

Е.М. Евстигнеева
Р.С. Шамсиев
В.Р. Флид

КЛЮЧЕВЫЕ ИНТЕРМЕДИАТЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ НОРБОРНАДИЕНА

УДК: 544.473-039.63-386, 547.592.3, 544.476, 544.142.3, 544.18

В обзоре рассмотрены каталитические реакции, для которых удалось выделить ключевые интермедиаты – комплексы Mo, Ni и Pd с производными норборнена. На примере циклодимеризации норборнадиена описан поиск таких интермедиатов расчетными методами.

Явление катализа непосредственно связано с химией активных промежуточных соединений – интермедиатов. Их взаимные превращения в значительной мере формируют каталитический цикл реакции. Наибольшие успехи в изучении интермедиатов, несомненно, достигнуты в гомогенном металлокомплексном катализе. Благодаря разнообразным приемам исследования механизма для некоторых реакций, протекающих с участием металлокомплексов, достоверно установлены стадии каталитического цикла и даже выделены промежуточные соединения. К сожалению, такие случаи достаточно редки, поскольку интермедиаты являются весьма лабильными частицами, а их концентрация порой исчезающе мала. Сейчас, благодаря современным инструментальным методам, в первую очередь ЯМР-спектроскопии, возможности детального исследования механизмов реакции, катализируемых металлокомплексными в растворах, значительно расширяются. Тем не менее, все чаще входит в практику использование теоретических подходов, которые позволяют не только объяснить и детализировать особенности механизма каталитического действия, но и ставить перед экспериментаторами новые задачи для направленного усовершенствования каталитических систем. Такой симбиоз современных экспериментальных и квантово-химических подходов, имеющих обратные связи, призван оптимизировать

изучение механизмов каталитических процессов.

В полной мере все высказанные суждения относятся к каталитическим реакциям с участием норборнадиена.



НБН



НБД

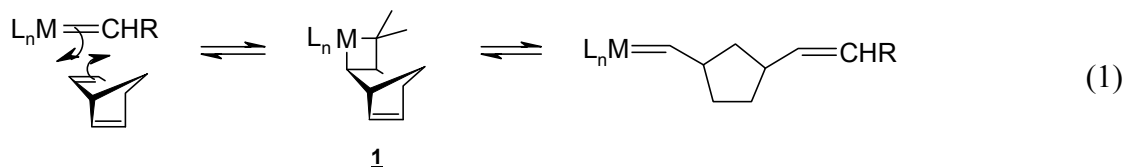
Норборнен, бицикло[2.2.1]гептен–2 (НБН) и норборнадиен, бицикло[2.2.1]гепта–2,5–диен (НБД) являются ненасыщенными углеводородами с напряженной бициклической системой, которая делает их уникальными субстратами для реакций, катализируемых комплексами переходных металлов [1]. Напряженные циклические олефины образуют более прочные связи с металлами и вследствие этого сами по себе способны быть эффективными лигандами. Высокая устойчивость их комплексов с металлами позволяет идентифицировать и даже выделять интермедиаты из реальных каталитических растворов, а также исследовать модельные реакции, подтверждая механизм и изучая его детально.

Несомненно, в представленном обзоре невозможно полностью охватить все многообразие превращений, присущих этому уникальному субстрату. Поэтому мы ограничились рассмотрением некоторых практически важных и интересных реакций с участием НБД: метатезисная полимеризация, аллилирование и арилирование олефинов, сополимеризация с монооксидом углерода, циклическая гомодимеризация НБД. С нашей точки зрения исследователям этих процессов удалось наиболее значительно продвинуться в изучении их механизмов и установлении природы ключевых интермедиатов.

1. Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла.

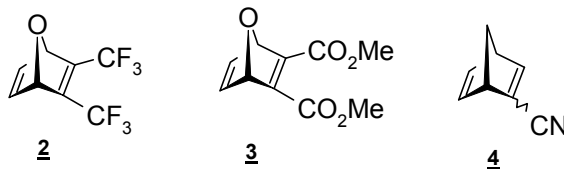
Эта реакция, катализируемая алкилиденновыми комплексами, является вариантом метатезиса олефинов, имеющим большое практическое значение [2]. Мономерами являются

напряженные циклические олефины, а продуктами – стереорегулярные и монодисперсные (с полидисперсностью $M_w/M_n=1,03\div 1,1$) полимеры и сополимеры, которые трудно получить в результате традиционных (радикальных или других) методов полимеризации (1).



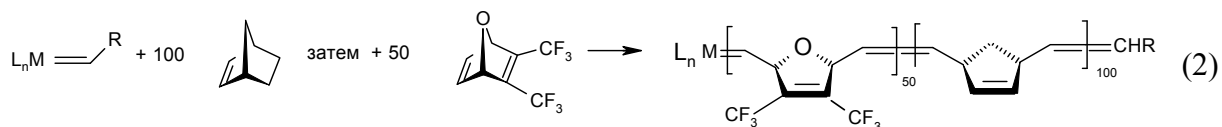
В ходе роста цепи катализатор остается связанным с субстратом карбеновой связью. Движущей силой процесса является напряжение в кольце мономера, способствующее сдвигу равновесия первой стадии в сторону металациклобутана 1.

Производные и аналоги норборнена 2 – 4 особенно популярны в качестве мономеров, так как они легко могут быть получены реакцией Дильса-Альдера. В замещенных НБД-субстратах селективно раскрывается только незамещенная двойная связь.



Важной особенностью механизма является то, что катализ осуществляется «живым» катализатором. Так, можно сначала заподимеризовать 100 эквивалентов НБН, затем после его полного превращения

добавить второй мономер (2), получая, таким образом, двух- и даже трехблочные сополимеры, применяющиеся, в частности, в микроэлектронике и в производстве наноматериалов.



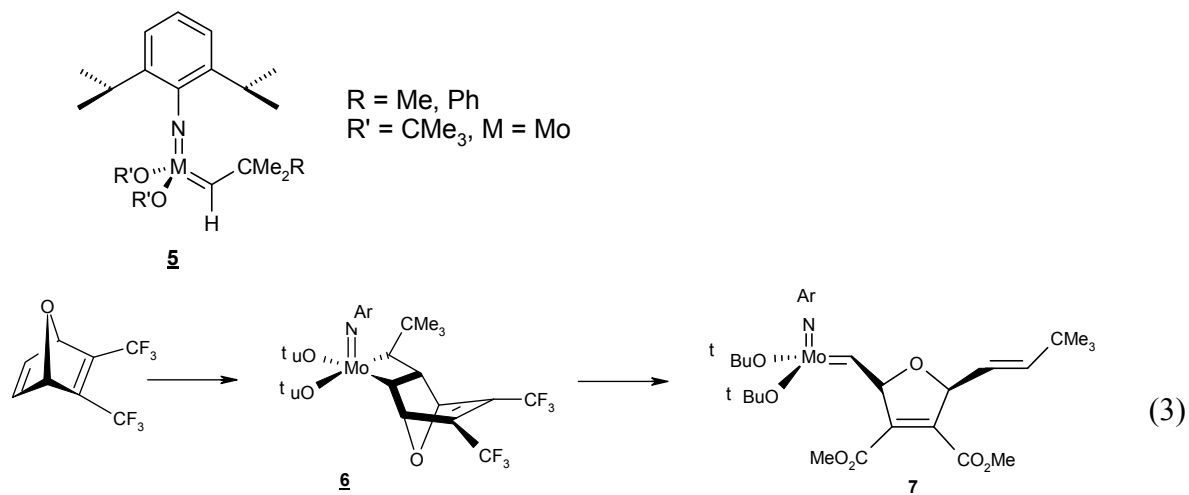
Прямое доказательство того, что полимеризация проходит через образование металациклобутановых интермедиатов, было получено при исследовании метатезиса функционализированных 7-оксанорборнадиенов на катализаторе 5 [3]. Удалось выделить и охарактеризовать методом рентгеноструктурного анализа комплекс 6, имеющий квадратно-пирамидальную структуру с плоским строением фрагмента MC_3 . Комплекс 6 достаточно устойчив в растворах, что позволило не только идентифицировать сигналы металациклобутана в спектрах ЯМР, но и осуществить мониторинг раскрытия цикла (3). По мере образования 7, в спектрах 1H ЯМР появляются сигналы двух

алкилиденовых протонов при 11,233 и 11,072 м.д. в соотношении 9:1, относящиеся к *син* и *анти* ротамерным формам, различающимся ориентацией заместителя у алкилиденового лиганда относительно амидного атома азота.

Сравнительные эксперименты для различных субстратов выявили неожиданно более высокую реакционную способность 7-окса НБН-производных по сравнению с карбоциклическими в реакции с 5. Предположительно, к повышению скорости образования металацикла приводит ускорение координации металла с субстратом вследствие взаимодействия с неподеленной парой электронов кислорода. Однако для

реакции роста цепи наблюдается противоположная закономерность, что можно объяснить стерическими причинами. Благодаря индукционному эффекту атома кислорода в положении 7 норборнена

комплексы типа **7** более стабилизированы по сравнению с карбоциклическими аналогами, что также сыграло положительную роль в процессе их выделения.



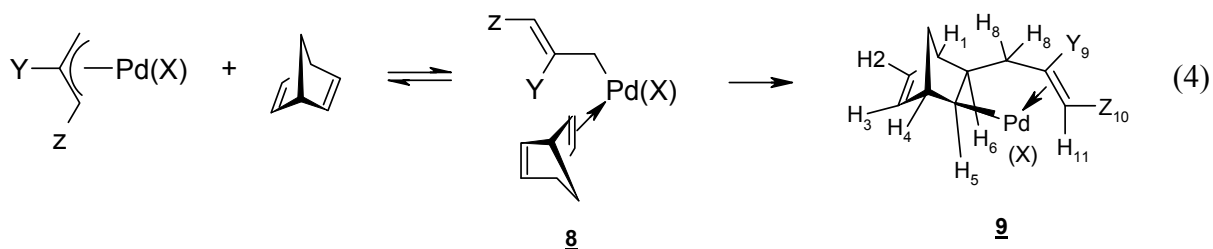
2. Интермедиаты в реакциях, протекающих через внедрение двойной связи НБН (НБД) по связи металл-углерод.

Реакции внедрения олефина в связь металл-углерод являются ключевыми стадиями большинства каталитических реакций. Если внедрение НБН или НБД происходит по связи металла с атомом углерода ненасыщенного (арильного или аллильного) лиганда, то последний после внедрения остается связанным с металлом η^2 -связью. В образующихся таким образом металациклах по стерическим причинам не происходит β -

элиминирования водорода, и они претерпевают ряд превращений до тех пор, пока не станет возможным β -элиминирование и высвобождение металла. Такая особенность НБН-производных используется для разработки новых оригинальных методов формирования С-С-связи.

а) внедрение по связи металл-аллил.

Стехиометрическое внедрение НБД в комплексе **8** явилось первым доказательством ранее постулируемой стадии внедрения олефина по связи металл-углерод [4].



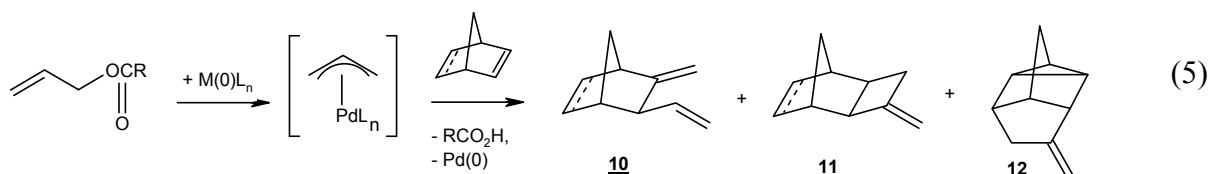
$Y = \text{H, CH}_3$; $Z = \text{H, CH}_3$; $X = \text{гексафторацетилацетонат}$

Продукт **9** был охарактеризован методами ПМР, масс-спектрологии и элементного анализа. Структура интермедиата основана на следующих данных. Константа $J_{5,6} = 7$ Гц свидетельствует о *цис*-расположении H_5 и H_6 протонов, низкие значения $J_{1,6}$ и $J_{4,5}$ (< 2 Гц) указывают на их *эндо*-положение, тогда как для *экзо*-протонов эти

константы составляют обычно 3-4 Гц. Сигналы H_{10} и H_{11} , равные соответственно 3,6 и 3,5 м.д., свидетельствуют об экранировании за счет координации олефина с металлом. Напротив, химсдвиги H_2 и H_3 (5,8 м.д.) остаются неизменными по сравнению с некоординированным НБН. Позднее было показано, что стадия образования

циклического комплекса может быть обратимой в зависимости от лиганда X. В случае $X = \text{Hal}$ это равновесие смещается в сторону промежуточного σ -аллильного комплекса **8** с π -координированным НБН [5]. Важно отметить, что межмолекулярный характер внедрения по связи металл-аллил проявляется исключительно для НБН-производных. Другие (ненапряженные) олефины внедряются исключительно внутримолекулярно. Впоследствии был разработан каталитический метод

аллилирования напряженной двойной связи в НБН [6] и НБД [7, 8], основанный на реакции внедрения координированной двойной связи в интермедиате, аналогичном **9**. Источником аллильных фрагментов являются аллиловые эфиры органических кислот, которые подвергаются окислительному присоединению к нольвалентным комплексам никеля [1] или палладия [9], стабилизированным, соответственно, фосфитными или фосфиновыми лигандами (5).



Реакция позволяет получать в одну стадию уникальные по структуре соединения **10-12**, имеющие в своем составе две или более двойные связи с различной реакционной способностью. Последнее обстоятельство весьма ценно при использовании этих соединений, в частности, как мономеров для метатезисной полимеризации и как сомономеров для синтетических каучуков специального назначения.

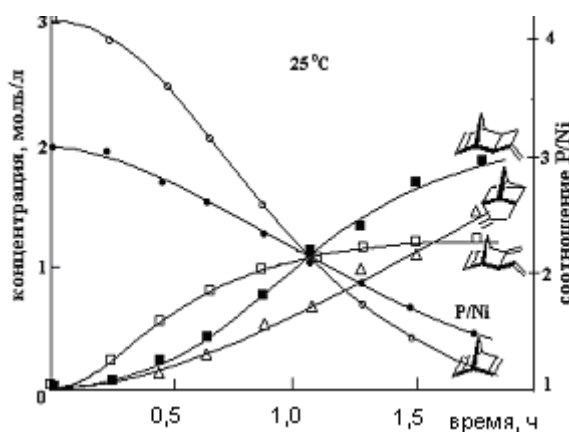


Рис.1. Изменение концентрации НБД, продуктов его аллилирования и соотношения P/Ni в ходе кинетического опыта.

Одинаковое строение продуктов указывает на общность механизма при катализе комплексами никеля и палладия, хотя параметры процесса (активность катализатора, селективность) различны. Для никель-фосфитных систем были получены кинетические данные (рис.1),

указывающие на то, что образованию каждого из продуктов предшествует соответствующий интермедиат, содержащий в координационной сфере определенное число фосфитных лигандов (схема 1).

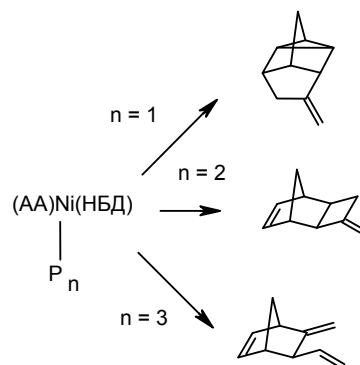


Схема 1. Влияние числа фосфитных лигандов в координационной сфере никеля (0) на селективность аллилирования НБД.

Комплексы палладия с различным количеством фосфиновых лигандов, участвующие в равновесии (6), также были зафиксированы методом ЯМР ^{31}P в модельных системах и в условиях каталитического процесса [10].



В пользу схемы 1 свидетельствует наблюдавшееся для палладиевых комплексов повышение селективности по метиленвинильному производному **10** при замене аллилацетата на более объемные аллилбензоат и аллилпивалат. Влияние

объема фосфинового лиганда и строения уходящей аллильной группы на селективность изучается авторами в настоящее время.

Для никелевых комплексов был предложен механизм каталитического аллилирования НБД (схема 2). Молекула НБД, координируясь на атоме никеля, вызывает η^3 - η^1 -изомеризацию аллильного лиганда и внедряется по связи η^1 -аллил – металл. Затем, в зависимости от n ,

осуществляются различные направления циклизации, которые завершаются β -элиминированием, образованием продуктов и регенерацией NiP_n , к которому быстро окислительно присоединяется молекула аллилацетата из раствора. При $n=1$ происходит хелатная координация НБД в комплексе, что вызывает образование продукта **12**, имеющего нортрицикленовое строение.

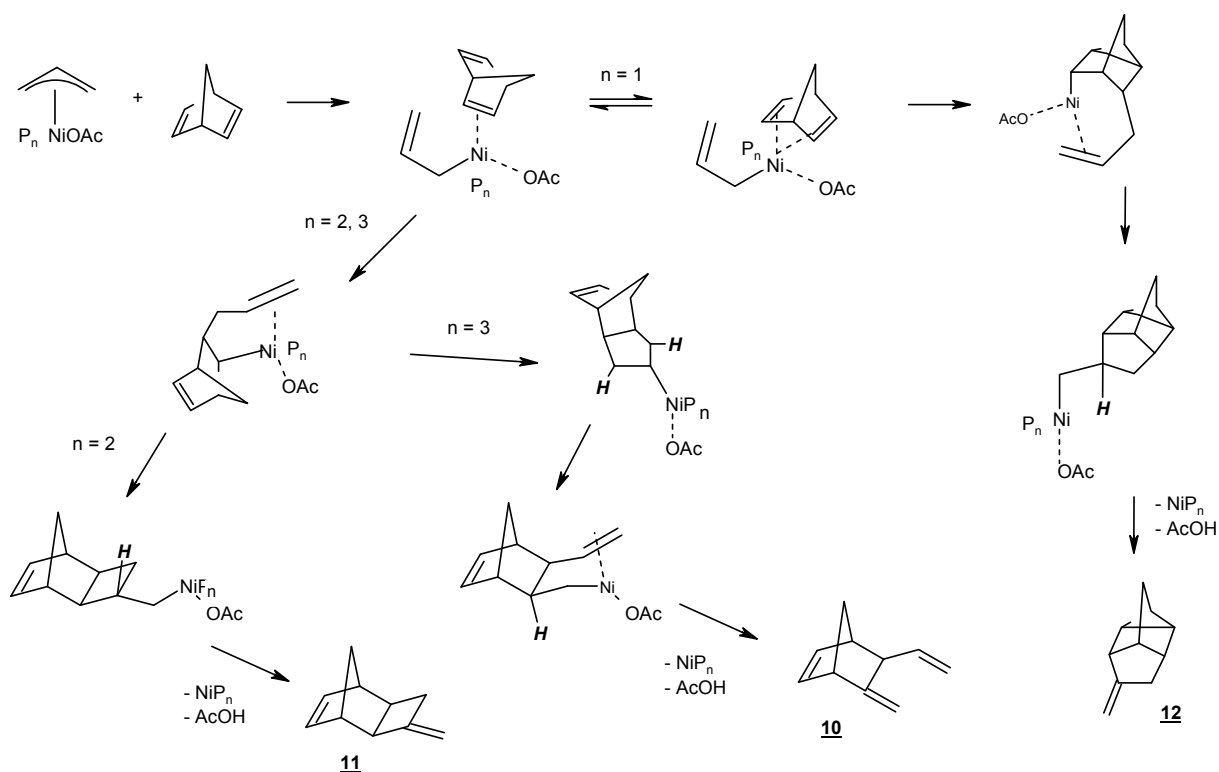


Схема 2. Механизм каталитического аллилирования НБД аллилацетатом.

Эксперименты с полностью дейтерированным аллилацетатом согласуются с предполагаемым механизмом и однозначно подтверждают стадию β -гидридного переноса (схема 3).

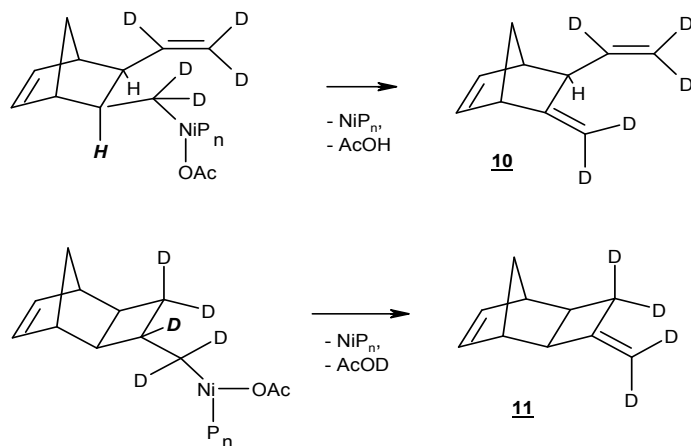


Схема 3. Фрагмент механизма каталитического аллилирования НБД аллилацетатом с использованием модельной системы $C_3D_5OCOD_3$ – НБД.

Так молекулярные массы продуктов **10** и **11** составляют, соответственно, 137 и 136, что соответствует предполагаемому отрыву атома водорода из НБД-кольца для **11** и β -элиминированию в пределах аллильного фрагмента при образовании **10**.

Недавно были проведены квантово-химические расчеты реакции внедрения этилена в связь палладий-аллил [11], прояснившие некоторые спорные детали механизма. С наименьшей энергией активации осуществляется внедрение в

катионных комплексах (схема 4), при этом аллильный лиганд остается π -связанным и не изомеризуется в σ -аллильный. Энергетический барьер реакции значительно понижается в присутствии донорных – олефиновых или фосфиновых – лигандов, которые увеличивают способность металла к обратному связыванию с внедряющимся олефином. При этом понижается порядок связи в координированном олефине, что приводит к его более благоприятной для внедрения ориентации.

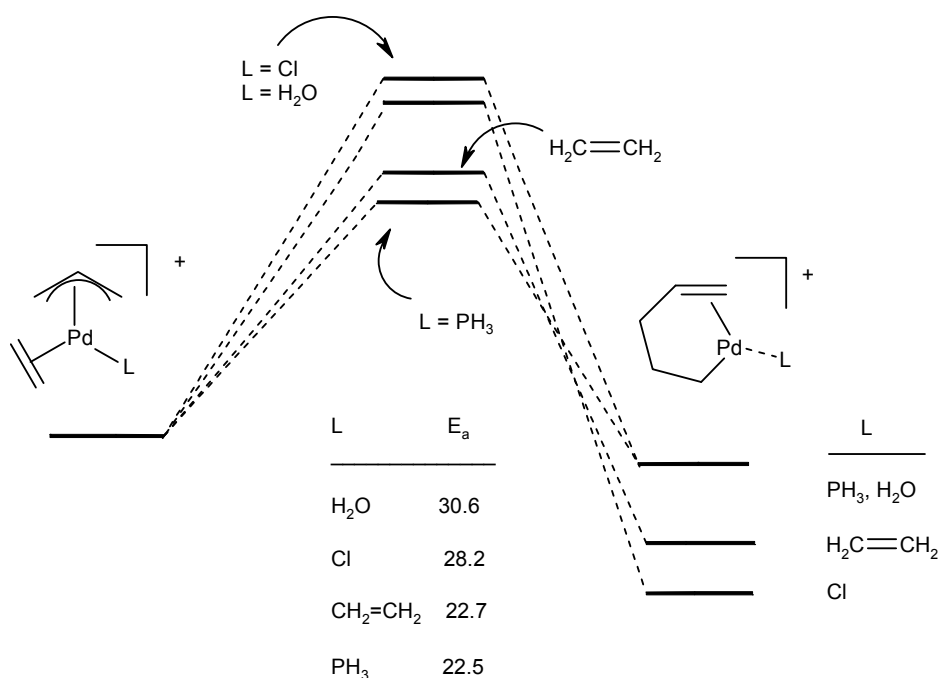


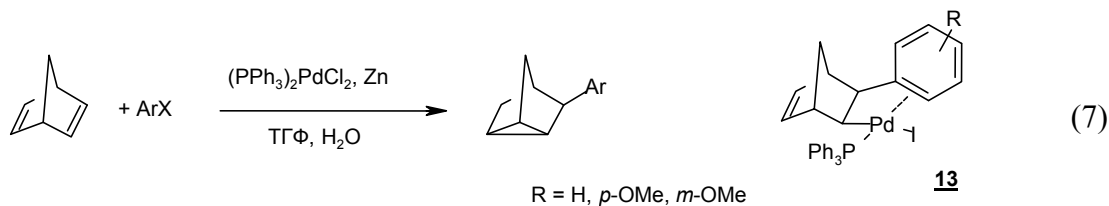
Схема 4. Профили энергии для реакции внедрения этилена в η^3 -аллильном комплексе палладия.

б) внедрение по связи металл-арил.

Комплексы **13** с достаточно редким η^2 -типом координации аренового лиганда были выделены в условиях каталитической реакции НБН или НБД с арилиодидами (7) [12].

Они также были получены в модельной стехиометрической реакции $\text{PdI}(\text{Ar})(\text{PPh}_3)_2$ с избытком НБД при 50°C и охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа и ЯМР. Арильный лиганд координирован в **13** именно как η^2 -лиганд, вследствие чего происходит частичная

потеря ароматичности, проявляющаяся в альтернировании расстояний между атомами углерода фенильного кольца. Комплекс имеет плоскочватратную структуру, в которой металл и арил *цис*-, *экзо*- ориентированы относительно норборненильного фрагмента. При температуре 40°C, согласно ЯМР данным, происходит быстрое вращение фенила вокруг его связи с норборненом, однако при -40 °C состояние комплекса в растворе соответствует структуре **13**.



В процессе дальнейшего изучения реакций данных комплексов была установлена их способность при определенных условиях внутримолекулярно активировать достаточно инертную С-Н-связь в аренах [13].

Был синтезирован комплекс **14** (схема 5), являющийся продуктом внедрения НБН в катионном комплексе с тридентатным лигандом

и содержащий σ-связь палладий-арил.

Предположительно активация связи С-Н происходит в результате электрофильной атаки палладия в **15** с образованием интермедиата Уиланда **16**. Обратимый характер такой активации (быстрое равновесие между **15** и **16**) был доказан экспериментами с пентадейтерийзамещенным исходным комплексом.

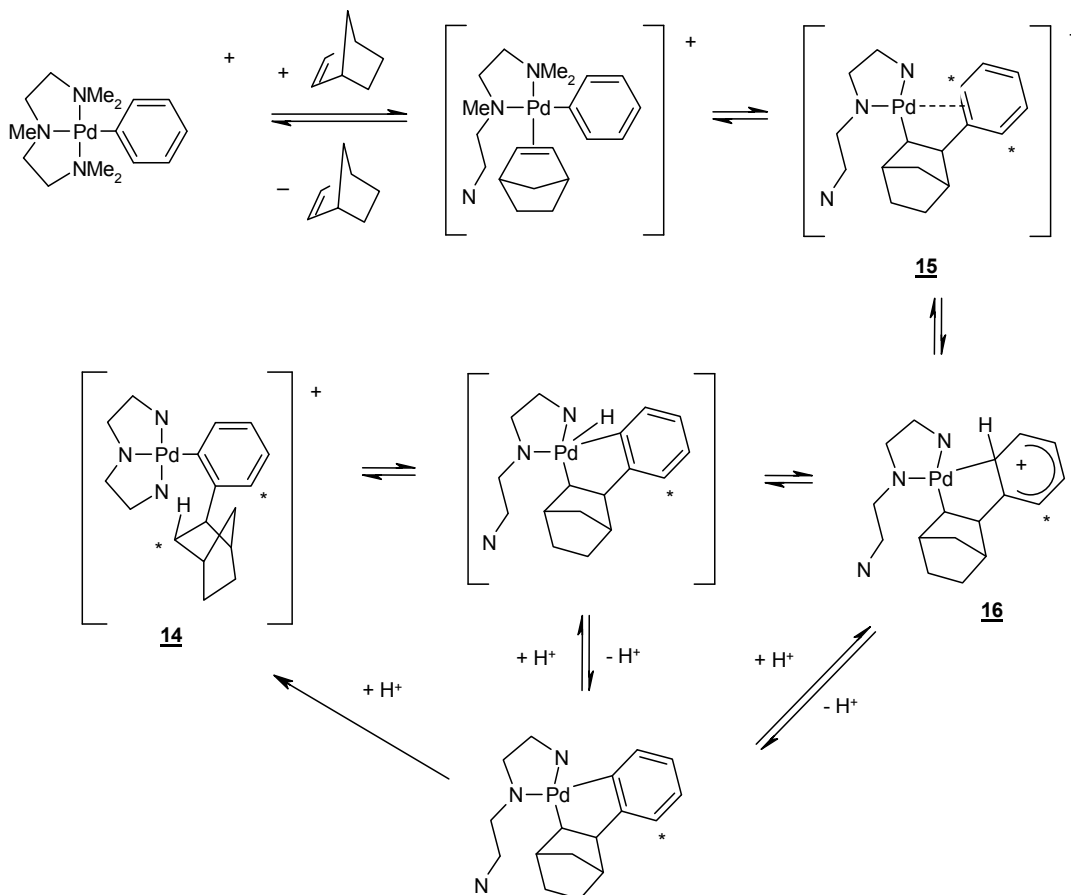


Схема 5. Механизм активации С-Н связи в арильных комплексах (звездочками отмечены атомы углерода, связанные как с атомами дейтерия, так и водорода в реакции с CD₅I) [13].

Подобная внутримолекулярная активация связи С-Н была использована для разработки каталитического селективного *о*- и *о,о'*-алкилирования арилиодидов [14]

В основе метода (схема 6) лежит обнаруженная авторами способность палладациклов, образованных из НБН и арилгалогенидов, к окислительному присоединению алкилгалогенидов с образованием комплексов Pd(IV). Последние подвергаются быстрому восстановительному элиминированию с образованием *орто*-замещенного

комплекса Pd(0), который дает новый металацикл.

Окислительное присоединение второй молекулы RX и восстановительное элиминирование дает *о,о'*-дизамещенный комплекс Pd(II), из которого вследствие неблагоприятного стерического взаимодействия элиминируется молекула НБД.

На стадии, завершающей каталитический цикл, происходит регенерация Pd(0) одним из уже известных способов, например, реакцией с алкенами (8). В данном процессе НБН играет роль со-катализатора.

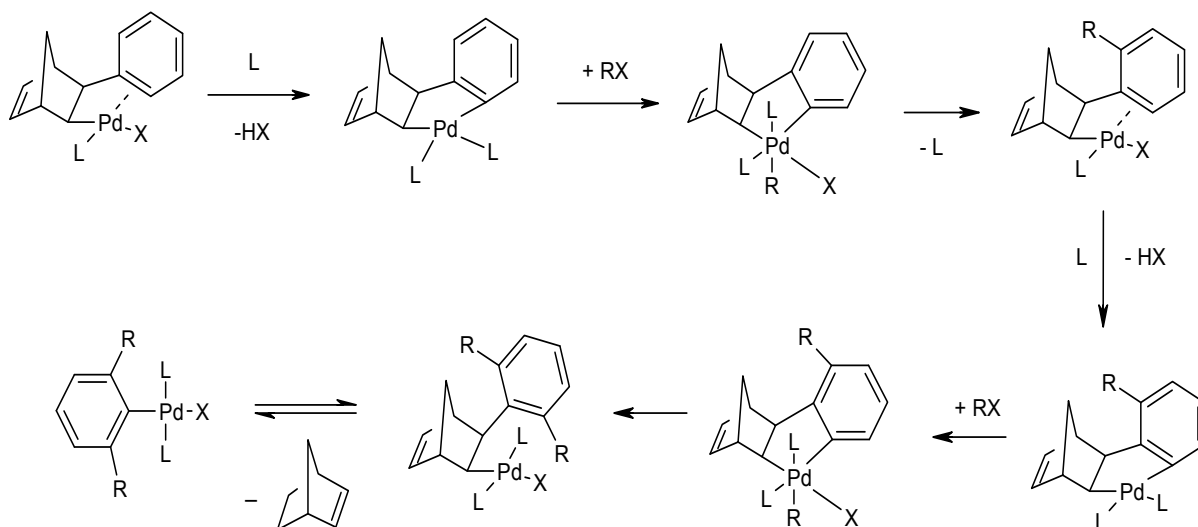
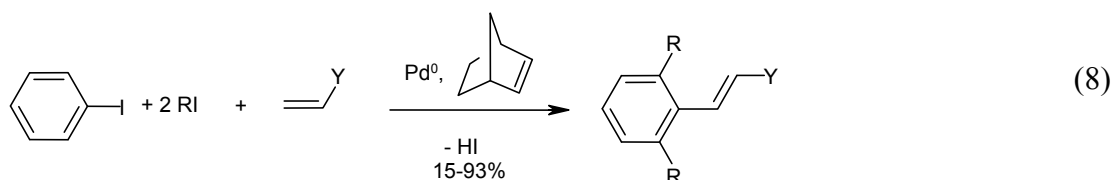
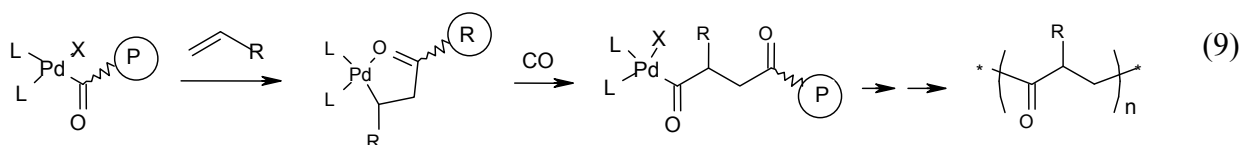


Схема 6. Механизм о,о'- диалкилирования аренов.

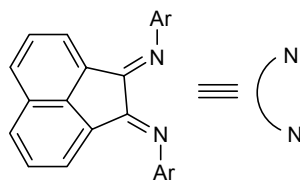


3. Сополимеризации НБД с монооксидом углерода.

Сополимеризация олефинов с монооксидом углерода (9) приводит к поликетонам и эффективно катализируется комплексами типа $\text{PdX}_2(\text{L-L})$ (L-L является хелатным фосфорным или азотным лигандом) [15, 16]. Замечательно, что в ходе реакции осуществляется четкое последовательное внедрение молекул CO и алкена в связь палладий-углерод.



Негибкие хелатные лиганды **17** не только ускоряют внедрение олефина, но и стабилизируют образующиеся Pd-ацильные и Pd-алкильные комплексы.

**17**

Стехиометрически осуществлена последовательность стадий, предположительно составляющих механизм реакции (9) [17] (схема 7).

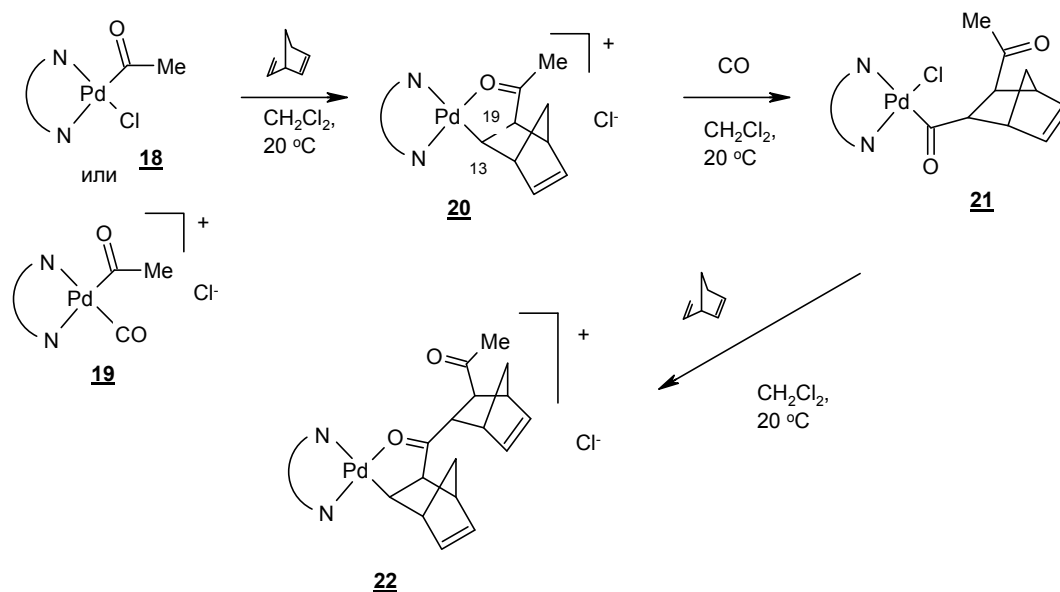


Схема 7. Механизм сополимеризации НБД и СО.

Нейтральный **18** и катионный **19** комплексы были получены в результате внедрения СО в соответствующие алкильные предшественники. Дальнейшее внедрение НБД дало достаточно устойчивый в твердом состоянии **20**, который был охарактеризован методами ИК, ^1H и ^{13}C ЯМР. Частота колебания СО, равная 1600 см^{-1} , величина ее химсдвига 240 м.д. и химсдвиг метильной группы $2,4\text{ м.д.}$ свидетельствуют о координации карбонильной группы ацильного лиганда с образованием пятичленного палладацикла. *Цис-,экзо-* присоединение PdC(O)Me к двойной связи НБД подтверждается величиной констант спин-спинового взаимодействия $^3J(\text{H}_{13}-\text{H}_{19})$, составляющей около 6 Гц. Существование хлорид-аниона вне координационной сферы комплекса следует из данных по удельной электропроводности в растворах дихлорметана, которая для **20** равна $80,9\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$, а для его нейтрального предшественника **18** – $3,4\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$.

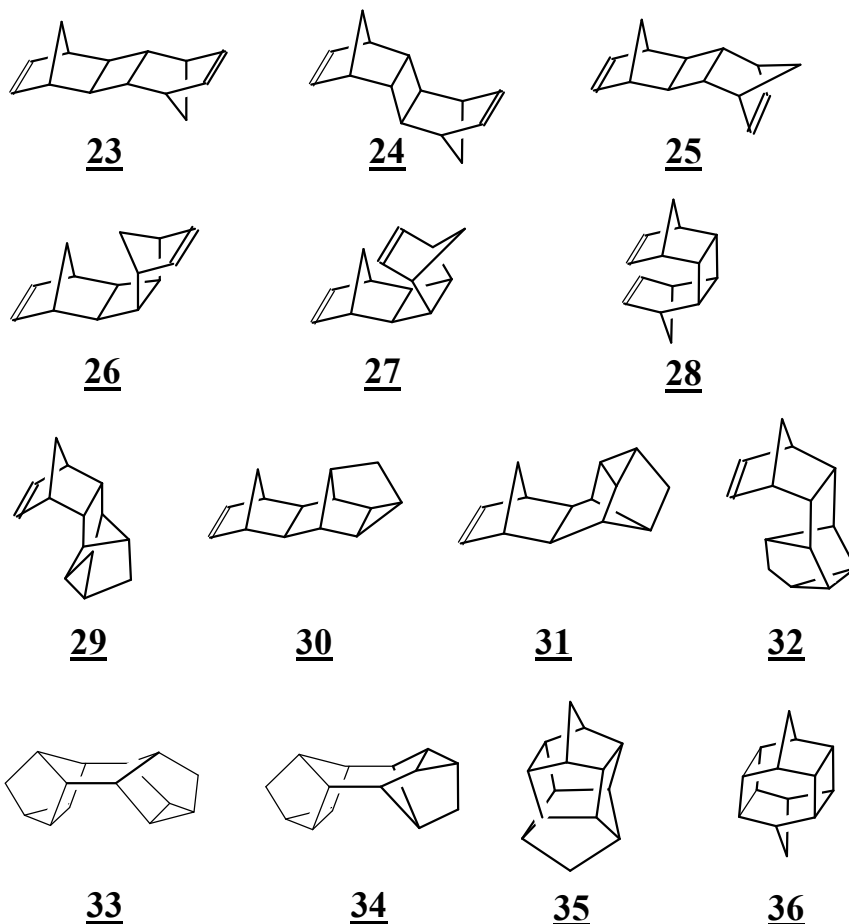
В ^1H ЯМР спектрах продукта карбонилирования комплекса **20** наблюдается сдвиг сигналов H_{13} от $2,0\text{ м.д.}$ в сторону высоких частот (до $4,0\text{ м.д.}$). Сигнал метильной группы при $2,1\text{ м.д.}$ и двух сигналов карбонильных атомов углерода при $222,0$ и $210,1\text{ м.д.}$ свидетельствуют о координации хлорида с металлом и существовании

интермедиата **21** в электрически нейтральной форме. Это подтверждается низкой удельной электропроводностью раствора ($5,8\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$) и широкой полосой поглощения двух перекрывающихся карбонильных групп в ИК-спектре при 1699 см^{-1} .

В продукте **22** *цис-,экзо-*присоединение фрагмента PdC(O)R к двойной связи НБД подтверждается константой спин-спинового взаимодействия $^3J(\text{H}_{13}-\text{H}_{19})$, равной $5,8\text{ Гц.}$ В спектрах ЯМР присутствуют сигналы двух фрагментов НБД, сигналы одного из них аналогичны сигналам НБД-фрагмента комплекса **20**, а другого – сигналам НБД-фрагмента комплекса **21**. Химсдвиг карбонильной группы, входящей в палладацикл, равен $241,2\text{ м.д.}$, а частота ее колебания в ИК-спектре 1598 см^{-1} . В другом НБД-фрагменте эти величины равны, соответственно, $208,7\text{ м.д.}$ и 1703 см^{-1} .

4. Циклодимеризация НБД.

Каталитическая циклодимеризация НБД является уникальным процессом, иллюстрирующим связь между строением ключевых интермедиатов и продуктов. Образование циклических димеров НБД возможно как $[2+2]$ (**23-28**), $[2+4]$ (**29-32**) и $[4+4]$ (**33-36**) присоединение и катализируется низкозарядными комплексами Ni, Co, Fe, Rh, Ru [18-22].

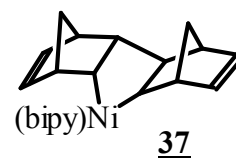


Никелевые комплексы наиболее эффективно катализируют [2+2] циклоприсоединение. При этом образуются исключительно димеры *транс*-строения **23-25**. Циклодимеризация НБД протекает как внутримолекулярное взаимодействие координированных лигандов, в котором важную роль играют как π -, так и σ -комплексы.

В основе механизма димеризации НБД лежат представления о тетраэдрическом строении никелевых интермедиатов и различных способах координации НБД – монодентатной или хелатной (схема 8) [23, 24]. В соответствии с ним практически весь никель находится в виде $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)_2$, так как хелатная координация НБД термодинамически выгоднее монодентатной. Образование *транс*-димера **23** происходит из интермедиата **40**, содержащего четыре молекулы НБД, а димер **25** образуется из **39**. Интермедиаты находятся в равновесии с хелатным $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)_2$ **38**, присутствующим в доминирующих количествах. В этих стадиях равновесие сдвинуто в сторону комплексов, содержащих меньшее

количество НБД. Оценочные значения констант равновесия этих стадий ($K_{15 \leftrightarrow 16}$ и $K_{16 \leftrightarrow 17}$) составляют $5 \cdot 10^{-3}$.

Экспериментальное наблюдение интермедиатов циклодимеризации весьма затруднено вследствие их высокой лабильности. Никелациклопентановый комплекс с *bipy* – лигандом является единственной, по нашим данным, успешной попыткой их выделить и охарактеризовать [25].



Квантово-химические подходы позволяют уточнить и детализировать механизм процесса циклодимеризации НБД, оценить устойчивость, строение и реакционную способность интермедиатов. Авторами было выполнено теоретическое исследование в градиентном приближении метода DFT (PBE) с применением базисов TZ (Ni) – DZ.

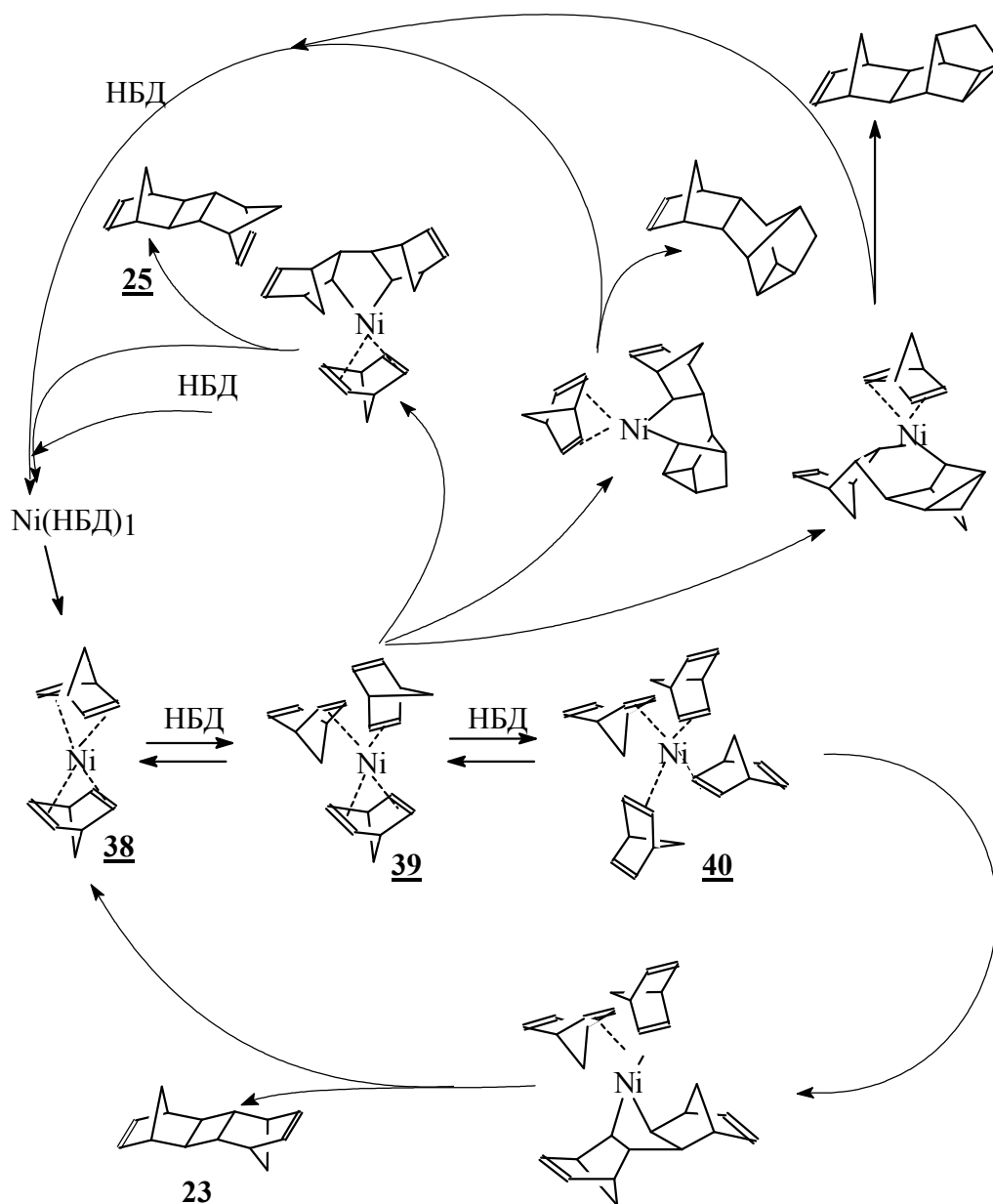
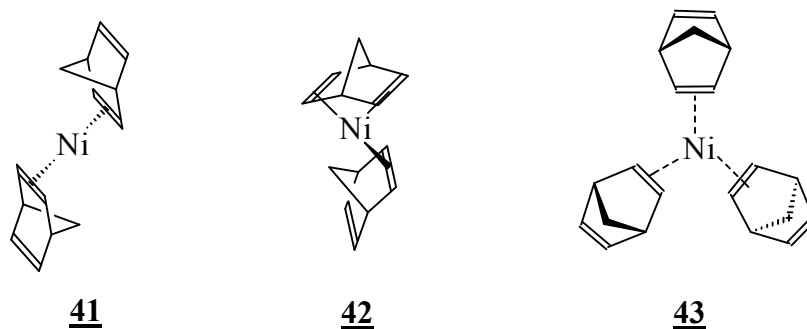


Схема 8. Механизм циклодимеризации НБД (по экспериментальным данным).

а) бис(норборнадиен)никелевые интермедиаты.

Как показали расчеты, комплексы $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)_2$ являются вероятными каталитически активными частицами, но в дополнение к экспериментальной схеме процесса, комплекс **38** способен привести только к димеру *эндо-эндо*. Для образования димера *эндо-экзо* необходимо участие в каталитическом цикле комплекса $\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)$ (**41**), а для димера *экзо-экзо* – необходим комплекс $\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_8)$ (**42**).



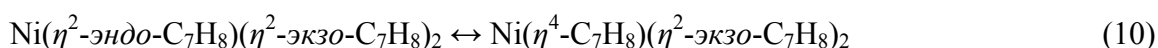
б) трис(норборнадиен)никелевые интермедиаты.

При вхождении свободной молекулы НБД во внутреннюю координационную сферу никеля в комплексах $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)_2$ образуются $\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_8)_3$. Составу $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)_3$ соответствует два типа комплексов. В первом из них все НБД-лиганды координированы по η^2 -типу (**43**). Координационным полиэдром металла в **43** является треугольник, вершины которого занимают центры η^2 -координированных связей лигандов. Для данного типа

комплексов возможно существование 10 изомеров, в которых молекулы НБД могут иметь как *экзо*–, так и *эндо*–координацию.

Во втором типе комплексов один из НБД-лигандов имеет η^4 -координацию (**39**), для которой также возможно существование изомеров. В частности, для $\text{Ni}(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)(\eta^2\text{-экзо-C}_7\text{H}_8)_2$ возможно три изомера.

Возможен переход между обоими типами трис(норборнадиен)никелевых интермедиатов. К примеру, для превращений (10)



активационные барьеры лежат в пределах 5-8 ккал/моль, а рассчитанные относительные энергии Гиббса указывают на большую стабильность типа **43**.

Разница свободных энергий Гиббса между **38** и самым стабильным изомером комплекса **43** составляет 3,5-4,0 ккал/моль, что хорошо согласуется с экспериментальной оценкой константы равновесия реакции $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)_2 + \text{C}_7\text{H}_8 \leftrightarrow \text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)_3$ [24]. Вероятно в схеме 8 вместо **39** следует рассматривать **43**.

в) тетракис(норборнадиен)никелевые интермедиаты.

Моделирование указывает на возможность дальнейшего насыщения координационной сферы никеля в трис(η^2 -норборнадиен)никелевых комплексах. Так, при присоединении НБД-молекулы к $\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_8)_3$ образуется тетракис(η^2 -норборнадиен)никель, причем в его составе НБД-лиганды могут иметь как *экзо*–, так и *эндо*–ориентацию. Строение этих комплексов напоминает тетраэдр, в центре которого находится металл, а в вершинах – координированные двойные связи НБД. Подвижность НБД-лигандов обуславливает существование изомеров у

каждого типа $\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_8)_4$ – комплексов. Например, для $\text{Ni}(\eta^2\text{-экзо-C}_7\text{H}_8)_4$ возможно 3 изомера. Во всех рассмотренных интермедиатах *эндо*- η^2 -ориентация НБД-лиганда дестабилизирует комплекс в целом.

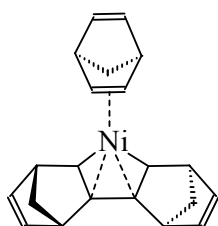
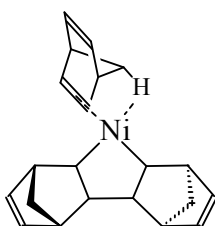
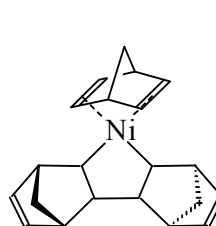
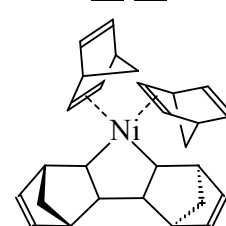
Таким образом, данные квантово-химического исследования подтверждают сделанный ранее вывод о существовании **40** [23, 24] в котором все НБД-лиганды координированы по *экзо*-типу.

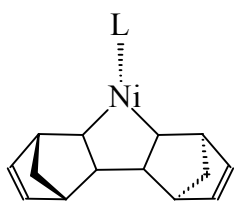
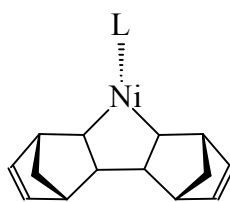
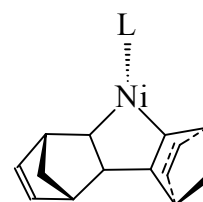
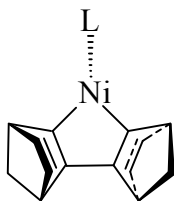
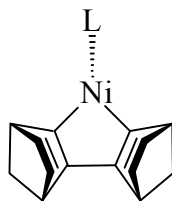
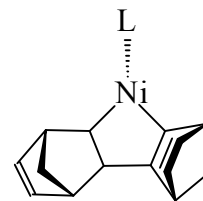
г) никелациклопентановые интермедиаты.

Исследование поверхности потенциальной энергии (ППЭ) процесса циклодимеризации позволило установить существование четырех способов π -координации НБД-лигандов в металациклических интермедиатах (**44-47**).

В комплексе **44** НБД-лиганд может иметь *экзо*- или *эндо*-ориентацию, а в **47** два НБД лиганда могут занимать следующие положения: *экзо,экзо*; *экзо,эндо*; *эндо,экзо* и *эндо,эндо*.

Если классифицировать металациклические интермедиаты по строению НБД-фрагментов в металацикле, то можно выделить шесть основных типов **48-53**.

**44****45****46****47**

**48****49****50****51****52****53**

Тип σ -димерного-лиганда определяет строение димера НБД, образующегося из никелацклопентанового предшественника. Так, из **48** образуется димер *экзо-транс-экзо*, **49** — *экзо-цис-экзо*, **50** — *экзо-транс-эндо*, **51** — *экзо-цис-эндо*, **52** — *эндо-цис-эндо*, **53** — *эндо-транс-эндо*.

Экспериментальное наблюдение никелацклопентанового комплекса [23] согласуется с положением аналогичных интермедиатов на профиле реакции (схема 9).

д) механизм циклодимеризации НБД.

Рассмотрение путей реакции, включающих формирование комплексов $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)_{2-4}$, позволило определить два наиболее вероятных маршрута (схема 9). В первом из них лимитирующей стадией является образование "ненасыщенного" никелацклопентанового комплекса с агостической Н-связью **45**. Во втором маршруте процесс лимитирует стадия окислительного присоединения **17-25**. Надо отметить, что второй маршрут хорошо согласуется с кинетическими данными, согласно которым порядок реакции по НБД равен двум. Свободная энергия активации процесса, вычисленная по кинетическим и теоретическим данным, составляет $22 \pm 2,5$ и 24-30 ккал/моль соответственно, что может свидетельствовать о корректности данного механизма.

Анализ энергетических профилей реакции циклоприсоединения НБД в димеры *экзо-экзо* (схема 9) подтверждает, что образование *цис*-димера **26** невыгодно, как с термодинамической, так и с кинетической точек зрения. Этот факт объясняет отсутствие в продуктах реакции димеров *цис*-строения (**26-28**).

5. Парамагнитные комплексы Ni(I), стабилизированные НБД, и их роль в каталитической гомодимеризации.

Постоянное совершенствование физических методов все чаще позволяет наблюдать интермедиаты непосредственно в ходе каталитической реакции. Однако при этом неизбежно возникает вопрос, связанный с их ролью в катализе. В качестве примера приведем интересные, на наш взгляд, данные, которые иллюстрируют трудности, возникающие при решении этой проблемы.

В ряде процессов, в частности, при димеризации и олигомеризации алкенов и диенов, катализируемых соединениями Ni, методом ЭПР зарегистрированы парамагнитные частицы, представляющие собой комплексы одновалентного никеля. Однако, имеющиеся данные не позволяют сделать однозначный вывод об их причастности к каталитической реакции [26-28].

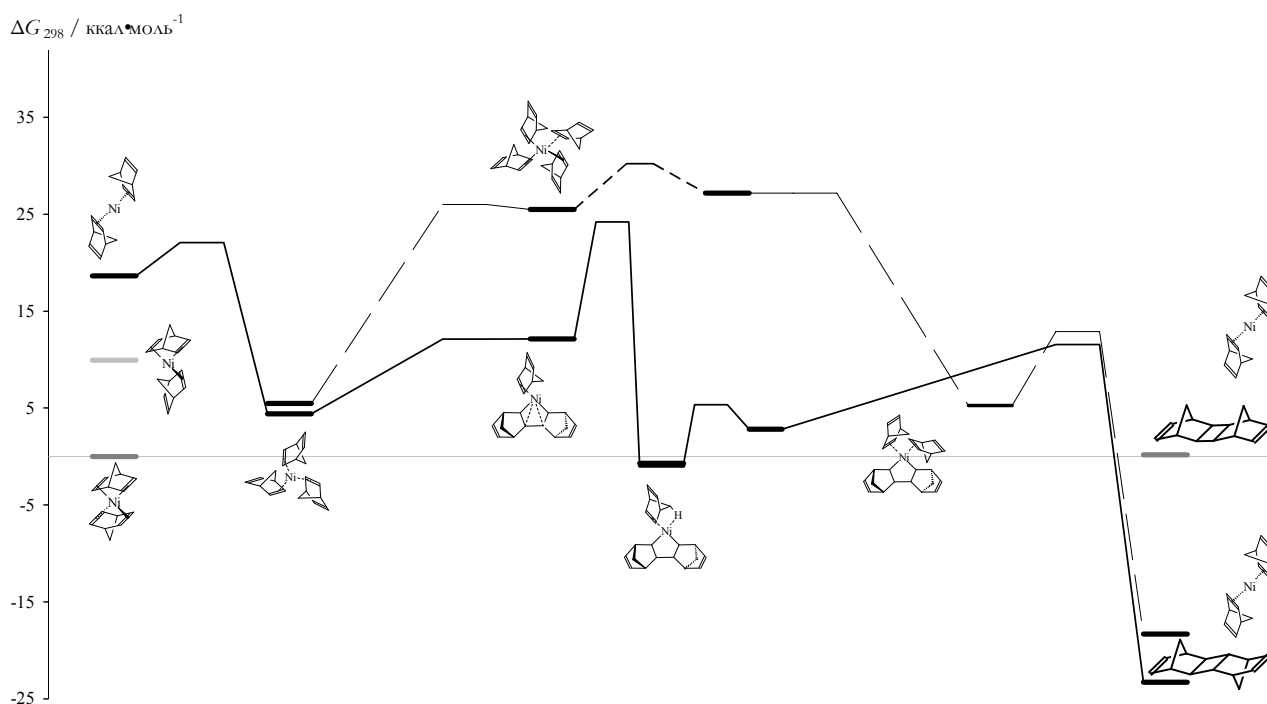


Схема 9. Энергетический профиль процесса циклодимеризации НБД в димеры *экзо-экзо* (**23** и **26**).

Так, в ходе каталитической димеризации НБД, где в качестве прекурсоров использовались гомолигандные η^3 -аллильные комплексы никеля $\text{Ni}(\eta^3\text{-all})_2$ (all - C_3H_5 , 1- $\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4$, 2- $\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4$), зафиксировано образование парамагнитного комплекса Ni(I) [29].

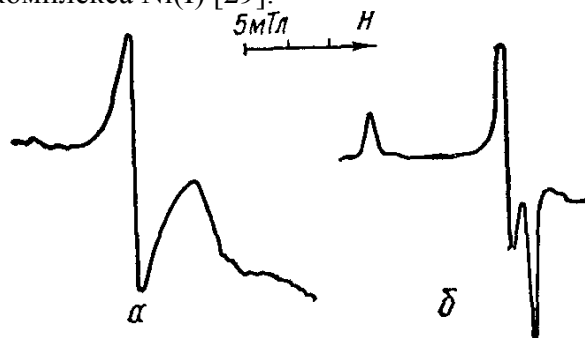


Рис.2. Спектры ЭПР комплекса Ni(I) , полученного при взаимодействии $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ и НБД: α —298 К ($g=2,066\pm0,003$), δ — 77 К ($g_1=2,002$; $g_2=2,021$; $g_3=2,166$).

Растворитель — м-ксилол.

Спектр ЭПР комплекса (рис. 2) при 77 К характеризуется трехосной анизотропией g -фактора, а в растворе м-ксилола при 298 К представляет собой симметричные линии с полушириной $\Delta H = 2,6\pm0,1$ мТл. Значения магнитных параметров свидетельствуют, что изотропные и анизотропные спектры

присущи никелю (I), $3d^9$, $s=1/2$. Неспаренный электрон практически полностью локализован на атоме металла на орбитали dx^2-y^2 . Варьирование строения аллильного лиганда не оказывает влияния на вид спектров ЭПР.

Образование парамагнитного комплекса никеля (I), не стабилизированного фосфинами, фосфитами или α,α -дипиридилем, наблюдается впервые. Напротив, добавление указанных лигандов приводит к исчезновению парамагнитных частиц.

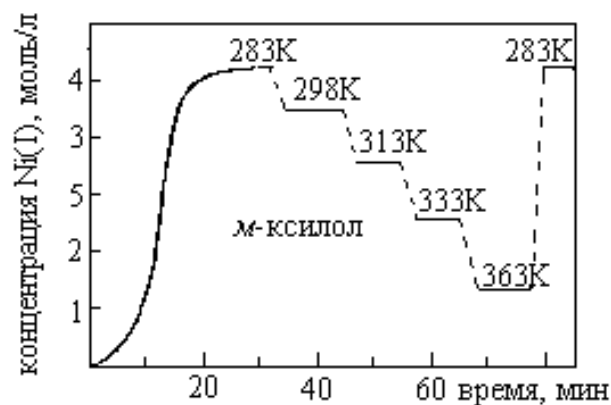


Рис.3. Зависимость равновесной концентрации парамагнитного комплекса никеля от температуры $C_{(\text{C}_3\text{H}_5)_2}=0,050$ моль/л, растворитель м-ксилол.

Исследование комплексов Ni(I) затруднено из-за их низкой концентрации в реакционном растворе, не превышающей 10^{-4} от общего количества никеля. О том, что парамагнитные частицы находятся в равновесии с диамагнитными формами, свидетельствует температурная обратимость стационарной концентрации комплексов Ni(I) (рис. 3). Энергия перехода между парамагнитной и диамагнитной формами составляет 8 кДж/моль.

Поскольку комплекс Ni(I) формируется в системе, где протекает каталитическая реакция, были изучены кинетические особенности поведения этих частиц [30]. По данным балансовых и кинетических экспериментов на первом этапе происходит стехиометрическое взаимодействие $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)_2$ с несколькими молекулами НБД, сопровождающееся замещением аллильных лигандов (реакция стехиометрического аллилирования НБД).

Зависимости, характеризующие

изменения концентраций НБД, его димеров и комплекса Ni(I) в ходе кинетического опыта, получены при независимом исследовании реакции методами газовой хроматографии и ЭПР (рис. 4). Образование парамагнитного комплекса никеля происходит в ходе индукционного периода (зависимость *а*). После его завершения концентрация Ni(I) выходит на стационарный уровень и не меняется в течение всего каталитического процесса. К этому времени в системе практически полностью отсутствует $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)_2$. При введении $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)_2$ в исходный реакционный раствор (зависимость *б*) индукционный период на кривой Ni(I) отсутствует. Стационарный участок кривой Ni(I), вероятно, связан с наличием свободного НБД в системе. По мере его расходования уменьшается концентрация $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)_2$ и, следовательно, Ni(I). Очевидно, наличие комплекса $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)_2$, так же как и $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$, является обязательным условием формирования Ni(I).

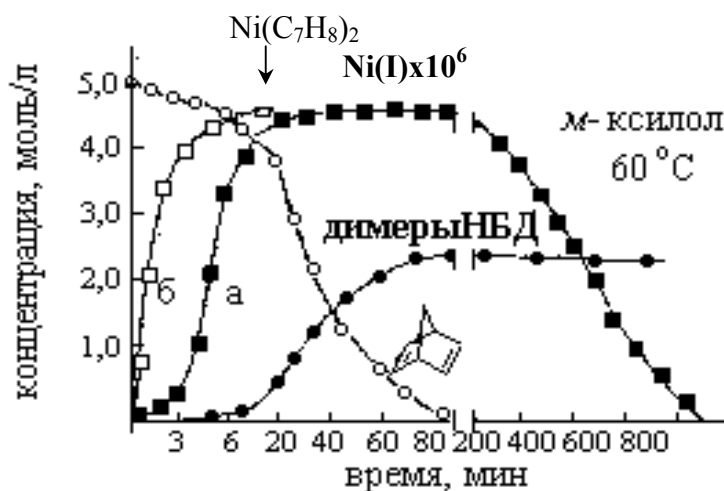


Рис. 4. Изменение концентраций НБД, его димеров и парамагнитного комплекса никеля в ходе кинетического опыта ($[\text{НБД}]_0 = 5,0$ моль/л, 333 К). *а* — без добавления $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)_2$, $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]_0 = 0,050$ моль/л; *б* — с добавлением $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)_2$ в реакционный раствор, $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]_0 = 0,025$ моль/л, $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)_2]_0 = 0,025$ моль/л.

Относительная стационарная концентрация парамагнитного никеля зависит от природы аллильного лиганда. Для комплексов $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$, $\text{Ni}(\text{1-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)_2$ и $\text{Ni}(\text{2-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)_2$ эти величины при 298 К составляют, соответственно $9 \cdot 10^{-5}$; $3 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-6}$ от общего количества никеля, что

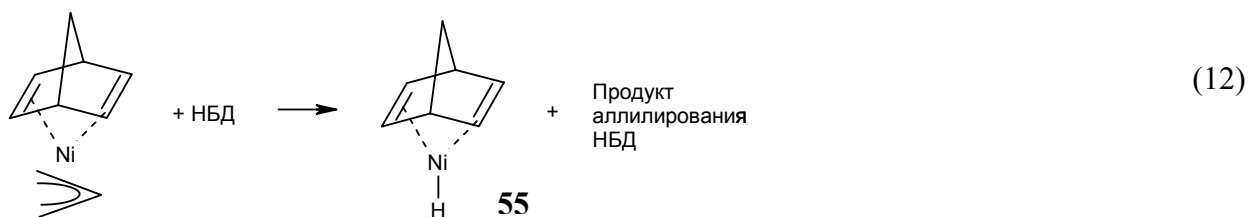
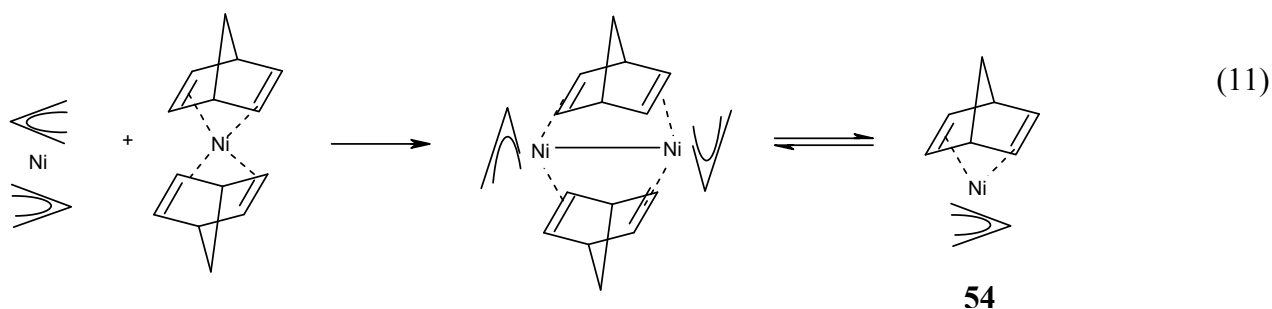
подтверждает участие аллильного лиганда в формировании Ni(I). Наблюдаемое внешнее соответствие кинетических кривых, характеризующих изменение концентраций НБД, его димеров и парамагнитного комплекса никеля, также как и стационарный уровень концентрации

Ni (I) в ходе реакции, указывают на его возможное участие как интермедиата в каталитической димеризации НБД.

Комплекс никеля (I) может иметь как аллильную **54**, так и гидридную **55** структуры и формироваться, соответственно, по реакциям (11) и (12).

Полученные результаты не позволяют

отдать предпочтение одному из маршрутов, но свидетельствуют о том, что образование комплексов Ni(I) в исследуемых условиях обусловлено уникальной способностью НБД стабилизировать малоустойчивые соединения переходных металлов в нехарактерных для них окислительных состояниях.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 05–03–08134; 05–03–32258 и 06–03–33091) и гранта Президента РФ (№ МК–5408.2006.3).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Flid V.R., Manulik O.S, Dmitriev D.V., Kuznetsov V.B., Evstigneeva E.M., Belov A.P., Grigor'ev A.A., Eurasian. //ChemTech Journal, 2001, V.3, N.2, P.201.
2. Handbook of Metathesis, (Ed. Grubbs R.H.) V.1, Wiley-VCH, 2003, P.8.
3. Bazan G.C., Oskam J.H., Cho H.-N., Park L.Y., Schrock R.R. //J. Am. Chem. Soc., 1991, V.113, P. 6899.
4. Hughes R.P., Powell J. //J. Organomet. Chem., 1971, V.30, P. C45.
5. Gallazzi M.C., Porri L., Vitulli G. //J. Organomet. Chem., 1975, V.97, P.131.
6. Catellani M., Chiusoli G.P., Dradi E., Salerno G. //J.Organomet.Chem., 1979, V.177, P.29.
7. Флид В.Р., Белов А.П., Григорьев А.А. и др. Авторские свидетельства СССР №1059828 (1982), №1066142 (1983), №1066143 (1983), №1088277 (1983), №1148269 (1984), №1148270 (1984).
8. Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Галеев Д.К., Нефедов О.М., Толстиков Г.А. Изв. АН СССР, Сер.Хим., 1987, №1, P.138.
9. Евстигнеева Е.М., Манулик О.С., Флид В.Р. //Кинетика и катализ, 2004, V.45, N.2, P.188.

10. Евстигнеева Е.М., Манулик О.С., Флид В.Р., Столяров И.П., Козицина Н.Ю., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И. //Известия РАН. Сер. Хим., 2004, №6, P.1292.
11. Cárdenas D.J., Echavarren A.M.. //New J. Chem., 2004, V.28, P.338.
12. Li C.-S., Cheng C.-H., Liao F.-L., Wang S.-L. //J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1991, P.710.
13. Markies B.A., Wijkens P., Kooijman H., Spek A.L., Boersma J., van Koten G. //J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, P.1420.
14. Catellani M., in Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis, Ed. E.-i. Negishi., 2002, P.1479.
15. Ivashita Y., Sakuraba M.. Tetrahedron Lett., 1971, P.2409.
16. Novikova E.V., Belov G.P., Sun W.H., Flid V.R. //Polymer Science Ser. A, 2006, V.48, N.5, P.462.
17. Van Asselt R., Gielens E.E.C.G., Rülke R.E., Vrieze K., Elsevier C.J. //J. Am. Chem. Soc., 1994, V.116, P.977.
18. Arnold D.R., Trecker D.J., Whipple E.B. //J. Amer. Chem. Soc., 1965, V.87, №12, P.2596.
19. Acton N., Roth R.J., Katz T.J. //J. Amer. Chem. Soc., 1972, V.94, №15, P.5446.
20. Schrauzer G.N., Bastian B.N., Fosselins G. //J. Amer. Chem. Soc., 1966, V.88, №21, P.4890.
21. Chow T.J., Wu M.-Y., Liu L.-K. //J. Organomet. Chem., 1985, V.281, P.33.
22. Chow T.J., Liu L.-K., Chao Y.-Sh. //J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1985, V.11, P.700.
23. Флид В.Р., Манулик О.С., Григорьев А.А., Белов А.П. //Кинетика и катализ, 1998, Т.39, № 1, С.56.
24. Флид В.Р., Манулик О.С., Григорьев А.А., Белов А.П. //Кинетика и катализ, 2000, Т.41, С.658.
25. Doyle M.J. //J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1976, P.376.
26. Шмидт Ф.К. Катализ комплексами металлов первого переходного ряда реакций гидрирования и димеризации – Иркутск, ИГУ, 1986, 231с.
27. Lepetit C., Kermarec M., Oliver D. //J. Mol. Cat., 1989, V.51, P.73.
28. Сараев В.В., Ткач В.С., Крайкинский П.Б. и др. //Координационная химия, 1998, Т.24, №8, С.602.
29. Флид В.Р., Манулик О.С., Грундель Л.М., Белов А.П. //Теор. и эксперим. химия, 1990, Т.26, №4, С.490.
30. Флид В.Р., Манулик О.С., Грундель Л.М., Белов А.П. //Теор. и эксперим. химия, 1991, Т.27, №4, С.513.