1B, $^1J(\text{B},\text{H}) = 143$; -41.8 д., 1B, $^1J(\text{B},\text{H}) = 129$. Для $\text{C}_{56}\text{H}_{55}\text{B}_8\text{P}_3\text{Ru}$ (1008.52) вычислено (%): C, 66.69; H, 5.50; B, 8.57; P, 9.21. Найдено (%): C, 66.56; H, 5.73; B, 8.58; P, 9.10.

Общая методика циклопропанирования

Смесь 20 ммоль олефина, 0.005 ммоль (**5** мг) **1**, 1 ммоль (114 мг, 105 мкл) **2** в атмосфере N_2 или на воздухе разбавляли 1 мл олефина в течение 4 ч

при температуре 60 °C или 100 °C (см. табл. 1), за исключением реакции с гексеном-1 (50 °C, время реакции 6 ч). Выходы рассчитаны на **2** и определены с помощью ГЖХ-анализа посредством сравнения со стандартными образцами.

Таблица 1
Циклопропанирование олефинов в присутствии катализатора **1**¹

Олефин	Выход, % ² (доля <i>цис</i> - или <i>эндо</i> -изомера, %)	
	60 °C	100 °C
Стирол ³	53 (47)	81 (51)
Стирол (воздух) ⁴	48 (50)	86 (48)
4-Метилстирол	56 (49)	84 (48)
4- <i>трет</i> -Бутилстирол	50 (51)	79 (52)
4-Метоксистирола	55 (63)	78 (67)
4-Хлорстирол	47 (54)	83 (56)
α -Метилстирол	53 (66)	86 (64)
<i>n</i> -Бутилвиниловый эфир	42 (47)	73 (49)
2,5-Диметилгексадиен-2,4	45 (55)	76 (52)
Гексен-1 (N_2 или воздух)	–	–
Октен-1	–	18 (58)
Децен-1	–	20 (57)
Циклогексен	–	21 (43) ⁵
Циклооктен	< 2	27 (70)
Циклогексадиен-1,3	28 (58)	42 (59)

¹ Условия: 20 ммоль олефина, 0.005 ммоль **1**, 1 ммоль **2**, разбавляли 1 мл олефина в течение 4 ч; температура 60 °C или 100 °C, за исключением реакции с гексеном-1 (50 °C); время реакции 6 ч.

² Выходы рассчитаны на **2** и определены с помощью газожидкостной хроматографии посредством сравнения со стандартными образцами. Диэтилмалеат и диэтилфумарат являются побочными продуктами этих реакций. В случае стирола и его *пара*-замещенных производных с помощью метанола высажены полимеры (конверсия 3-30%, в зависимости от субстрата и температуры реакции; $M_n = 120000-170000$ и $M_w/M_n = 1.6-1.8$).

³ Реакцию проводили в атмосфере N_2 , если не оговаривается особо.

⁴ При 80 °C выход 73%, *цис/транс* отношение 0.50.

⁵ 80 °C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В данной работе мы исследовали каталитическую активность в реакциях циклопропанирования комплекса **1**, который нами был синтезирован и исследован посредством рентгеноструктурного анализа ранее [15,16].

Нам удалось подобрать новые условия получения **1** почти с количественным выходом, что является важным фактором при использовании катализаторов, содержащих металлы платиновой группы (схема 1). При проведении реакции в гетерогенных условиях, которые иногда используют при синтезе некоторых металлоорганических соединений, например, комплексов Au (I) (метанол,

K_2CO_3 , хлорид триэтилбензиламмония (TEBAC)) [17,18], выход продукта **1** увеличивается с 86 до 99.5%. Следует отметить, что в отсутствие межфазного переносчика TEBAC реакция не идет.

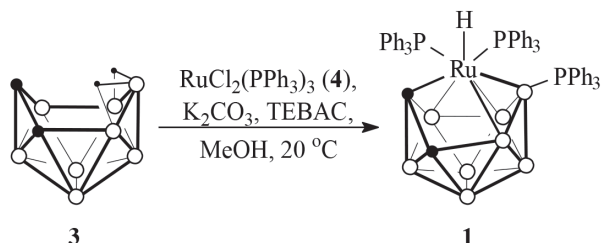


Схема 1. Получение комплекса 1,1,3-(PPh_3)₃-1-Н-изонидо-1,2,4- $RuC_2B_8H_9$ (**1**)

Комплекс **1** является активным катализатором циклопропанирования олефинов в присутствии **2**. Реакцию проводили при температуре в интервале от 60 °C до 100 °C (схема 2).

При 60 °C разложение **2** протекает медленно, тогда как при 100 °C разложение происходит моментально. Из анализа данных табл. 1 видно, что олефины, активированные ароматическими или непредельными заместителями, либо содержащие гетероатом, циклопропанируются более эффективно, чем неактивированные алифатические терминальные или интернальные олефины/диолефины. Последние могут также циклопропанироваться, но выходы при этом более низкие (20-25 %), что обусловлено конкурирующей реакцией образования карбеновых димеров (диэтилмалеата и диэтилфумарата). Эти продукты, вероятно, образуются в результате атаки **2** рутений-карбенового интермедиата, которая будет предпочтительной при медленном переносе карбена к алкену.

Преимущество активированных олефинов выявлено в ходе специального эксперимента, в котором были взяты равные количества стирола и циклооктена: стирол циклопропанировался в 7-8 раз быстрее (табл. 2).

Эксперимент по сравнительному циклопропанированию также проводили с эквимольными количествами стирола и 4-Х-стирола (X = OMe, Me и Cl) и ограниченным количеством **2**. Выяснилось, что электронодонорные заместители увели-

чивают скорость реакции, в то время как электроноакцепторные – уменьшают.

Таблица 2

Относительная реакционная способность различных олефинов в их реакции с этилдиазоацетатом **2** в присутствии катализатора **1**

Олефин	Относительная реакционная способность	
	60 °C	100 °C
Стирол	1.00	1.00
4-Метилстирол	1.58	1.45
4-Метоксистиро́л	1.40	1.30
4-Хлорстиро́л	0.88	0.84
α-Метилстиро́л	1.15	1.05
Циклооктен	–	0.13

Регеоспецифичность реакции исследовали на примере изопрена. Циклопропанирование при этом преимущественно (85%) протекает по более электронодонорной двойной связи, что подтверждает электрофильную природу рутений-карбенового интермедиата, хотя в условиях реакции такие интермедиаты не были зафиксированы. Тем не менее, оказалось, что в координационной сфере атома рутения происходят изменения при добавлении этилдиазоацетата. Так, в спектре ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ реакционной смеси присутствует только один сигнал (27.7 м.д.), в то время как в исходном комплексе **1** наблюдались сигналы с δ 57.9, 45.61 и 14.6 м.д.

Таким образом, можно заключить, что предлагаемый 11-вершинный металакарборан является эффективным катализатором в реакциях циклопропанирования алкенов, активированных электронодонорными заместителями, поэтому дальнейший поиск более активных и стереоселективных катализаторов можно пытаться проводить, модифицируя данный комплекс путем изменения геометрии карборана (*изонидо* → *нидо* → *экзо-нидо*) и природы заместителей в каркасе с сохранением близкого фосфингидридного окружения в координационной сфере металла [19-21].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Onoda T., Shirai R., Koiso Y., Iwasaki S. // Tetrahedron Lett., 1995, Vol. 36, pp. 5765-5768.
2. Miyamoto T., Ebisawa Y., Higuchi R. // Tetrahedron Lett., 1995, Vol. 36, pp. 6073-6074.

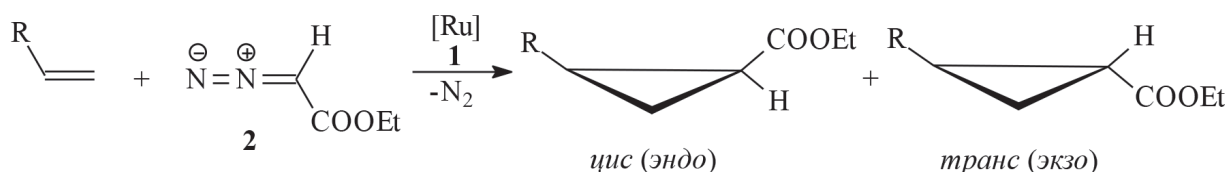


Схема 2. Циклопропанирование алкенов под действием диазоуксусного эфира **2** в присутствии катализатора **1**

3. Cossy J., Ibhi S., Kahn P.H., Tacchini L. // Tetrahedron Lett., 1995, Vol. 36, pp. 7877-7880.
4. Charette A.B., Côté B. // J. Am. Chem. Soc., 1995, Vol. 117, pp. 12721-12732.
5. Newcomb M., Simakov P.A., Park S.-U. // Tetrahedron Lett., 1996, Vol. 37, pp. 819-822.
6. Maas G. // Top. Curr. Chem., 1987, Vol. 137, pp. 75-273.
7. Ye T., McKervery M.A. // Chem. Rev., 1994, Vol. 94, pp. 1091-1160.
8. Li Z., Zheng Z., Wan B., Chen H. // J. Mol. Catal. A: Chem., 2001, Vol. 165. №. 1-2, pp. 67-71.
9. Коноплев В.Е. Дисс. канд. хим. наук. Москва, 2004, 153 с.
10. Murelli R.P., Catalán S., Gannon M.P., Snapper M.L. // Tetrahedron Lett., 2008, Vol. 49, No. 40, pp. 5714-5717.
11. Demonceau A., Lemoine C.A., Noels A.F. // Tetrahedron Lett., 1996, Vol. 37, pp. 1025-1036.
12. Demonceau A., Saive E., de Froidmont Y., Noels A.F., Hubert A.J., Chizhevsky I.T., Lobanova I.A., Bregadze V.I. // Tetrahedron Lett., 1992, Vol. 33, pp. 2009-2012.
13. Colquhoun H.M., Greenhough T.J., Wallbridge M.G.H., Heřmánek S., Plešek J. // J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1978, pp. 944-947.
14. Stephenson T.A., Wilkinson G.J. // J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, Vol. 28, pp. 945-956.
15. Коноплев В.Е., Долгушин Ф.М., Писарева И.В., Леменовский Д.А., Чижевский И.Т. // Изв. АН, Сер. хим., 2003, Т. 52, № 12, С. 2587-2594.
16. Konoplev V.E., Pisareva I.V., Lemenovskii D.A., Petrovskii P.V., Tok O.L., Dolgushin F.M., Chizhevsky I.T. // Collect. Czech. Chem. Commun., 2002, Vol. 67, pp. 936-948.
17. Коноплев В.Е., Тачаев М.В. // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация, 2016, № 3, С. 13-21.
18. Larkin S.A., Bruce M.R.M., Bruce A.E., Bauer J.A.K., Konoplev V.E., Dyadchenko V.P., Lemenovskii D.A. // Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun., 2004, Vol. C60, № 9, pp. m440-m442.
19. Коноплев В.Е., Тачаев М.В. // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация, 2014, № 4, С. 28-33.
20. Коноплев В.Е., Тачаев М.В. // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация, 2014, № 3, С. 28-32.
21. Коноплев В.Е., Тачаев М.В. // Вестн. Ом. ун-та, 2014, Т. 74, № 4, С. 65-68.

Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева

Коноплев В. Е., к.х.н., доцент кафедры инженерной химии

Тел.: +7 (499) 976-21-88

E-mail: vitalii-konoplev@rambler.ru

Тачаев М. В., к.х.н., доцент кафедры инженерной химии

Тел.: +7 (499) 976-21-88

E-mail: tatchaev@mail.ru

Russian Timiryazev State Agrarian University
Konoplev V. E., associate professor of the Engineering Chemistry Department

Ph.: +7 (499) 976-21-88

E-mail: vitalii-konoplev@rambler.ru

Tatchaev M. V., associate professor of the Engineering Chemistry Department

Ph.: +7 (499) 976-21-88

E-mail: tatchaev@mail.ru

THE INVESTIGATION OF CATALYTIC ACTIVITY OF COMPLEX 1,1,3-(PPH₃)₃-1-H-ISONIDO-1,2,4-RUC₂B₈H₉ IN THE REACTIONS OF ALKENE CYCLEPROPANATION

V. E. Konoplev, M. V. Tatchaev

Russian Timiryazev State Agrarian University

Abstract. It is known that exo-nido- and closo-ruthenacarboranes based on carborane nido-{C₂B₉} exhibit catalytic activity in the reactions of cyclopropanation of various olefins. These results show that further modification of the geometry of the carbon and / or the nature of substituents in the framework with preservation of the close environment in the coordination sphere of the metal can be the direction of effective

search for more active and stereoselective systems. In this study we investigated the catalytic activity of 11-vertex dicarbon ruthenacarborane 1,1,3-(PPh₃)₃-1-H-isonido-1,2,4-RuC₂B₈H₉ (1) in the reactions of alkenes cyclopropanation. During the study, new conditions for obtaining 1 with almost quantitative yield were selected, which is an important factor in the use of catalysts containing platinum group metals. During the reaction under heterogeneous conditions (methanol, K₂CO₃, triethylbenzylammonium chloride (TEBAC)), which are sometimes used in the synthesis of some organometallic compounds, the yield of the complex 1 increases from 86 to 99.5%, while in the absence of an interfacial transporter TEBAC reaction is not going. It is shown that under the action of ethyl diazoacetate (2) olefins, activated aromatic or unsaturated substituents, or with oxygen hetero-atom containing, cyclopropanate more efficiently than non-activated aliphatic terminal or internal olefins/diolefins. The latter can also be cyclopropanated, but the yields are lower, due to the competing reaction of the formation of carbene dimers. The advantage of activated olefins was revealed in a special experiment in which equal amounts of styrene and cyclooctene were taken: styrene was cyclopropanized 7-8 times faster. An experiment on comparative cyclopropanation was also performed with equimolar amounts of styrene and 4-X-styrene (X = OMe, Me and Cl) and a limited amount of 2. It was found that electron donor substituents increase the reaction rate, while electron acceptor substituents decrease. Regiospecificity reaction was studied on the example of isoprene. Cyclopropanation in this case mainly (85%) occurs on a more electron donor double bond, which confirms the electrophilic nature of ruthenium-carbene intermediate, although such intermediates were not recorded in the reaction conditions.

Keywords: catalyst, metallocarborane, alkene, cyclopropanation, the complex of ruthenium.

REFERENCES

1. Onoda T., Shirai R., Koiso Y., Iwasaki S., *Tetrahedron Lett.*, 1995, Vol. 36, pp. 5765-5768.
2. Miyamoto T., Ebisawa Y., Higuchi R., *Tetrahedron Lett.*, 1995, Vol. 36, pp. 6073-6074.
3. Cossy J., Ibhi S., Kahn P.H., Tacchini L., *Tetrahedron Lett.*, 1995, Vol. 36, pp. 7877-7880.
4. Charette A.B., Côté B., *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, Vol. 117, pp. 12721-12732.
5. Newcomb M., Simakov P.A., Park S.-U., *Tetrahedron Lett.*, 1996, Vol. 37, pp. 819-822.
6. Maas G., *Top. Curr. Chem.*, 1987, Vol. 137, pp. 75-273.
7. Ye T., McKerverey M.A., *Chem. Rev.*, 1994, Vol. 94, pp. 1091-1160.
8. Li Z., Zheng Z., Wan B., Chen H., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2001, Vol. 165, No. 1-2, pp. 67-71.
9. Konoplev V.E. *Diss. cand. chem. nauk.* Moscow, 2004, 153 p.
10. Murelli R.P., Catalán S., Gannon M.P., Snapper M.L., *Tetrahedron Lett.*, 2008, Vol. 49, No. 40, pp. 5714-5717.
11. Demonceau A., Lemoine C.A., Noels A.F., *Tetrahedron Lett.*, 1996, Vol. 37, pp. 1025-1036.
12. Demonceau A., Saive E., de Froidmont Y., Noels A.F., Hubert A.J., Chizhevsky I.T., Lobanova I.A., Bregadze V.I., *Tetrahedron Lett.*, 1992, Vol. 33, pp. 2009-2012.
13. Colquhoun H.M., Greenhough T.J., Wallbridge M.G.H., Heřmánek S., Plešek J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1978, pp. 944-947.
14. Stephenson T.A., Wilkinson G.J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1966, Vol. 28, pp. 945-956.
15. Konoplev V.E., Dolgushin F.M., Pisareva I.F., Vorontsov E.F., Chizhevsky I.T., Lemenovskii D.A., *Russ. Chem. Bull.*, 2003, Vol. 52, No. 12, pp. 2732-2739.
16. Konoplev V.E., Pisareva I.V., Lemenovskii D.A., Petrovskii P.V., Tok O.L., Dolgushin F.M., Chizhevsky I.T., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 2002, Vol. 67, pp. 936-948.
17. Konoplev V.E., Tachaev M.V., *Vestnik VGU. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2016, No. 3, pp. 13-21.
18. Larkin S.A., Bruce M.R.M., Bruce A.E., Bauer J.A.K., Konoplev V.E., Dyadchenko V.P., Lemenovskii D.A., *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 2004, Vol. C60, № 9, pp. m440-m442.
19. Konoplev V.E., Tachaev M.V., *Vestnik VGU. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2014, No. 4, pp. 28-33.
20. Konoplev V.E., Tachaev M.V., *Vestnik VGU. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2014, No. 3, pp. 28-32.
21. Konoplev V.E., Tachaev M.V., *Vestn. Om. un-ta*, 2014, Vol. 74, No. 4, pp. 65-68.