

На правах рукописи

БАРИНОВА ЮЛИЯ ПАВЛОВНА

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ГЕТЕРОЭЛЕМЕНТСОДЕРЖАЩИХ КАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ
МОЛИБДЕНА**

02.00.08 - химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте
металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Бочкарев Леонид Николаевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,

профессор, член-корр. РАН

доктор химических наук

Гришин Дмитрий Федорович

Федюшкин Игорь Леонидович

Ведущая организация: Нижегородский государственный технический университет им.
Р.Е. Алексеева.

Защита диссертации состоится " __27__ " __мая__ 2010 г. в __13__ час.

на заседании диссертационного совета Д 212.166.05 по химическим наукам при
Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950,
Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина 23.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного
университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан " ____ " _____ 2010 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета

кандидат химических наук, доцент



Замышляева

О.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

Алкилиденные комплексы молибдена типа $R-C(H)=Mo(NAr)(OR')_2$ являются одними из наиболее активных катализаторов метатезиса олефиновых углеводородов и их разнообразных функциональных производных. Различные виды реакций метатезиса, такие как метатезис с закрытием цикла, метатезисная полимеризация с раскрытием цикла, кросс-метатезис, метатезисная поликонденсация ациклических диенов, позволяют получать большое количество различных органических соединений, включая биологически активные производные, а также полимерные материалы, синтезировать которые другими методами затруднительно или вообще не представляется возможным. Начиная с открытия Р. Р. Шроком в конце 80-х годов XX века алкилиденных комплексов молибдена показанного выше типа, было получено большое количество подобных соединений с различными имидными лигандами и алкоксидными группами. Необходимо отметить, что практически все комплексы содержали углеводородный карбеновый фрагмент с алкильным или арильным заместителем при карбеновом углеороде. Влияние природы имидных и алкогولاتных лигандов на каталитические свойства алкилиденных комплексов молибдена подробно изучено. Зависимость между каталитическими свойствами комплексов и природой их карбеновых фрагментов исследована в значительно меньшей степени. К настоящему времени в литературе остаются ограниченными сведения об алкилиденных комплексах молибдена с элементоорганическими заместителями у карбенового атома углерода.

Поэтому, диссертационная работа, включающая получение новых алкилиденных комплексов молибдена, содержащих в карбеновых фрагментах элементоорганические заместители на основе элементов 14 группы, и исследование их каталитических свойств в реакциях метатезиса олефинов является актуальной.

Цель и задачи работы

Цель работы заключалась в разработке методов синтеза и получении новых карбеновых комплексов молибдена с кремний-, германий- и оловоорганическими заместителями в карбеновых фрагментах и изучении их каталитических свойств в тестовых реакциях метатезиса олефинов. В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

синтез имидоалкильных соединений $(ArN)_2Mo(CH_2EMe_3)_2$ ($E = Si, Ge, Sn$; $Ar = 2,6-Pr^i_2C_6H_3$) и изучение их реакций с трифторметансульфоновой кислотой как потенциального метода синтеза гетероэлементсодержащих карбеновых комплексов молибдена;

изучение реакций стехиометрического метатезиса между алкилиденными соединениями $R-C(H)=Mo(NAr)(OR')_2$ ($R = Bu^t, PhMe_2C$; $R' = CMe_2CF_3$) и кремний-, германий- и оловоорганическими винильными реагентами как второго потенциального метода получения гетероэлементсодержащих карбеновых комплексов молибдена;

исследование каталитических свойств синтезированных гетероэлементсодержащих карбеновых комплексов молибдена в реакциях гомометатезиса гекс-1-ена и метатезисной полимеризации циклооктена в качестве тестовых процессов.

Объектами исследований являлись моно- и биметаллические комплексы молибдена с гетероэлементсодержащими карбеновыми фрагментами, а также продукты каталитических реакций с их участием.

Методы исследования

В работе использовались методы синтетической элементоорганической химии, элементного анализа, ИК-, ЯМР- спектроскопии, рентгеноструктурного анализа (РСА) и химии высокомолекулярных соединений.

Научная новизна и практическая значимость работы заключается в следующем:

разработаны методы синтеза и получены новые моно- и биметаллические карбеновые комплексы молибдена с кремний- и германийорганическими карбеновыми фрагментами: $R_3Si-C(H)=Mo(NAr)(OR')_2$ ($R = Et, Ph$); $PhMe_2Si-C(H)=Mo(NAr)(OR')_2$; $R_3Ge-C(H)=Mo(NAr)(OR')_2$ ($R = Me, Ph$); $(R'O)_2(ArN)Mo=(H)C-GeR_2-C(H)=Mo(NAr)(OR')_2$ ($R = Me, Ph$); $(R'O)_2(ArN)Mo=(H)C-SiR_2-C(H)=Mo(NAr)(OR')_2$ ($R = Me, Ph$); $(R'O)_2(ArN)Mo=(H)C-SiMe_2SiMe_2-C(H)=Mo(NAr)(OR')_2$ ($Ar = 2,6-Pr^i_2C_6H_3$; $R' = CMe_2CF_3$);

в качестве потенциальных исходных реагентов для получения карбеновых комплексов синтезированы новые имидоалкильные производные молибдена $(ArN)_2Mo(CH_2EMe_3)_2$ ($E = Si, Ge, Sn$). Найдено, что их реакции с трифторметансульфоновой кислотой, в отличие от аналогичной реакции известного углеводородного аналога $(ArN)_2Mo(CH_2Bu^t)_2$, не приводят к образованию карбеновых комплексов;

обнаружено, что в реакциях алкилиденевого соединения $PhMe_2C-C(H)=Mo(NAr)(OR')_2$ с триэтилвинилгерманом, а также с оловоорганическими винильными производными происходит образование новых гетероэлементсодержащих π -комплексов молибдена типа $(R'O)_2(ArN)_2Mo(CH_2=CH-ER_3)$;

изучены каталитические свойства синтезированных карбеновых комплексов молибдена в реакциях гомометатезиса гекс-1-ена и метатезисной полимеризации циклооктена;

найденно, что синтезированные кремний- и германийсодержащие карбеновые комплексы катализируют гомометатезис гекс-1-ена, их каталитическая активность зависит от природы карбеновых фрагментов. Комплексы, содержащие алкильные группы у атомов кремния и германия, в 3-8 раз менее активны по сравнению с известными молибденовыми катализаторами с углеводородными карбеновыми фрагментами. Комплексы, содержащие фенильные группы у кремния и германия - в 14-32 раза менее активны по сравнению с углеводородными аналогами;

установлено, что синтезированные карбеновые комплексы молибдена являются активными инициаторами метатезисной полимеризации циклооктена; стереорегулярность образующихся полиоктенамеров существенно зависит от состава и строения карбеновых фрагментов в исходных инициаторах;

обнаружено, что гетероэлементсодержащие π -комплексы иницируют метатезисную полимеризацию норборнена и приводят к образованию высокомолекулярных полимеров.

На защиту выносятся следующие положения:

образование новых моно- и биметаллических комплексов молибдена с кремний- и германийорганическими карбеновыми фрагментами в реакциях алкилиденных соединений $R-C(H)=Mo(NAr)(OR')_2$ ($R = Bu^t, CMe_2Ph$) с кремний- и германийорганическими винильными реагентами;

образование гетероэлементсодержащих имидоамидных комплексов молибдена в реакциях имидоалкильных производных $(ArN)_2Mo(CH_2EMe_3)_2$ ($E = Si, Ge, Sn$) с трифторметансульфоновой кислотой;

образование гетероэлементсодержащих π -комплексов молибдена в реакциях алкилиденного соединения $PhMe_2C-C(H)=Mo(NAr)(OR')_2$ с триэтилвинилгерманом и оловоорганическими винильными реагентами;

катализ реакции гомометатезиса гекс-1-ена карбеновыми комплексами молибдена и установление зависимости между строением комплексов и их каталитической активностью;

иницирование карбеновыми комплексами молибдена метатезисной полимеризации циклооктена и образование полиоктенамеров с различной стереорегулярностью и молекулярно - массовыми характеристиками при использовании различных молибденовых инициаторов.

иницирование гетероэлементсодержащими π -комплексами молибдена метатезисной полимеризации норборнена, приводящей к образованию высокомолекулярных полинорборненов.

Обоснованность и достоверность полученных результатов обеспечивались их воспроизводимостью и комплексным подходом к решению поставленных задач с использованием современных методов экспериментальных исследований.

Апробация работы

Результаты исследований были представлены на IV Всероссийской конференции по химии кластеров “Полиядерные системы и активация малых молекул” (Иваново, 2004); Международной конференции “From molecules towards materials” (Н. Новгород, 2005); V Международной конференции по химии кластеров и полиядерных соединений “Clusters – 2006” (Астрахань, 2006); IV Всероссийской Каргинской конференции (Москва, 2007); XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Одесса, 2007); International conference on organometallic and coordination chemistry (Nizhniy Novgorod, 2008); и XI, XII Нижегородских сессиях молодых ученых (Н. Новгород 2006-2007 гг.).

Публикации

По результатам диссертационной работы опубликовано 3 статьи и 9 тезисов докладов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 05-03-32694 и № 08-03-00436).

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа изложена на 150 страницах, состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы. Работа содержит 49 рисунков и 22 таблицы. Библиографический список насчитывает 130 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цели работы.

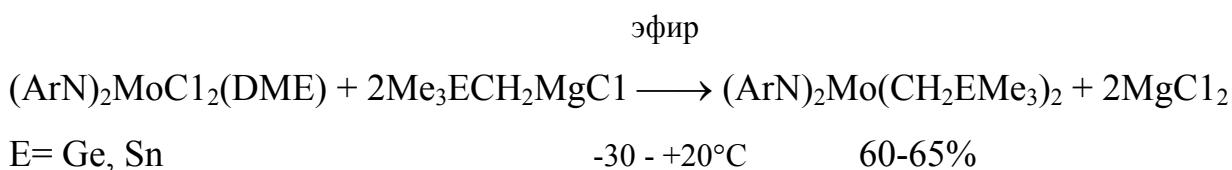
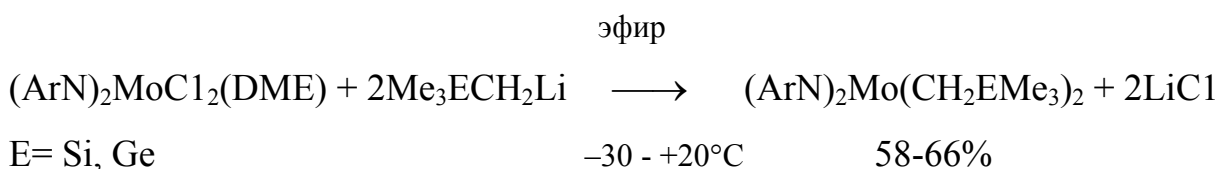
В литературном обзоре рассматриваются синтез, строение, свойства и каталитическая активность в реакциях метатезиса непредельных углеводородов известных карбеновых комплексов молибдена.

В экспериментальной части представлены типовые методики экспериментов по синтезу новых соединений и изучению их каталитических свойств.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Попытки синтеза гетероэлементсодержащих карбеновых комплексов молибдена реакцией имидоалкильных соединений $(ArN)_2Mo(CH_2EMe_3)_2$ с трифторметансульфоновой кислотой

На начальном этапе исследований нами были предприняты попытки синтеза гетероэлементсодержащих карбеновых комплексов молибдена реакцией имидоалкильных соединений с трифторметансульфоновой кислотой. В качестве исходных реагентов для получения карбеновых комплексов молибдена были синтезированы новые гетероэлементсодержащие имидоалкильные производные:

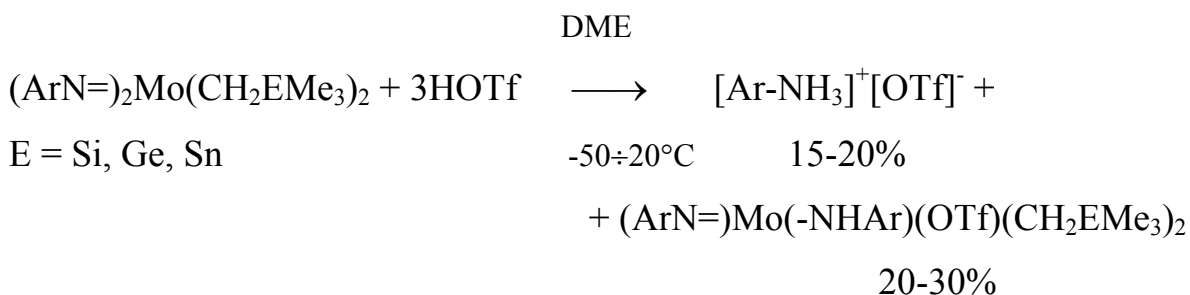


Кремний-, германий- и оловосодержащие имидоалкильные комплексы молибдена выделены в виде неустойчивых на воздухе темно-красных кристаллических веществ. Они охарактеризованы элементным анализом, методом 1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{119}Sn ЯМР спектроскопии и РСА. Соединения хорошо растворимы в обычных органических растворителях.

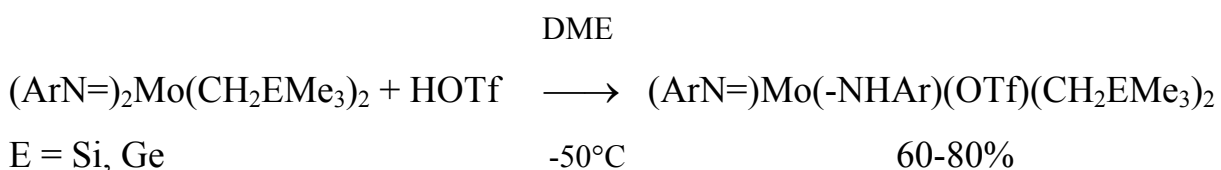
Известно, что взаимодействие имидоалкильных комплексов молибдена типа $(ArN)_2Mo(Alkyl)_2$ ($Alkyl = CH_2CMe_3, CH_2CMe_2Ph$) с

трифторметансульфоновой кислотой при соотношении реагентов 1 : 3 в растворе ДМЭ при температуре -50°C приводит к образованию с высокими выходами карбеновых производных $\text{R-C(H)=Mo(NAr)(OTf)}_2(\text{DME})$.

При изучении реакций гетероэлементсодержащих имидазольных производных молибдена с трифторметансульфоновой кислотой было установлено, что в отличие от углеводородных аналогов, в данном случае образования карбеновых комплексов не происходит:



Методом ^1H ЯМР спектроскопии среди продуктов реакции удалось идентифицировать только анилиновую соль $[\text{Ar-NH}_3]^+[\text{OTf}]^-$ и амидоимидные комплексы $(\text{ArN=})\text{Mo}(-\text{NHAr})(\text{OTf})(\text{CH}_2\text{E}\text{Me}_3)_2$, образующиеся, вероятно, на начальной стадии реакции в результате присоединения молекулы трифторметансульфоновой кислоты по связи N=Mo в исходных имидазольных комплексах. В подтверждение этого предположения было найдено, что взаимодействие $(\text{ArN=})_2\text{Mo}(\text{CH}_2\text{E}\text{Me}_3)_2$ с одним эквивалентом трифторметансульфоновой кислоты приводит к образованию $(\text{ArN=})\text{Mo}(-\text{NHAr})(\text{OTf})(\text{CH}_2\text{E}\text{Me}_3)_2$ в качестве основных продуктов:

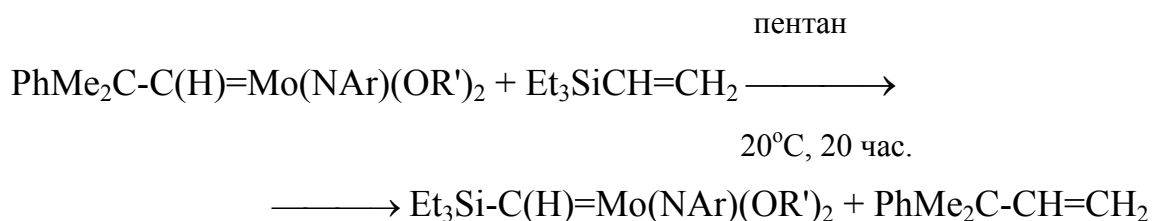


Амидоимидные комплексы $(\text{ArN=})\text{Mo}(-\text{NHAr})(\text{OTf})(\text{CH}_2\text{Si}\text{Me}_3)_2$ и $(\text{ArN=})\text{Mo}(-\text{NHAr})(\text{OTf})(\text{CH}_2\text{Ge}\text{Me}_3)_2$ были выделены в индивидуальном состоянии в виде неустойчивых на воздухе кристаллических веществ оранжевого цвета, хорошо растворимых в обычных органических растворителях. Соединения идентифицированы элементным анализом, ^1H , ^{13}C и ^{29}Si ЯМР спектроскопией и методом РСА.

Поскольку описанный выше метод не позволил получить гетероэлементсодержащие карбеновые комплексы молибдена, в дальнейших исследованиях для синтеза целевых соединений мы использовали другой метод - реакцию стехиометрического метатезиса алкилиденовых производных молибдена $R-C(H)=Mo(NAr)(OR')_2$ ($R = Bu^t, CMe_2Ph$; $Ar = 2,6-Pr^i_2C_6H_3$; $R' = CMe_2CF_3$) с гетероэлементсодержащими винильными реагентами.

2. Синтез кремнийсодержащих карбеновых комплексов молибдена реакцией стехиометрического метатезиса

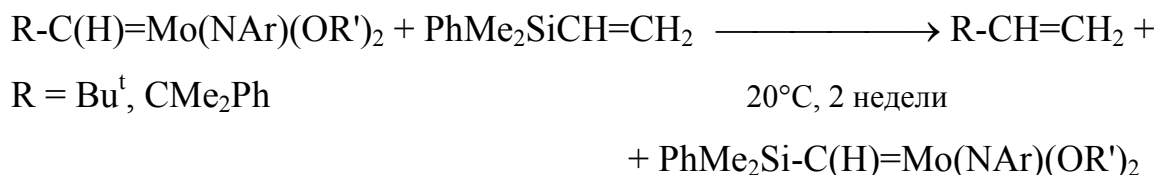
При изучении реакций алкилиденового комплекса $PhMe_2C-C(H)=Mo(ArN)(OR')_2$ с кремнийсодержащими винильными реагентами нами было установлено, что взаимодействие с триэтилвинилсиланом приводит к образованию нового кремнийсодержащего карбенового комплекса молибдена $Et_3Si-C(H)=Mo(NAr)(OR')_2$:



Время реакции контролировалось методом 1H ЯМР - спектроскопии по уменьшению сигнала карбенового протона исходного алкилиденового комплекса (11.69 м.д.) и увеличению сигнала карбенового протона (13.22 м.д.) образующегося соединения. Комплекс $Et_3Si-C(H)=Mo(NAr)(OR')_2$ выделен с выходом 46% и представляет собой неустойчивое на воздухе кристаллическое вещество желтого цвета.

Взаимодействие $PhMe_2SiCH=CH_2$ с $R-C(H)=Mo(NAr)(OR')_2$ ($R = Bu^t, CMe_2Ph$) протекает в течение 2 недель и приводит к образованию карбенового комплекса с $PhMe_2Si$ - заместителем у карбенового углерода:

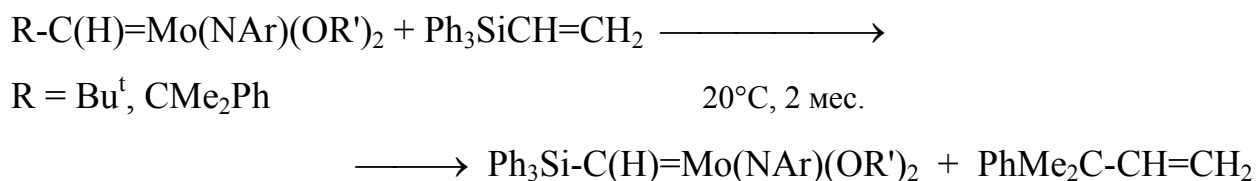
бензол



Выход соединения $\text{PhMe}_2\text{Si-C(H)=Mo(NAr)(OR')}_2$ составляет 52-56%. Оно представляет собой неустойчивое на воздухе желто-оранжевое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в органических растворителях.

В последующих исследованиях было обнаружено, что взаимодействие алкилиденовых соединений $\text{R-C(H)=Mo(NAr)(OR')}_2$ ($\text{R} = \text{Bu}^t, \text{CMe}_2\text{Ph}$) с трифенилвинилсиланом протекает значительно медленнее, по сравнению с аналогичными реакциями с $\text{Et}_3\text{SiCH=CH}_2$ и $\text{PhMe}_2\text{SiCH=CH}_2$:

бензол



Кремнийсодержащий карбеновый комплекс $\text{Ph}_3\text{Si-C(H)=Mo(NAr)(OR')}_2$ был выделен с выходом 45% в виде неустойчивых на воздухе кристаллов желто-оранжевого цвета, и охарактеризован элементным анализом, ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопией.

Строение комплексов $\text{Et}_3\text{Si-C(H)=Mo(NAr)(OR')}_2$, $\text{PhMe}_2\text{Si-C(H)=Mo(NAr)(OR')}_2$ и $\text{Ph}_3\text{Si-C(H)=Mo(NAr)(OR')}_2$ установлено методом РСА (рис. 1-3).

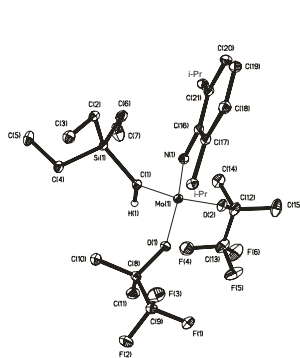


Рис. 1. Строение $\text{Et}_3\text{Si-C(H)=Mo(NAr)(OR')}_2$

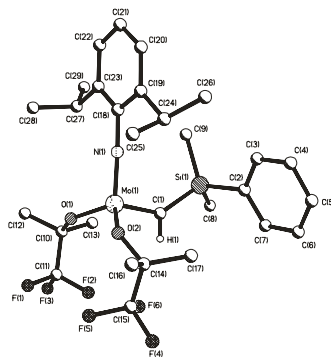


Рис. 2. Строение $\text{PhMe}_2\text{Si-C(H)=Mo(NAr)(OR')}_2$

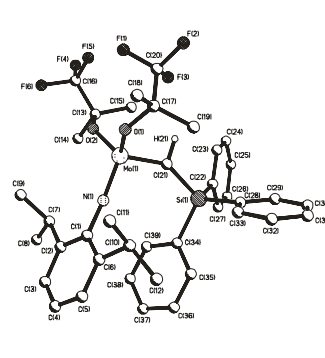
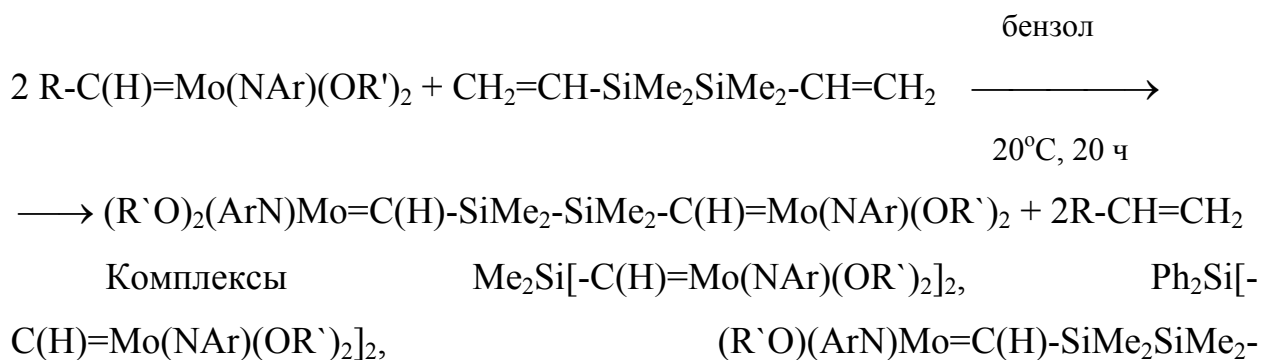
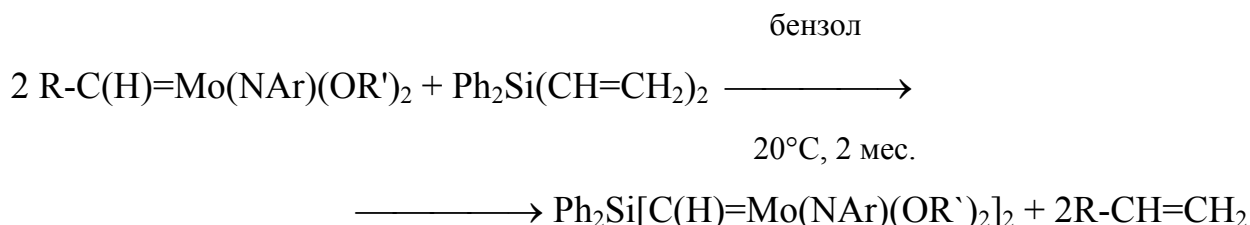
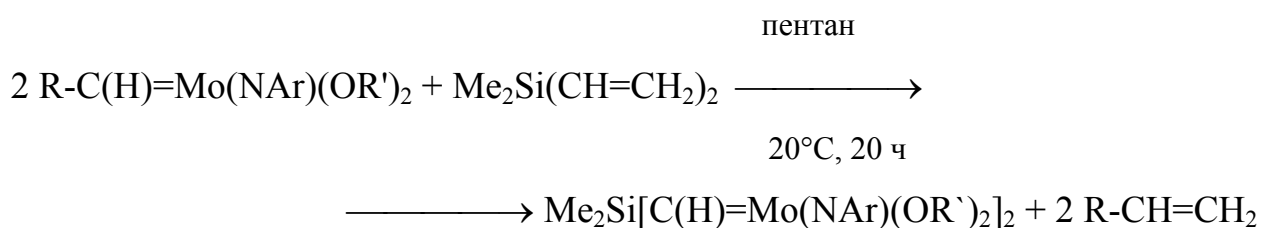


Рис. 3. Строение $\text{Ph}_3\text{SiC(H)=Mo(NAr)(OR')}_2$

Атомы молибдена в соединениях имеют искаженное тетраэдрическое окружение. Расстояния Mo=C (1.883(3)-1.887(3) Å) и Mo=N (1.725(2)-1.727(13) Å) в комплексах различаются незначительно. Валентные углы Mo-C-Si в соединениях PhMe₂Si-C(H)=Mo(NAr)(OR')₂ и Et₃Si-C(H)=Mo(NAr)(OR')₂ находятся в интервале 138.04(8)° – 139.75(9)°, тогда как в комплексе Ph₃Si-C(H)=Mo(NAr)(OR')₂ этот угол заметно больше (144.8(2)°), что, вероятно, связано с большим стерическим эффектом Ph₃Si-заместителя, по сравнению с менее объемными Et₃Si и PhMe₂Si группами.

На следующем этапе работы нами было установлено, что реакции алкилиденных соединений R-C(H)=Mo(NAr)(OR')₂ (R = Bu^t, CMe₂Ph) с дивинильными кремнийорганическими реагентами приводят к образованию биметаллических комплексов:



кристаллические вещества желто-оранжевого цвета, хорошо растворимые в обычных органических растворителях. Рентгеноструктурный анализ показал, что атомы молибдена в биметаллических карбеновых комплексах, также как и в монометаллических производных, имеют координацию искаженного тетраэдра. Структура карбеновых фрагментов соответствует *syn*-конформации (рис. 4-5).

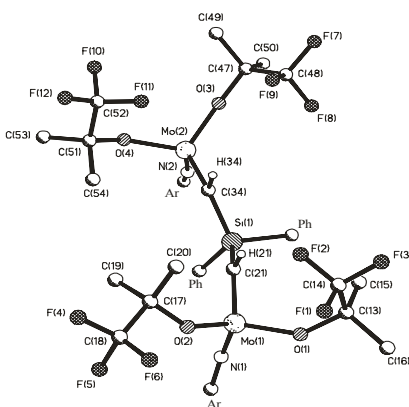


Рис. 4. Структура
 $\text{Ph}_2\text{Si}[-\text{C}(\text{H})=\text{Mo}(\text{NAr})(\text{OR}')_2]_2$

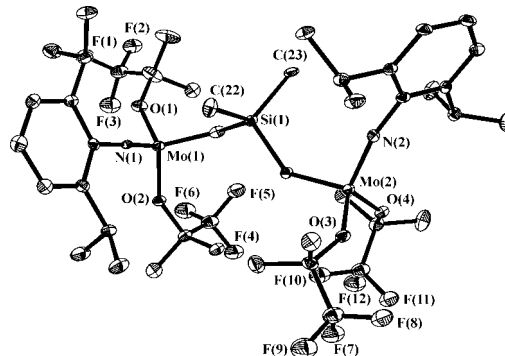


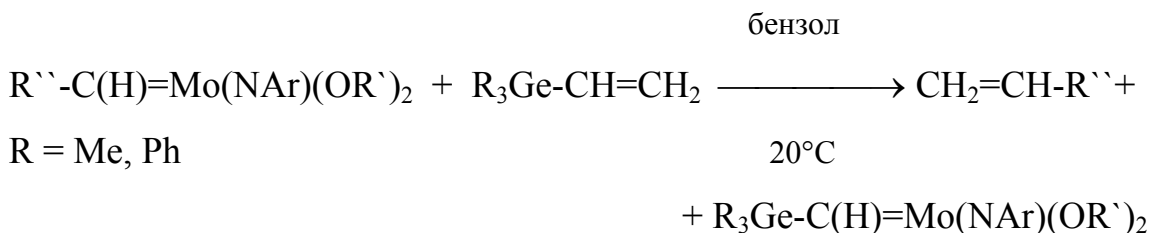
Рис. 5. Структура
 $\text{Me}_2\text{Si}[-\text{C}(\text{H})=\text{Mo}(\text{NAr})(\text{OR}')_2]_2$

Расстояния Mo=C и Mo=N находятся в пределах 1.874(4) - 1.891(2) Å и 1.725(4) – 1.729(2) Å соответственно.

3. Синтез германийсодержащих карбеновых комплексов молибдена реакцией стехиометрического метатезиса

Следующий этап исследований заключался в синтезе карбеновых комплексов молибдена с германийсодержащими карбеновыми фрагментами.

Найдено, что реакции алкилиденных соединений $\text{R}''-\text{C}(\text{H})=\text{Mo}(\text{NAr})(\text{OR}')_2$ ($\text{R}'' = \text{Bu}^t, \text{CMe}_2\text{Ph}$; $\text{Ar} = 2,6\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{R}' = \text{CMe}_2\text{CF}_3$) с германийорганическими винильными реагентами протекают легко и приводят к образованию германийсодержащих карбеновых комплексов:



Время реакций контролировалось методом ^1H ЯМР спектроскопии. Было найдено, что взаимодействие соединений $\text{R}''\text{-C(H)=Mo(NAr)(OR}')_2$ ($\text{R}'' = \text{Bu}^t, \text{CMe}_2\text{Ph}$) с триметилвинилгерманом протекает в течение 0.5 часа. Реакция с трифенилвинилгерманом протекает медленнее и завершается в течение 30 часов. Комплексы $\text{Me}_3\text{Ge-C(H)=Mo(NAr)(OR}')_2$ и $\text{Ph}_3\text{Ge-C(H)=Mo(NAr)(OR}')_2$ были выделены с выходами 50-65%. Рентгеноструктурные исследования показали, что соединения имеют *syn*-конформацию.

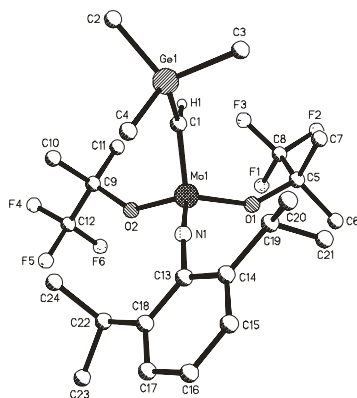


Рис. 6. Строение

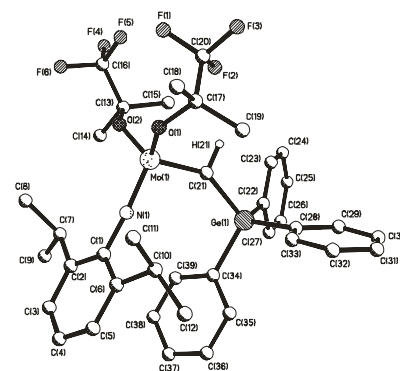
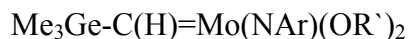


Рис. 7. Строение

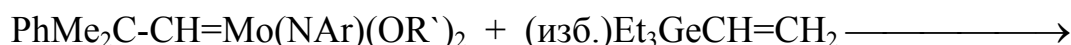


Атомы молибдена имеют тетраэдрическое координационное окружение. Расстояния $\text{Mo}=\text{C}$ (1.889(2) Å, 1.876(2) Å) и $\text{Mo}=\text{N}$ (1.731(1) Å, 1.721(2) Å) сопоставимы с соответствующими длинами связей в кремнийсодержащих карбеновых комплексах. Валентный угол $\text{Mo}-\text{C}-\text{Ge}$ в $\text{Me}_3\text{Ge-C(H)=Mo(NAr)(OR}')_2$ (137.57(10)°) заметно меньше, чем в $\text{Ph}_3\text{Ge-C(H)=Mo(NAr)(OR}')_2$ (144.09(14)°). Это можно объяснить, так же как и в случае кремнийсодержащих комплексов, большим стерическим эффектом Ph_3Ge -фрагмента, по сравнению с менее объемной Me_3Ge - группой.

При изучении реакции $\text{PhMe}_2\text{C-C(H)=Mo(NAr)(OR}')_2$ с $\text{Et}_3\text{GeCH}=\text{CH}_2$ неожиданно было обнаружено, что взаимодействие между реагентами протекает совершенно отличным образом, по сравнению с реакцией неофенилиденового комплекса молибдена с другими винилгерманами и винилсиланами. При соотношении реагентов 1:1 через 10 минут происходит образование сложной смеси продуктов, среди которых методом ЯМР

спектроскопии был идентифицирован германийсодержащий карбеновый комплекс $\text{Et}_3\text{Ge}-\text{C}(\text{H})=\text{Mo}(\text{NAr})(\text{OR}')_2$ в следовых количествах. Реакция с избытком триэтилвинилгермана завершается в течение 5 минут. В ^1H ЯМР спектре реакционной смеси в алкилиденевой области (8.0-20.0 м.д.) отсутствуют сигналы H_α атомов каких-либо карбеновых комплексов, а основными продуктами реакции являются германийсодержащий олефин $\text{PhMe}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{GeEt}_3$ и π -комплекс $(\text{R}'\text{O})_2(\text{ArN})\text{Mo}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{GeEt}_3)$:

$\text{C}_6\text{D}_6, 20^\circ\text{C}$



Фракционированием реакционной смеси в вакууме при $100-110^\circ\text{C}$ олефиновое производное $\text{PhMe}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{GeEt}_3$ было выделено с выходом 94% в виде устойчивого на воздухе бесцветного маслообразного вещества и идентифицировано ИК, ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопией и элементным анализом. π -Комплекс молибдена $(\text{R}'\text{O})_2(\text{ArN})\text{Mo}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{GeEt}_3)$ был идентифицирован в растворе методом ЯМР спектроскопии. ЯМР исследования показали, что π -комплекс в растворе находится в виде двух изомеров, различающихся, по-видимому, расположением Et_3Ge - групп по отношению к ArN и OR' лигандам у атома молибдена (рис. 8).

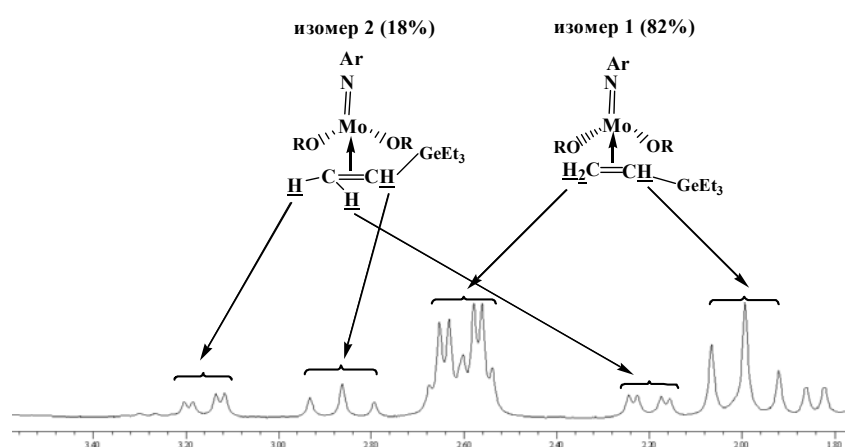
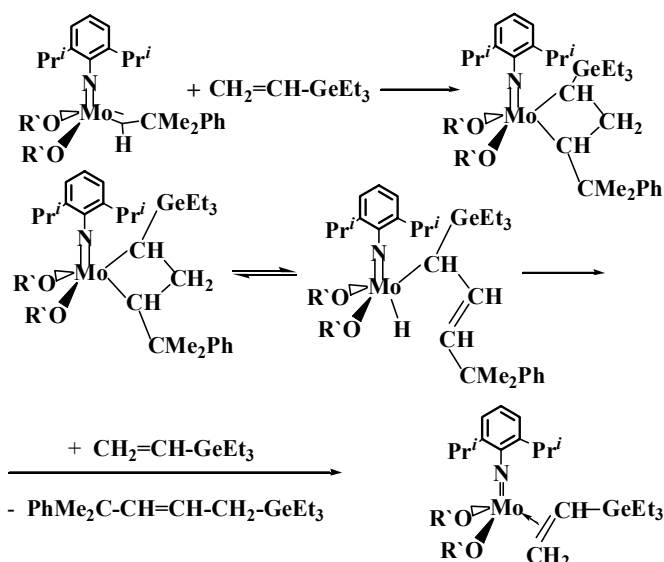


Рис. 8. Диапазон винильных протонов π -комплекса $(\text{R}'\text{O})_2(\text{ArN})\text{Mo}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Ge}-\text{Et}_3)$

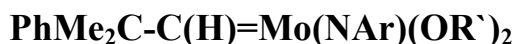
Можно предположить, что реакция $\text{PhMe}_2\text{C}-\text{CH}=\text{Mo}(\text{NAr})(\text{OR}')_2$ с $\text{Et}_3\text{GeCH}=\text{CH}_2$ протекает в соответствии со следующей схемой:



На начальных стадиях реакции образуется молибдациклобутановое производное, содержащее Et_3Ge - и PhMe_2C - заместители у C_α атомов металлацикла. В дальнейшем происходит β -гидридная перегруппировка молибдациклобутанового комплекса и превращение его в алкилгидридное соединение. На заключительной стадии вторая молекула $\text{Et}_3\text{GeCH}=\text{CH}_2$ взаимодействует с алкилгидридным соединением, что приводит к выделению германийсодержащего олефина $\text{PhMe}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{GeEt}_3$ и образованию π -комплекса $(\text{R}'\text{O})_2(\text{ArN})\text{Mo}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{GeEt}_3)$.

В дальнейших исследованиях было установлено, что взаимодействие германийорганических дивинильных реагентов $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ и $\text{Ph}_2\text{Ge}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ с алкилиденовым комплексом молибдена $\text{PhMe}_2\text{C}-\text{C}(\text{H})=\text{Mo}(\text{NAr})(\text{OR}')_2$ в течение 1-4 дней приводит к образованию биметаллических карбеновых комплексов с выходом до 40%. Образующиеся германийсодержащие комплексы оказались неустойчивыми и разлагались в процессе синтеза, поэтому выделить их в индивидуальном состоянии не удалось. Соединения были идентифицированы в растворе методом ЯМР спектроскопии.

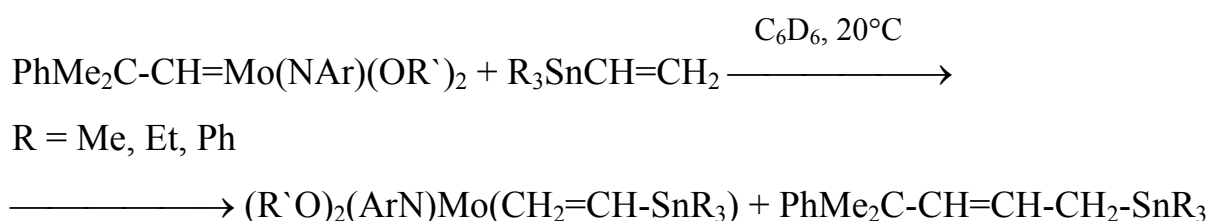
4. Реакции алкилиденового соединения



с оловоорганическими винильными реагентами

При изучении реакций алкилиденового соединения

$\text{PhMe}_2\text{C}-\text{C}(\text{H})=\text{Mo}(\text{NAr})(\text{OR}')_2$ с оловоорганическими винильными производными $\text{R}_3\text{Sn}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ($\text{R} = \text{Me, Et, Ph}$) при соотношении реагентов 1:1 было установлено, что взаимодействие протекает со скоростью смешения реагентов. Оловосодержащие карбеновые комплексы образуются с выходом менее 1% и разлагаются при комнатной температуре в течение 2-3 часов. Реакции неофенилиденового соединения с двумя эквивалентами оловоорганического винильного реагента приводят к образованию π -комплексов молибдена и несимметричных олефиновых соединений в качестве единственных продуктов практически с количественными выходами:



Выделить π -комплексы молибдена $(\text{R}'\text{O})_2(\text{ArN})\text{Mo}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SnR}_3)$ ($\text{R} = \text{Me, Et, Ph}$) в индивидуальном состоянии, к сожалению, не удалось, поэтому соединения были идентифицированы методами ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопии с применением метода H,H и C,H – корреляции как компонент в смеси с $\text{PhMe}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SnR}_3$. Оловосодержащие π -комплексы, также как и рассмотренный выше германийсодержащий аналог, существуют в растворе в виде изомеров, различающихся, по-видимому, расположением R_3Sn групп по отношению к ArN и OR' лигандам у атома молибдена. Соотношение изомеров для комплекса $(\text{R}'\text{O})_2(\text{ArN})\text{Mo}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SnMe}_3)$ равно 38:62, для комплекса $(\text{R}'\text{O})_2(\text{ArN})\text{Mo}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SnEt}_3)$ – 26:74 и для комплекса $(\text{R}'\text{O})_2(\text{ArN})\text{Mo}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SnPh}_3)$ – 50:50.

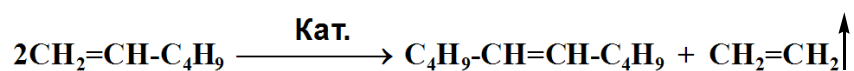
Заметных изменений в ЯМР спектрах π -комплексов при комнатной температуре в течение недели не наблюдается. Олефиновые производные $\text{PhMe}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SnR}_3$ ($\text{R} = \text{Me, Et}$) были выделены в индивидуальном состоянии с выходами 60-80% в виде устойчивых на воздухе бесцветных маслообразных веществ и их строение определено методами ИК, ^1H , ^{13}C ЯМР

спектроскопии и элементным анализом.

Образование оловосодержащих π -комплексов молибдена и несимметричных олефиновых производных происходит, вероятно, в результате β -гидридной перегруппировки промежуточного молибдациклобутанового производного, аналогично тому, как это было рассмотрено выше для реакции неофенилиденевого соединения с триэтилвинилгерманом.

5. Гомометатезис гекс-1-ена с участием молибденовых катализаторов

На заключительном этапе работы исследовались каталитические свойства синтезированных карбеновых комплексов молибдена, а также известных катализаторов в двух тестовых реакциях. Первая тестовая реакция – гомометатезис гекс-1-ена - проводилась в отсутствие растворителя при соотношении катализатор : субстрат = 1 : 300.



Кинетические исследования данного процесса (рис. 9, табл. 1) показали, что константы скоростей реакции для различных катализаторов заметно различаются.

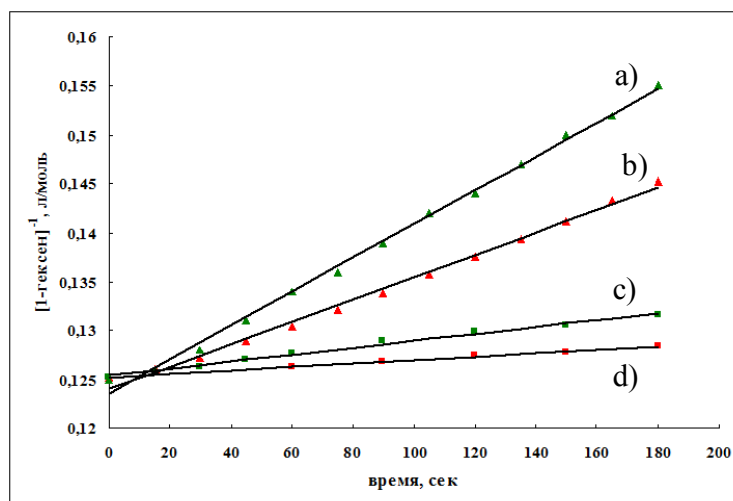


Рис. 9. Кинетические кривые гомометатезиса гекс-1-ена с использованием молибденовых катализаторов: а) $\text{Me}_3\text{Ge}-\text{C}(\text{H})=\text{Mo}(\text{NAr})(\text{OR}')_2$
 б) $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}(\text{H})=\text{Mo}(\text{NAr})(\text{OR}')_2$
 в) $\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{C}(\text{H})=\text{Mo}(\text{NAr})(\text{OR}')_2$
 г) $\text{PhMe}_2\text{Si}-\text{C}(\text{H})=\text{Mo}(\text{NAr})(\text{OR}')_2$

Табл. 1. Кинетические данные гомометатезиса гекс-1-ена с использованием молибденовых катализаторов*

катализатор	T (°C)	Конверсия (%)	$K \times 10^4$ (л/моль ⁻¹ ×с ⁻¹)
[Mo]=C(H)-Bu ^t **	22	45.55	4.77
[Mo]=C(H)-CMe ₂ Ph**	22	30.17	3.22
[Mo]=C(H)-SiMe ₃ **	20	13.98	1.14
[Mo]=C(H)-SiMe ₂ Ph	19	2.37	0.17
[Mo]=C(H)-SiPh ₃	20	2.25	0.15
[Mo]=C(H)-SiMe ₂ SiMe ₂ -C(H)=[Mo]	19	7.83	0.61
[Mo]=C(H)-GeMe ₃	26	19.10	1.73
[Mo]=C(H)-GePh ₃	26	7.63	0.35

*[кат.] : [гекс-1-ен] = 1 : 300, без растворителя, время – 3 мин.;

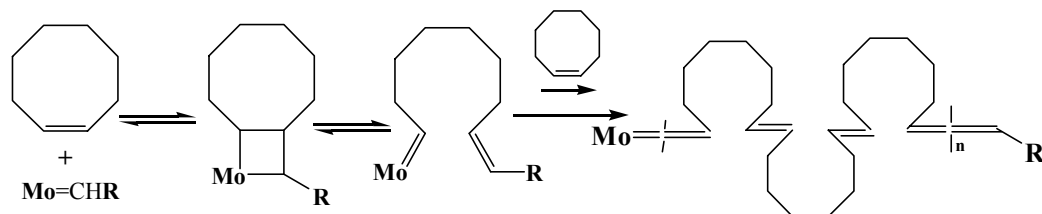
[Mo] = Mo(NAr)(OR')₂

** Известные соединения (Schrock et al., J. Am. Chem. Soc., 1990, **112**, 3875)

Так как катализаторы отличаются только строением карбенового фрагмента, можно сделать вывод, что активность катализаторов определяется природой карбенового фрагмента. Сравнение констант скоростей реакций позволяет заключить, что гетероэлементсодержащие карбеновые комплексы в целом менее активны, по сравнению с их углеводородными аналогами. Комплексы с метильными группами у атома кремния и германия $\text{Me}_3\text{Si-C(H)=Mo(NAr)(OR')}_2$, $\text{Me}_3\text{Ge-C(H)=Mo(NAr)(OR')}_2$, $\text{Me}_4\text{Si}_2[-\text{C(H)=Mo(NAr)(OR')}_2]_2$ в 3-8 раз менее активны, чем неопентиленовый катализатор $\text{Bu}^t\text{-C(H)=Mo(NAr)(OR')}_2$. Активность комплексов с фенильными группами у атома кремния или германия ($\text{PhMe}_2\text{SiC(H)=Mo(NAr)(OR')}_2$, $\text{Ph}_3\text{Si-C(H)=Mo(NAr)(OR')}_2$, $\text{Ph}_3\text{Ge-C(H)=Mo(NAr)(OR')}_2$) – в 14-32 раза меньше активности $\text{Bu}^t\text{-C(H)=Mo(NAr)(OR')}_2$.

6. Метатезисная полимеризация циклооктена с участием молибденовых катализаторов

При изучении второй тестовой реакции - метатезисной полимеризации циклооктена нами установлено, что синтезированные кремний- и германийсодержащие карбеновые комплексы инициируют полимеризацию циклооктена в массе при комнатной температуре:



Для сравнения каталитических свойств также была изучена полимеризация циклооктена с использованием известных катализаторов молибдена $\text{Bu}^t\text{-C(H)=Mo(NAr)(OR')}_2$, $\text{PhMe}_2\text{C-C(H)=Mo(NAr)(OR')}_2$ и $\text{Me}_3\text{Si-C(H)=Mo(NAr)(OR')}_2$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{R}' = \text{CMe}_2\text{CF}_3$). Полимеризация до образования твердого блока протекает в течение 10-50 минут. Для завершения реакции реакцию массу выдерживали при комнатной температуре в течение одного часа, и после этого анализировали образующиеся полимерные продукты. Было найдено, что в результате полимеризации образуются высокомолекулярные полиоктенамеры (табл. 2). Выход переосажденных полимеров составил 70-90%. Содержание *цис*- и *транс*- звеньев в полиоктенамерах определялось, как описано в литературе методом ^{13}C ЯМР спектроскопии по соотношению интегральных интенсивностей сигналов углеродных атомов, образующих двойную связь в *цис*- (129.86 м.д.) и *транс*- (130.33 м.д.) звеньях, а также углеродных атомов α -метиленовых групп при *цис*- (27.22 м.д.) и *транс*- (32.62 м.д.) звеньях.

Как видно из табл. 2, при использовании монометаллических кремний- и германийсодержащих катализаторов образуются полимеры с повышенным содержанием *цис* - звеньев. Биметаллические кремнийсодержащие инициаторы приводят к образованию полимеров с преимущественным содержанием *транс* - звеньев. Интересно отметить, что в случае инициаторов с различными углеводородными карбеновыми фрагментами также образуются различные по строению полимеры. Неопентиленовый

комплекс $\text{Bu}^t\text{-C(H)=Mo(NAr)(OR}^{\prime})_2$ приводит к образованию полиоктенамера с основным содержанием *транс* - звеньев, тогда как неофенилиденный инициатор $\text{PhMe}_2\text{C-C(H)=Mo(NAr)(OR}^{\prime})_2$ дает полимер с преимущественным содержанием *цис* - звеньев.

Табл. 2. Характеристики полиоктенамеров, полученных с использованием карбеновых комплексов молибдена*

Инициатор	транс : цис %	\overline{M}_w	\overline{M}_n	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
$[\text{Mo}]=\text{C(H)-Bu}^t$ ^a	83:17	-	-	-
$[\text{Mo}]=\text{C(H)-CMe}_2\text{Ph}$ ^a	30:70	148000	77500	1.91
$[\text{Mo}]=\text{C(H)-SiMe}_3$ ^a	40:60	569600	267000	2.13
$[\text{Mo}]=\text{C(H)-SiEt}_3$	5:95	247500	1599000	1.55
$[\text{Mo}]=\text{C(H)-SiMe}_2\text{Ph}$	42:58	263000	116800	2.25
$[\text{Mo}]=\text{C(H)-Me}_2\text{Si-CH}=[\text{Mo}]$	67:33	559500	293000	1.91
$\{[\text{Mo}]=\text{C(H)}\}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$	74:26	536534	949898	1.62
$[\text{Mo}]=\text{C(H)-GeMe}_3$	48:52	275000	108800	2.52
$[\text{Mo}]=\text{C(H)-GePh}_3$	2:98	155300	103180	1.50

*Полимеризация в массе, соотношение мономер: инициатор = 300:1,

$[\text{Mo}] = \text{Mo(NAr)(OR}^{\prime})_2$

^a Известные соединения (Schrock et al., J. Am. Chem. Soc., 1990, **112**, 3875)

Одно из возможных объяснений различного строения образующихся полимеров состоит в том, что на стадиях роста концевая группа образующейся макромолекулы, по-видимому, располагается в пространстве достаточно близко к каталитическому центру, координирует на центральный атом металла и, в зависимости от строения, определяет наиболее выгодную координацию очередной молекулы мономера, что, в конечном итоге, приводит к преимущественному образованию *транс*- или *цис*- звена в растущей макромолекуле.

7. Метатезисная полимеризация норборнена с использованием π -комплексов молибдена

При изучении каталитических свойств синтезированных гетероэлементсодержащих π -комплексов молибдена нами было найдено, что

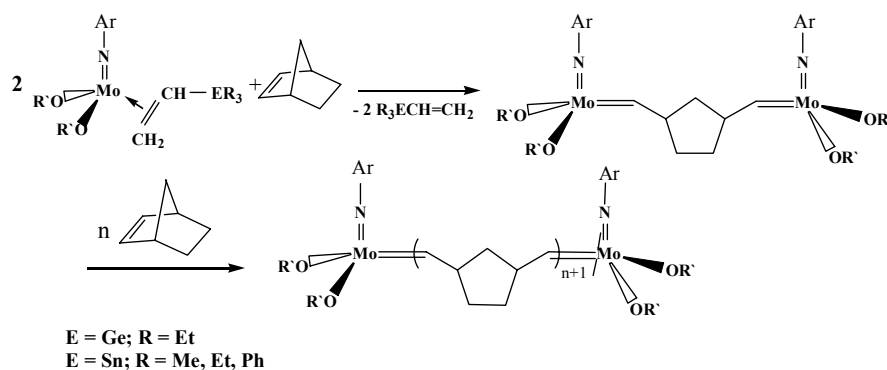
они инициируют метатезисную полимеризацию норборнена и приводят к образованию высокомолекулярных полинорборненов с преимущественным содержанием *цис*- звеньев (табл. 3). Полимеризация проводилась в растворе бензола при комнатной температуре. Реакции завершались в течение 2-3 минут. Выход переосажденных полимеров составил 90-94%. Содержание *цис*- и *транс*- звеньев в полимерах определялось методом ^{13}C ЯМР-спектроскопии по соотношению интегральных интенсивностей сигналов углеродных атомов, образующих двойную связь в *цис*- (133.88 м.д.) и *транс*- (133.10 м.д.) звеньях, а также углеродных атомов α -метиленовых групп при *цис*- (38.67 м.д.) и *транс*- (43.15 м.д.) звеньях.

Табл.3. Характеристики полимеров, полученных с использованием гетероэлементсодержащих π - комплексов молибдена*

Инициатор	транс : цис %	\overline{M}_w	\overline{M}_n	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
$(\text{R}'\text{O})_2(\text{ArN})\text{Mo}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{GeEt}_3)$	26:74	2177400	796300	2.73
$(\text{R}'\text{O})_2(\text{ArN})\text{Mo}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SnMe}_3)$	29:71	286363	225340	1.27
$(\text{R}'\text{O})_2(\text{ArN})\text{Mo}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SnEt}_3)$	23:77	1107500	557700	1.98
$(\text{R}'\text{O})_2(\text{ArN})\text{Mo}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SnPh}_3)$	27:73	1390000	955000	1.46

*соотношение мономер: инициатор = 50:1

Иницирующую способность π -комплексов молибдена можно объяснить тем, что при взаимодействии соединений с циклоолефином, вероятно, происходит образование карбеновых комплексов, которые в дальнейшем участвуют в стадиях роста цепи:



Выводы

1. Синтезированы новые моно- и биметаллические карбеновые комплексы молибдена с кремний- и германийсодержащими карбеновыми фрагментами $R_3E-C(H)=Mo(NAr)(OR')_2$ ($E = Si, Ge$), $R_2E[-C(H)=Mo(NAr)(OR')_2]_2$, ($E = Si, Ge$) $Me_4Si_2[-C(H)=Mo(NAr)(OR')_2]_2$, ($Ar = 2,6-Pr^i_2C_6H_3$; $R' = CMe_2CF_3$). Соединения получены методом стехиометрического метатезиса между алкилиденовыми производными молибдена и гетероэлементсодержащими винильными реагентами. Строение большей части карбеновых комплексов установлено рентгеноструктурным анализом.
2. Получены и структурно охарактеризованы ранее неизвестные кремний-, германий- и оловосодержащие имидаалкильные производные молибдена $(ArN)_2Mo(CH_2EMe_3)_2$ ($E = Si, Ge, Sn$). Найдено, что их реакции с трифторметансульфоновой кислотой, в отличие от аналогичной реакции углеводородного аналога $(ArN)_2Mo(CH_2Bu^t)_2$, не приводят к образованию карбеновых комплексов.
3. Установлено, что взаимодействие алкилиденового соединения $PhMe_2C-C(H)Mo(NAr)(OR')_2$ с триэтилвинилгерманом и оловоорганическими винильными реагентами приводит к образованию новых π -комплексов молибдена $(R_3ECH=CH_2)Mo(NAr)(OR')_2$ ($E = Ge, R = Et$; $E = Sn, R = Me, Et, Ph$).
4. Найдено, что синтезированные кремний- и германийсодержащие карбеновые комплексы катализируют гомометатезис гекс-1-ена, их каталитическая активность зависит от природы карбеновых фрагментов. Комплексы, содержащие алкильные группы у атомов кремния и германия, в 3-8 раз менее активны по сравнению с известными молибденовыми катализаторами с углеводородными карбеновыми фрагментами. Комплексы, содержащие фенильные группы у кремния и германия - в 14-32 раза менее активны по сравнению с углеводородными аналогами.
5. Показано, что полученные гетероэлементсодержащие карбеновые комплексы являются активными инициаторами метатезисной полимеризации

циклооктена и приводят к образованию высокомолекулярных полиоктенамеров. При использовании монометаллических кремний- и германийсодержащих молибденовых инициаторов образуются полимеры с преимущественным содержанием *цис* - звеньев. В случае биметаллических инициаторов образующиеся полиоктенамеры содержат преимущественно *транс*- звенья.

6. Установлено, что гетероэлементсодержащие π -комплексы молибдена инициируют метатезисную полимеризацию норборнена и приводят к образованию высокомолекулярных полинорборненов с преимущественным содержанием *цис* - звеньев.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Л. Н. Бочкарев, А. В. Никитинский, А. А. Скатова, Ю. Е. Беганцова, В. И. Щербаков, И. П. Малышева, Г. В. Басова, Г. К. Фукин, Ю. А. Курский, С. Я. Хоршев, Ю. П. Баринаова, Г. А. Абакумов. Синтез и строение кремний, германий- и оловосодержащих алкилидидных комплексов молибдена $(ArN)_2Mo(CH_2ECH_3)_2$ (E = Si, Ge, Sn) // Изв. АН, Сер. хим. – 2005.- № 3.- С. 597-600.
2. Ю. Е. Беганцова, Л. Н. Бочкарев, Ю. П. Баринаова, Г. В. Басова, Н. Е. Столярова, И. К. Григорьева, И. П. Малышева, Г. К. Фукин, Е. В. Баранов, Ю. А. Курский, Г. А. Абакумов. Синтез и каталитические свойства полиядерных кремнийсодержащих карбеновых комплексов молибдена // Изв. АН, Сер. хим. – 2007. - № 2 .- С. 247-252.
3. L. N. Bochkarev, Yu. E. Begantsova, V. I. Scherbakov, I. P. Malysheva, G. V. Basova, N. E. Stolyarova, I. K. Grigorieva, A. L. Bochkarev, Yu. P. Barinova, G. K. Fukin, E. V. Baranov, Yu. A. Kurckii, G. A. Abakumov. Synthesis and some properties of 14 group element-containing Alkylidene complexes of molybdenum and tungsten // J. Organomet. Chem. - 2005. - V. 690. - P. 5720-5727.
4. Ю. Е. Беганцова, А. В. Никитинский, Л. Н. Бочкарев, В. И. Щербаков, Н.

- Е. Столярова, И. К. Григорьева, И. П. Малышева, Г. В. Басова, Г. К. Фукин, Ю. А. Курский, С. Я. Хоршев, Ю. П. Баринаова, Г. А. Абакумов. Синтез, строение и некоторые свойства кремний-, германий- и оловосодержащих алкилимидных и карбеновых комплексов молибдена // IV Всероссийская конференция по химии кластеров «Полиядерные системы и активация малых молекул». - Иваново. - 2004. - Тез. докл. - С. 47.
5. Yu. E. Begantsova, L. N. Bochkaev, V. I. Shcherbakov, N. E. Stolyarova, I. K. Grigorieva, I. P. Malysheva, G. V. Basova, G. K. Fukin, E. V. Baranov, Yu. A. Kurskii, Yu. P. Barinova, G. A. Abakumov. Heteroelement-containing carbene complexes of molybdenum. Synthesis and catalytic properties in olefin metathesis reaction // Abstr. of the International Conference "From molecules toward materials". - Nizhnyi Novgorod. - 2005. - P. 9.
6. Ю. Е. Беганцова, Ю. П. Баринаова, Л. Н. Бочкаев. Новые би- и полиядерные кремнийсодержащие карбеновые комплексы молибдена. Синтез, строение и активность в реакциях метатезиса олефинов // XI Нижегородская сессия молодых ученых. - Н. Новгород. - 2006. - Тез. докл. – С. 118.
7. Yu. E. Begantsova, L. N. Bochkaev, V. I. Scherbakov, N. E. Stolyarova, I. K. Grigorieva, I. P. Malysheva, G. V. Basova, Yu. P. Barinova, G. K. Fukin, E. V. Baranov, Yu. A. Kurskii, G. A. Abakumov. Synthesis and structure of polynuclear heteroelement containing carbene complexes of molybdenum // Vth Conference of Clusters Chemistry and Polynuclear Compounds. – Astrakhan. – Book of abstracts. – 2006. – P. 10.
8. Ю. Е. Беганцова, Л. Н. Бочкаев, Ю. П. Баринаова, А. И. Кириллов, А. В. Арапова, Г. А. Абакумов. Влияние строения молибденовых катализаторов на структуру и свойства полиоктенамеров, образующихся при метатезисной полимеризации с раскрытием цикла // IV Всероссийская Каргинская конференция. - Москва. – 2007. - Тез. докл. - С. 55.
9. Ю. П. Баринаова, Ю. Е. Беганцова, Л. Н. Бочкаев. Синтез и каталитические свойства би- и полиядерных карбеновых комплексов

молибдена // XII Нижегородская сессия молодых ученых. - Н. Новгород. – 2007. - Тез. докл. - С. 140.

10. Ю. Е. Беганцова, Ю. П. Баринова, Л. Н. Бочкарев, Н. Е. Столярова, Г. В. Басова, И. П. Малышева, И. К. Григорьева, Г. А. Абакумов. Синтез строение и каталитические свойства би- и полиядерных карбеновых комплексов молибдена // XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. – Одесса. – 2007. – Тез. докл. – С. 289.

11. Yu. P. Barinova, Yu. E. Begantsova, L. N. Bochkarev, G. V. Basova, N. E. Stolyarova, I. K. Grigorieva, I. P. Malysheva, G. K. Fukin, Yu. A. Kurskii, G. A. Abakumov. Synthesis, structure and catalytic properties of heteroelement-containing carbene complexes of molybdenum // International Conference on Organometallic and Coordination Chemistry. - 2008. - Тез. докл. – P. Y2.

12. Yu. E. Begantsova, Yu. P. Barinova, L. N. Bochkarev, N. E. Stolyarova, I. K. Grigorieva, I. P. Malysheva, G. V. Basova, G. K. Fukin, Yu. V. Kochneva, G. A. Abakumov. Bi- and polynuclear silicon-containing carbene complexes of molybdenum. Synthesis, structures and catalytic properties // International Conference on Organometallic and Coordination Chemistry. - 2008. - Тез. докл. – P. 8.