

УДК 541.128.5; 546.96

**КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ В КАТАЛИЗЕ РЕАКЦИЙ
КАРБОНИЛИРОВАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

**RUTHENIUM COMPLEXES IN CATALYSIS OF CARBONYLATION
REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS**

©Севостьянова Н. Т.

канд. хим. наук

Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого

г. Тула, Россия, piligrim.tula.ru@gmail.com

©Sevostyanova N.

PhD, Tolstoy Tula State Pedagogical University

Tula, Russia, piligrim.tula.ru@gmail.com

©Баташев С. А.

канд. хим. наук

Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого

г. Тула, Россия,

©Batashev S.

PhD, Tolstoy Tula State Pedagogical University,

Tula, Russia

Аннотация. Работа посвящена вопросу катализа реакций карбонилирования ненасыщенных соединений комплексами рутения. Целью работы являлась систематизация данных по многообразию комплексов рутения, проявляющих реакционную способность при взаимодействии с реагентами — участниками реакций карбонилирования. Литературный поиск выявил немного работ, содержащих детальное описание исследований каталитических комплексов рутения, участвующих в этих реакциях. Анализ работ показал, что рутений проявляет свойства активного комплексообразователя, образуя комплексы с N₂, CO, органофосфинами, алкенами, алкинами, спиртами, диметилформамидом и гидрид-ионом. Исследователи реакций карбонилирования ненасыщенных соединений, катализируемых комплексами рутения, придерживаются гидридного механизма. Установлено, что комплексы рутения могут включать водород как в виде H⁻, так и H⁺. В литературе показана высокая реакционная способность гидридных рутениевых частиц в реакциях с алкенами, алкинами и кислородсодержащими соединениями высокой кислотности (третичными спиртами и фенолами). Полученные данные могут быть использованы в интерпретации результатов исследований реакций карбонилирования, катализируемых комплексами рутения, в частности при анализе механизмов этих реакций.

Abstract. This paper is dedicated to the issue of the catalysis of the carbonylation reactions of unsaturated compounds by the ruthenium complexes. The objective of the work was systematization of data about multiformity of the ruthenium complexes which shown the reactivity with reagents — participants of the carbonylation reactions. The literature search showed some works with detailed description of the investigations of ruthenium catalytic complexes participated in this reactions. Analyses of these works showed that ruthenium was an effective complexing agent giving complexes with N₂, CO, organic phosphines, alkenes, alkynes, alcohols, dimethyl formamide and hydride ion. The searchers of the unsaturated compounds carbonylation catalyzed by the ruthenium complexes follows the hydride mechanism. It was determined that the ruthenium compounds can include hydrogen in forms H⁻ and H⁺. In the literature the high reactivity of hydride ruthenium species was shown in the reactions with alkenes, alkynes and the high acidic

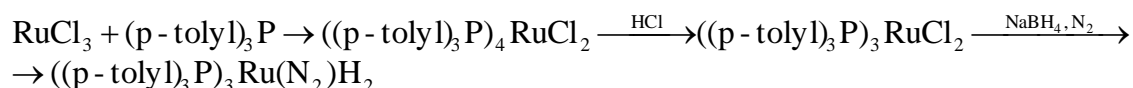
compounds included oxygen (tertiary alcohols and phenols). The reserved data can be used for interpretation of results of investigations of the carbonylation reactions catalyzed by the ruthenium complexes, specifically in analyses of the mechanisms of these reactions.

Ключевые слова: карбонилирование, оксид углерода (II), комплексы рутения, гидридная частица, алкены, алкины.

Keywords: carbonylation, carbon monoxide, ruthenium complexes, hydride species, alkenes, alkynes.

Использование металлокомплексных катализаторов в реакциях карбонилирования органических соединений позволяет осуществлять синтезы ценных химических продуктов в мягких условиях с высокими выходами. На сегодняшний день имеется огромный массив данных о применении металлокомплексных катализаторов в этих реакциях. Зачастую катализаторы имеют сложный состав и включают не только каталитический предшественник, но и промотирующие добавки. Механизм протекания реакций карбонилирования также отличается сложностью и включает ряд стадий с вовлечением различных металлокомплексных форм. В случае если реакция сопровождается образованием побочных продуктов, в частности изомерных соединений, механизм приобретает многомаршрутный характер. В этой связи исследование каталитических форм рутения представляет интерес с точки зрения развития представлений о механизме реакций карбонилирования. Данная работа посвящена анализу имеющихся в литературе данных о комплексных формах рутения, проявляющих активность в реакциях с ненасыщенными соединениями, оксидом углерода (II) и спиртами.

Известно, что рутений является одним из наиболее активных комплексообразователей. Поэтому в присутствии лигандообразующих агентов рутенийсодержащие каталитические предшественники способны менять состав координационной сферы. Так, добавление $P(p\text{-tolyl})_3$ к $RuCl_3$ в метаноле под азотом приводило к восстановлению рутения с образованием $[(p\text{-tolyl})_3P]_4RuCl_2$, а пропускание HCl через раствор $[(p\text{-tolyl})_3P]_4RuCl_2$ в толуоле приводило к образованию $[(p\text{-tolyl})_3P]_3RuCl_2$. Действием $NaBH_4$ под азотом получали $[(p\text{-tolyl})_3P]_3Ru(N_2)H_2$ в соответствии со схемой [1, с. 108]:



Близкий по составу комплекс $[(Ph_3P)_3Ru(N_2)H_2]$ реагировал с PPh_3 с образованием $[(Ph_3P)_4RuH_2]$, а с CO — с образованием $[(Ph_3P)_3Ru(CO)H_2]$ [1, с. 105].

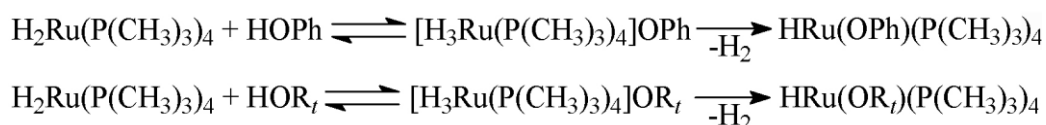
В среде диметилформамида (dmfa) под действием CO из $[(p\text{-tolyl})_3P]_3RuCl_2$ образовывался комплекс $[(p\text{-tolyl})_3P]_2Ru(CO)Cl_2(dmfa)$. Реакция $[(p\text{-tolyl})_3P]_3RuCl_2$ с $[(p\text{-tolyl})_3P]_2Ru(CO)Cl_2(dmfa)$ в этаноле приводила к образованию $[(p\text{-tolyl})_3P]_4Ru_2(CO)Cl_4$ [2, с. 393]. В работе [3, с. 45] указано, что при растворении $RuCl_3 \cdot nH_2O$ в этиленгликоле при $110^\circ C$ в течение 2 часов под 1 атм. CO образовалась смесь ди- и трикарбониллов рутения (II), вероятно, состава $[Ru(CO)_3Cl_2(НОСН_2СН_2ОН)]$ и $[Ru(CO)_2Cl_2(НОСН_2СН_2ОН)_x]$ ($x=1, 2$). После добавления при $25\text{--}40^\circ C$ Na_2CO_3 ($n(Na_2CO_3):n(Ru)=3:2$) под 1 атм. CO при $80^\circ C$ за 7 часов был получен комплекс $Ru_3(CO)_{12}$ с выходом 91%.

На данном этапе развития исследований реакций гидрокарбоксии- и гидрокарбалкокислирования ненасыщенных соединений, представляющих собой разновидность реакций карбонилирования и сопровождающихся образованием карбоновых кислот и их сложных эфиров, наиболее активными катализаторами считаются соединения палладия. Для этих катализаторов в литературе предлагается два альтернативных механизма — гидридный и алкоголятный. Хотя в ряде работ последних двадцати лет приводятся

серьезные аргументы в пользу гидридного механизма, сомнения в характере механизма все еще остаются. В этой связи при изучении катализа рутениевыми комплексами интерес представляет в первую очередь характер механизма. В случае использования рутениевых соединений обращает на себя внимание единство мнения по этому вопросу — в ряде работ приводятся сведения лишь о гидридных рутениевых комплексах, являющихся ключевыми интермедиатами гидридного механизма [3, с. 45; 4, с. 173; 5, с. 37; 6, с. 35; 7, с. 346; 8, с. 104; 9, с. 199]. В частности, в работе [10, с. 333] с использованием каталитического предшественника $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ исследованы реакции карбонилирования аминов с образованием N-замещенных формамидов и гидроамидирования олефинов. Установлено, что $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ являлся эффективным катализатором обоих процессов. Для интерпретации полученных результатов предложено два механизма. Для реакции гидрокарбоамидирования предлагается гидридный механизм, тогда как для реакции образования N-бензилформамида предложен механизм, аналогичный алколюлятному в гидрокарбалкокислировании [10, с. 339–340].

В работе [3, с. 45] указано, что под действием Na_2CO_3 при $95\text{ }^\circ\text{C}$ под смесью $\text{CO}+\text{H}_2$ ($n(\text{CO}):n(\text{H}_2)=1:3$, 1 атм.) в среде этиленгликоля рутений, содержащийся в комплексах $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})]$ и $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_x]$ ($x=1, 2$), восстанавливался, при этом образовывался осадок $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$. В другой работе [9, с. 200] указано, что при использовании кластерного каталитического предшественника $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ в кислой среде в реакции образования сложных эфиров из синтез-газа были обнаружены интермедиаты $\text{Ru}(\text{CO})_4$, $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ и $\text{Ru}(\text{CO})_5$.

В работе [7, с. 344] описаны реакции нейтральных гидридных рутениевых комплексов с кислотными спиртами и фенолами по схемам:



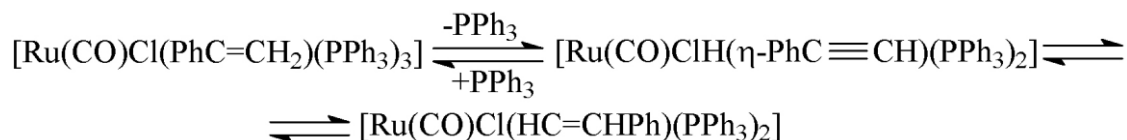
В отличие от гидридных комплексов палладия водородсодержащие рутениевые комплексы могут проявлять сильнокислотные свойства. Так, в работах [6, с. 35; 11, с. 291, 293, 296, 299, 301, 302] приведены доказательства того, что комплекс $\text{H}^+[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]^-$ является сильнокислотным, и указано, что в условиях реакции ($200\text{ }^\circ\text{C}$, $I/\text{Ru}=10$, $P=10\text{--}15$ МПа, $\text{CO}/\text{H}_2=0,5\text{--}2$) эта форма значительно преобладает над другими частицами [11, с. 295–296]. Упомянутые выше комплексы $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$, по-видимому, так же содержат кислотный атом водорода. ИК-спектроскопия раствора этиленгликоля, в котором получали этот комплекс, показала присутствие ионов $[\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]^-$ [3, с. 45], то есть три атома водорода во внутренней координационной сфере комплекса $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ имеют характер гидридных, а четвертый атом, располагающийся во внешней сфере, является кислотным.

Гидридные комплексы рутения способны взаимодействовать с ненасыщенными соединениями — алкенами и алкинами. Как указано в работе [12, с. 61], алкины $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ реагировали с $\text{HRuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ с образованием $(\text{R}'\text{CH}=\text{CR})\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$. Когда $\text{R} = \text{H}$ и $\text{R}' = \text{H}, \text{Ph}, \text{C}_3\text{H}_7, \text{Si}(\text{CH}_3)_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{CO}_2\text{CH}_3, \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ и $\text{R} = \text{R}' = \text{CO}_2\text{CH}_3$ реакция ненасыщенных пятикоординированных комплексов $(\text{R}'\text{CH}=\text{CR})\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ с CO приводила к образованию дикарбонильных соединений $(\text{R}'\text{CH}=\text{CR})\text{RuCl}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ с очень высокими выходами [12, с. 61–62]. Когда был добавлен CO с алкенильными соединениями, где $\text{R}=\text{R}' = \text{CH}_3, \text{Ph}$ и $\text{R}=\text{Ph}, \text{R}'=\text{CH}_3$, были обнаружены с количественным выходом новые продукты — ацилсодержащие комплексы $\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{O}=\text{C}-\text{CR}=\text{CHR}')(\text{PPh}_3)_2$. Таким образом, присутствие CH_3- и $\text{Ph}-$ групп в α -положении по отношению к кратной связи благоприятствовало образованию ацильного лиганда, а присутствие $\text{H}-$ и $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ вызывало образование дикарбонильных комплексов $(\text{R}'\text{CH}=\text{CR})\text{RuCl}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$. Между различными рутениевыми комплексами равновесие не устанавливалось и каждый тип комплексов был выделен в виде индивидуального вещества [12, с. 62]. При карбонилировании с комплексами $(\text{R}'\text{CH}=\text{CH})\text{RuI}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ в дихлорметане была обнаружена смесь ацильного и

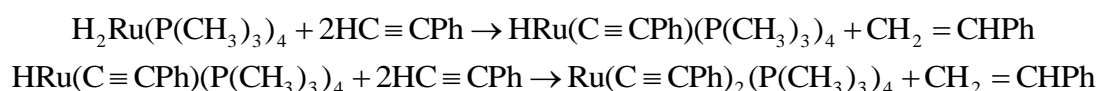
дикарбонильного комплексов. Соотношение комплексов менялось от растворителя к растворителю. В дихлорметане дикарбонильная форма доминировала над ацильными частицами, в то время как в ТГФ преобладала ацильная форма [12, с. С62].

Как указано в работе [13, с. 417–418], при взаимодействии ацетиленовых соединений (C_2H_2 , $CH_3C \equiv CCH_3$, $(CH_3)_3CC \equiv CH$ и $(CH_3)_3SiC \equiv CH$) с $HRu(CO)Cl(PPh_3)_3$ в среде CH_2Cl_2 были получены комплексы состава $(CH_2=CH)RuCl(CO)(PPh_3)_2$, $(CH_3CH=CCH_3)Ru(CO)Cl(PPh_3)_2$, $(trans-(CH_3)_3CCH=CH)Ru(CO)Cl(PPh_3)_2$ и $(trans-(CH_3)_3SiCH=CH)Ru(CO)Cl(PPh_3)_2$ соответственно. Ацетилен реагировал при слабом нагревании, остальные алкины реагировали при комнатной температуре. При добавлении $H_3COOC \equiv CCOOCH_3$ к растворам $(C_3H_7CCH=CH)Ru(CO)Cl(PPh_3)_2$ и $((CH_3)_3CCH=CH)Ru(CO)Cl(PPh_3)_2$ в CH_2Cl_2 при комнатной температуре были получены комплексы состава соответственно $(C_3H_7CCH=CH-(CH_3OOC)C=CCOOCH_3)Ru(CO)Cl(PPh_3)_2$ и $((CH_3)_3CCH=CH-(CH_3OOC)C=CCOOCH_3)Ru(CO)Cl(PPh_3)_2$ [13, с. 418].

При реакции $HRu(CO)Cl(PPh_3)_3$ с фенилацетиленом, пентином–1 и дифенилацетиленом в дихлорметане обнаруживались стабильные пятикоординированные красные кристаллические комплексы $(R'CH=CR)Ru(CO)Cl(PPh_3)_2$, не проявляющие электролитических свойств в ацетоне. Эти комплексы были умеренно растворимы в ацетоне, хорошо растворимы в дихлорметане и хлороформе и не растворимы в диэтиловом эфире, метаноле и гексане. В реакции фенилацетилена с $HRu(CO)Cl(PPh_3)_3$ в среде CH_3OH/CH_2Cl_2 (1/1) при комнатной температуре образовывался желтый кристаллический продукт — гексакоординированный комплекс рутения. Как отмечено авторами, более высокое содержание углерода по сравнению с красным комплексом соответствовало присутствию еще одной молекулы фосфина. Стабильный на воздухе желтый кристаллический комплекс не являлся электролитом в ацетоне, его растворимость была подобна растворимости красного комплекса. Никаких других продуктов в результате внедрения алкина по связям $H-Ru$ и $C-N$ или в результате полимеризации алкина выделено не было. При использовании смеси растворителей CH_3OH/CH_2Cl_2 (1/1) наблюдаемые превращения комплексов рутения описаны следующей последовательностью реакций [4, с. 174]:

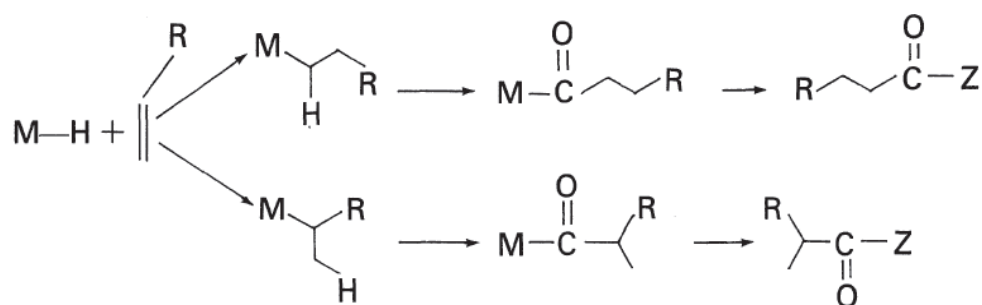


Несколько иначе гидридные комплексы рутения реагировали с фенилацетиленом [7, с. 346]. Аммиакаты $HRu(NH_3)(P(CH_3)_3)_4$ и $(PhC \equiv C)Ru(NH_3)(P(CH_3)_3)_4$ проявили каталитическую активность в димеризации фенилацетилена с образованием енин–(Z)–1,4–дифенилбутен–3–ина при комнатной температуре или выше. Каталитическая активность в этой реакции снижалась в присутствии CO и аммиака, что, по мнению авторов, было обусловлено необходимостью образования вакантного места для координации субстрата. В противоположность этому нейтральный комплекс $H_2Ru(P(CH_3)_3)_4$ реагировал с фенилацетиленом при повышенных температурах с образованием каталитически неактивного комплекса транс– $(PhC \equiv C)_2Ru(P(CH_3)_3)_4$. Было показано, что в этом случае реакции протекают в соответствии со следующей схемой [7, с. 346]:



Как указано в работе [5, с. 37], при использовании гомогенных кобальтовых, рутениевых, палладиевых, родиевых катализаторов реакции карбонилирования алкенов (в частности гидрокарбалкокислирования) протекают в соответствии со следующей схемой

гидридного механизма, приводящей в случае линейных алкенов к образованию нескольких изомерных продуктов:



К сожалению, авторы последней монографии не приводят ссылок на работы, в которых были обнаружены представленные сведения по катализу соединениями Co, Ru, Pd, Rh, или на основании которых ими были сделаны выводы о характере механизма реакций карбонилирования.

Выводы

1. В целом публикации, посвященные Ru-катализируемому карбонилированию ненасыщенных соединений, немногочисленны; литературный поиск выявил немного работ, содержащих детальное описание исследований каталитических комплексов рутения, участвующих в этих реакциях.

2. Хлорид рутения (III) в растворе под атмосферой азота легко образует комплексы, включающие в качестве одного из лигандов молекулу N₂, а в присутствии оксида углерода (II) легко превращается в карбонильные формы.

3. Анализ литературных данных показал, что исследователи реакций карбонилирования ненасыщенных соединений, катализируемых комплексами рутения, придерживаются гидридного механизма.

4. Показано, что водородсодержащие комплексы рутения могут включать как кислотные атомы водорода, так и гидридные.

5. Показана высокая реакционная способность гидридных рутениевых частиц в реакциях с алкенами, алкинами и кислородсодержащими соединениями высокой кислотности (третичными спиртами и фенолами).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-08-00535-а.

Список литературы / References:

1. Knoth W. H. Dihydrido(dinitrogen)tris(triphenylphosphine)ruthenium. Dinitrogen bridging ruthenium and boron. J. Amer. Chem. Soc, 1972, v. 94, pp. 104–109.

2. Ruthenium complexes containing group 5B donor ligands. Part VII. Rearrangement reactions of some ruthenium (II) complexes containing triphenylphosphine, tri-p-tolylphosphine or ethyldiphenylphosphine ligands / Armit P.W., Sime W.J., Stephenson T.A. [et al.]. J. Organomet. Chem, 1978, v. 161, pp. 391–406.

3. Lucenti E., Cariati E., Roberto D. Reproducible high-yield syntheses of [Ru₃(CO)₁₂], [H₄Ru₄(CO)₁₂], and [Ru₆C(CO)₁₆]²⁻ by a convenient two step methodology involving controlled reduction in ethylene glycol of RuCl₃·nH₂O. J. Organomet. Chem, 2003, v. 669, pp. 44–47.

4. Insertion reactions of acetylenes with hydridocarbonylchlorotris(triphenylphosphine)-ruthenium(II). X-ray structure of carbonylchloro(cis-1,2-diphenylethenyl)bis(triphenylphosphine)-ruthenium(II) / Torres M.R., Vegas A., Santos A. [et al.]. J. Organomet. Chem, 1986, v. 309, pp. 169–177.

5. Gauthier–Lafaye J., Person R. Carbon monoxide and fine chemicals synthesis. Industrial Applications of Homogeneous Catalysis. v. 10 of the series Catalysis by Metal Complexes. D. Reidel Publishing Company, 1988, pp. 19–64.
6. Homogeneous multimetallic catalysts. Part 6. Hydroformylation and hydroesterification of olefins by homogeneous cobalt–ruthenium bimetallic catalysts / Hidai M., Fukuoka A., Koyasu Yu. [et al.]. J. Mol. Catal, 1986, v. 35, pp. 29–37.
7. Yamamoto A. Comparison of the reactivities of neutral and cationic transition metal alkyls and hydrides. J. Organomet. Chem, 1995, v. 500, pp. 337–348.
8. Lütgendorf M., Elvevoll E. O., Röper M. Activity of ruthenium / iodine catalysts for the carbonylation of esters to give carboxylic acids. J. Organomet. Chem, 1985, v. 289, pp. 97–106.
9. Bhaduri S., Sharma K. R., Khwaja H. I. Homogeneous catalysis by ruthenium carbonyl clusters. Proc. Indian Acad. Sci (Chem. Sci.), 1989, v. 101, no. 3, pp. 195–209.
10. Dodecacarbonyltriruthenium catalyzed carbonylation of amines and hydroamidation of olefins / Tsuji Ya., Ohsumi T., Kondo T. [et al.]. J. Organomet. Chem, 1986, v. 309, pp. 333–344.
11. Braca G., Raspolli Galletti A. M. Role and implications of H^+ and H^- anionic hydrido carbonyl catalysts on activity and selectivity of carbonylation reactions of unsaturated and oxygenated substrates. Metal promoted selectivity in organic synthesis. Kluwer Academic Publishers, 1991, pp. 287–310.
12. Carbonylation of alkenyl–complexes of ruthenium. The formation of complexes containing, alkene or acyl ligands, and the reaction of the acyl complexes with methanol / Torres M. R., Perales Au., Loumrhari H. [et al.]. J. Organomet. Chem, 1990, v. 384, pp. 61–64.
13. Insertion reactions of dimethyl acetylenedicarboxylate with alkenylruthenium complexes of the type $[Ru(CO)Cl(R'C=CR)(PPh_3)_2]$. The crystal structure of $[Ru(CO)Cl\{MeOOC-C=C(CO_2Me)-CH=CHCMe_3\}(PPh_3)_2]$. / Torres M. R., Vegas A., Santos A. [et al.]. J. Organomet. Chem, 1987, v. 326, pp. 413–421.

*Работа поступила
в редакцию 17.06.2016 г.*

*Принята к публикации
21.06.2016 г.*