

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

**ЩЕГЛОВА НАДЕЖДА МИХАЙЛОВНА**

**СИНТЕЗ КАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ С  
ШЕСТИЧЛЕННЫМ ХЕЛАТНЫМ ЦИКЛОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ  
КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В РЕАКЦИЯХ МЕТАТЕЗИСА**

Специальность 02.00.03 – Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель

д.х.н. Краснокутская Е.А.

Томск - 2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	4
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1 СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ	10
1.1 Карбеновые комплексы рутения первого поколения	10
1.2 Карбеновые комплексы рутения второго поколения	14
1.3 Хелатные комплексы рутения	23
1.3.1 Стиринилэфирные фосфиновые комплексы	23
1.3.2 Стиринилэфирные бесфосфиновые комплексы	24
1.3.3 Тиоэфирные, сульфон и сульфонамидные комплексы	35
1.3.4 Хинолин и хиноксалин-илиденовые комплексы	38
1.3.5 Имин-хелатные комплексы	39
1.3.6 Комплексы с N,O-бидентатными лигандами	40
1.3.7 Аминхелатный комплекс с термически контролируемой активностью	41
ГЛАВА 2 СИНТЕЗ <i>ОРТО</i> -ЗАМЕЩЕННЫХ СТИРОЛОВ.	44
ГЛАВА 3 ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ С ШЕСТИЧЛЕННЫМ ХЕЛАТНЫМ ЦИКЛОМ	51
3.1 Комплексы типа катализатора Ховейды	51
3.2 Бесфосфиновые комплексы	57
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ	68
4.1 Исследование каталитической активности комплексов на модельных реакциях метатезиса	68
4.1.1 Исследование каталитической активности фосфинсодержащих хелатных комплексов	68
4.1.2 Исследование каталитической активности бесфосфиновых хелатных комплексов	73
4.2 Практическое использование синтезированных комплексов	78

4.2.1	Получение полидициклопентадиена	78
4.2.2	Кросс-метатезис гекс-1-ена	81
4.2.3	Деструкция высокомолекулярных полимеров	84
ГЛАВА 5 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ		89
ВЫВОДЫ		113
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ		115
ПРИЛОЖЕНИЕ А		127
ПРИЛОЖЕНИЕ Б		129

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ROMP	Метатезисная полимеризация циклоолефинов, метатезис с открытием цикла с последующей полимеризацией (Ring Opening metathesis polymerization)
SHOP-процесс	Shell higher olefin process – процесс получения высших альфа-олефинов
PPh <sub>3</sub>	Трифенилфосфин
ADMET	Метатезисная полимеризация терминальных диенов (Acyclic Diene metathesis)
M <sub>n</sub>	Среднечисловая молекулярная масса
PCy <sub>3</sub>	Трициклогексилфосфин
NHC	Гетероциклический
ATRP	Радикальная полимеризация с переносом атома (Atom transfer radical polymerization)
IMes <sub>2</sub>	Бисмеситилимидазолидин
H <sub>2</sub> IMes <sub>2</sub>	Бисмеситилдигидроимидазолидин
RT	Комнатная температура
THF	Тетрагидрофуран (ТГФ)
CM	Кросс-метатезис (Cross metathesis)
RCM	Реакция метатезиса с закрытием цикла, метатезисная циклизация (Ring closing metathesis)
ROM	Реакция метатезиса с открытием цикла (Ring Opening metathesis)
Енин-метатезис	Реакция метатезиса алкина с алкеном с образованием бутадиенового фрагмента
ЯМР	Спектроскопия ядерного магнитного резонанса
ГХ	Газовая хроматография
ГХМС	Газовая хроматография с масс-спектрометрическим

	детектором
МАЛДИ	Матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация (Matrix Assisted Laser Desorbption/Ionization (MALDI))
ЭСИ	Ионизация распылением в электрическом поле или ионизация электроспреем ( <i>electrospray ionization (ESI)</i> )

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность.** Карбеновые катализаторы на основе рутения являются незаменимым инструментом для проведения важнейшей реакции органической химии – создание С-С-связи. Одно из основных направлений использования этих каталитических систем связано с реакциями метатезиса, которые используются как в лабораторной практике для получения новых соединений, так и в промышленных процессах органического синтеза при производстве полимеров специального назначения. В настоящее время в мире ведутся интенсивные исследования в области создания катализаторов метатезиса, обладающих повышенной стереоселективностью или латентной активностью, что обеспечивает проведение контролируемых реакций, в том числе метатезисную полимеризацию циклических олефинов (ROMP) в массе.

Развитие мирового рынка высокотехнологичной продукции требует создание новых материалов с улучшенными свойствами, а значит, требуется разработка новых, эффективных катализаторов.

**Цели и задачи работы.** Цель диссертационной работы заключалась в разработке эффективных методов синтеза органических лигандов для получения новых латентных карбеновых комплексов рутения с шестичленным хелатным циклом, исследовании каталитической активности новых рутеновых комплексов в реакциях метатезиса.

В соответствии с целью решались следующие задачи:

1) разработка эффективного метода получения 1-(2-бромэтил)-2-(бромметил)бензола – ключевого исходного субстрата для синтеза *орто*-замещенных стиролов;

2) разработка универсального метода получения *орто*-винилбензилзамещенных эфиров, аминов и сульфидов – потенциальных лигандов карбеновых комплексов рутения;

3) разработка методов синтеза новых карбеновых комплексов рутения с шестичленным хелатным циклом;

4) исследование каталитической активности синтезированных хелатных комплексов рутения в реакциях метатезиса.

### ***Научная новизна работы.***

1. Впервые показано, что изохроман под действием газообразного бромоводорода и последующей обработкой бромом в присутствии красного фосфора с высоким выходом образует 1-(2-бромэтил)-2-(бромметил)бензол – исходный продукт в синтезе *орто*-замещенных стиролов.

2. Впервые показано, что 1-(2-бромэтил)-2-(бромметил)бензол при взаимодействии со вторичными алифатическими аминами под действием микроволнового облучения легко и с высоким выходом превращается в соответствующие *орто*-замещенные стиролы. В результате было синтезировано два ранее неизвестных N- содержащих *орто*-стиролов – потенциальных лигандов для получения карбеновых комплексов рутения.

3. Показано, что 1-(2-бромэтил)-2-(бромметил)бензол легко вступает во взаимодействие со вторичными ароматическими аминами, а также O- и S- нуклеофильными реагентами с образованием соответствующих винилбензиловых аминов, эфиров и винилбензилсульфонатов. В результате было синтезировано шесть ранее неизвестных N-, O- и S-содержащих *орто*-стиролов.

4. На основе полученных *орто*-замещенных стиролов синтезировано шестнадцать новых карбеновых комплексов рутения, структура которых доказана современными спектрометрическими методами.

5. Разработан новый, одностадийный метод синтеза хелатных карбеновых комплексов рутения с гетероциклическим лигандом.

### ***Практическая значимость работы.***

1. Показано, что новые N-хелатные рутениевые комплексы обладают высокой каталитической активностью в реакции ROMP дициклопентадиена, обеспечивая снижение температуры начала полимеризации и сокращение индукционного периода. Получаемый в ходе метатезисной полимеризации полидициклопентадиен обнаруживает те же характеристики качества, что и при использовании традиционных катализаторов.

2. Впервые показана способность комплекса  $[\text{NHC}]\text{Ru}=\text{CH-Ph-o-}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)$  вызывать изомеризацию двойной связи в процессе метатезиса гекс-1-ена с образованием смеси углеводородов  $\text{C}_2\text{-C}_{29}$ , что может быть использовано при получении полиолефиновых масел.

3. Разработан новый способ деструкции побочных высокомолекулярных продуктов в синтезе диеновых каучуков под действием карбеновых комплексов рутения с шестичленным N-хелатным циклом. Предлагаемый способ позволяет удешевить процесс очистки установок полимеризации, а также повысить показатели безопасности и снизить количество отходов производства.

***Методы исследования.*** В работе использовались методы тонкого органического, металлоорганического синтеза, химии высокомолекулярных соединений, спектроскопии ядерно-магнитного резонанса, ультрафиолетовой спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии, гель-проникающей хроматографии, термические методы исследования, а также методы физико-механического анализа для изучения физико-механических характеристик полимеров.

***Структура и объем диссертации.*** Работа изложена на 133 стр., содержит 45 схем, 13 таблиц и 16 рисунков, состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованной литературы из 132 наименований, двух приложений.

### ***Апробация работы.***

Результаты настоящей работы были представлены на XIII Молодежной школе-конференции «Актуальные проблемы органической химии» (Новосибирск, 12-19 сентября 2010); International conference «Topical Problems of Organometallic

and Coordination Chemistry” (N.Novgorod, September 3-9, 2010); I Международной Российско-Казахстанской конференции «Химия и химическая технология: материалы» (Томск, 2011); the international scientific conference «Current Topics in Organic Chemistry» (Novosibirsk, June 6-10, 2011); Конференции молодых ученых по нефтехимии (РАН, 2011); XVII Международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность» (23-27 мая 2011); Всероссийской научной школе-конференции молодых ученых «Катализ от науки к промышленности» (Томск, 21-24 ноября 2011); IV Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (с международным участием) (Звенигород, 18-21 сентября 2012); II Всероссийской научной школе-конференции молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности» (Томск 28 октября – 2 ноября 2012); XIV всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 13-16 мая 2013).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 5 статей, 3 патента, материалы и тезисы 10 докладов.

Автор выражает искреннюю признательность научному руководителю – д.х.н. Е.А. Краснокутсой за помощь и всестороннюю поддержку при выполнении диссертационной работы. Автор благодарит генерального директора ООО «Научно-исследовательская организация «СИБУР-Томскнефтехим» Ю.М. Казакова за предоставленную возможность провести собственные исследования на базе лабораторий ООО «НИОСТ». Автор выражает глубокую благодарность к.х.н. В.Д. Колеснику и к.х.н. Р.В. Аширову за помощь в обсуждении результатов исследований и ценные советы, а также благодарит к.х.н. Машукова В.И. за помощь в интерпретации спектров ЯМР рутениевых комплексов.

## Глава 1 Синтез и свойства карбеновых комплексов рутения

Метатезис олефинов, ставший в настоящее время одной из самых важных и чрезвычайно полезных химических реакций, претерпевает бурное развитие в органической, фармацевтической и полимерной химии. Хорошо зарекомендовали себя в качестве катализаторов метатезиса карбеновые комплексы рутения. С момента синтеза первого алкилиденового комплекса рутения в 1992 г. [1] до настоящего момента этот тип достаточно изученных и широко известных катализаторов стал незаменимым инструментом в органическом и полимерном синтезе.

### 1.1 Карбеновые комплексы рутения первого поколения

В период между 1965 и 1982 гг. было несколько сообщений о проведении метатезисной полимеризации с открытием цикла (ROMP) в присутствии комплексов на основе металлов VIII группы [2, 3, 4, 5]. Исследования возобновились в конце восьмидесятых годов после работы, опубликованной Р.Граббсом [6]: было сделано сообщение, что производные 7-оксо-норборнена полимеризуются под действием  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_3$ , и  $\text{OsCl}_3$  в бензоле. При этом отмечалось, что перечисленные катализаторы требуют длительного периода инициирования (до нескольких дней). Позже выяснилось, что вода в этом процессе может выступать в качестве сокатализатора. Так, при полимеризации в воде период инициирования удается снизить до 30 минут. При этом молекулярная масса полимера увеличивается в несколько раз в сравнении с полимеризацией в органических растворителях. Регенерированная вода может использоваться до 14 циклов полимеризации (схема 1) [7]. Однако, как было показано позднее, этот комплекс также катализирует изомеризацию двойной связи - побочную реакцию метатезиса [8].

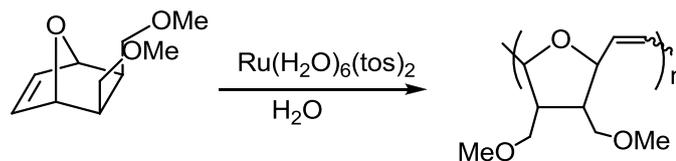


Схема 1.

Далее последовал целый ряд работ по синтезу карбеновых комплексов рутения, но однако ни в одной из них не сообщалось об их активности в метатезисных реакциях. И только в 1992 г Р. Граббсом впервые были охарактеризованы каталитические свойства комплекса (**1a**), получаемого при взаимодействии  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  или  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$  с напряженным циклоолефином 3,3-дифенилциклопропеном (схема 2) [9].

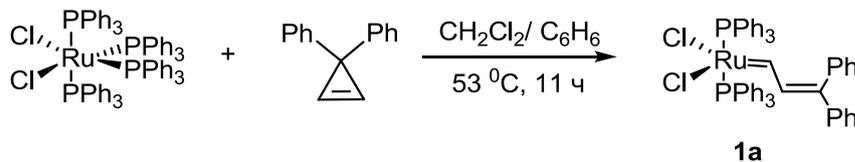


Схема 2.

При обработке такого комплекса **1a** фосфином получается аналогичный бис-триалкилфосфиновый комплекс (**16**) (схема 3) [10]. По данным колориметрических исследований, движущая сила реакции фосфинового обмена носит электронный характер (например, основность фосфина) и не зависит от стерического фактора [11].

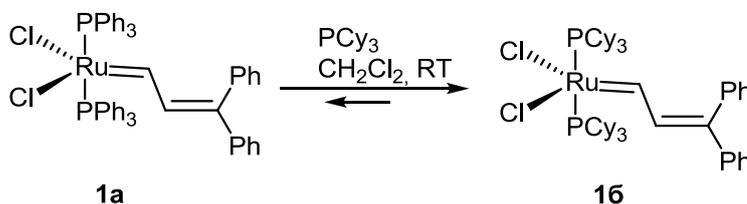
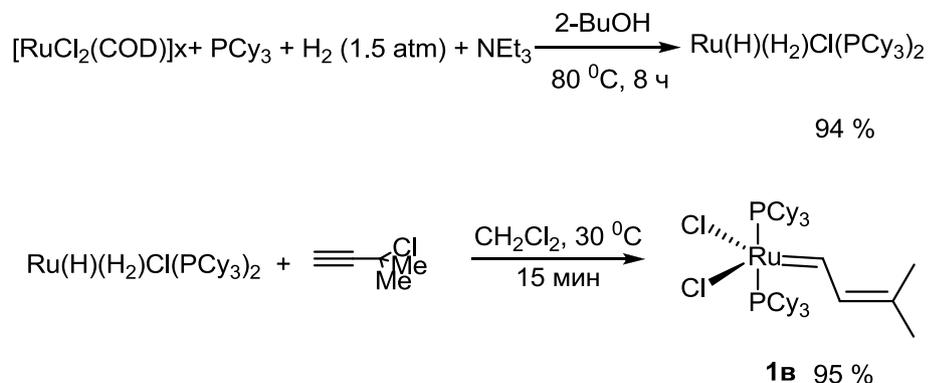


Схема 3.

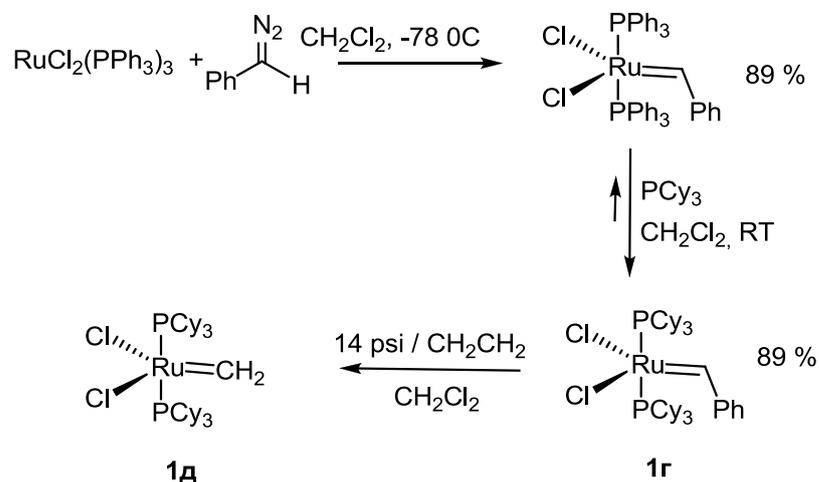
Карбеновые комплексы, содержащие в своей структуре два фосфиновых лиганда, (например, соединения **1a** и **16**) принято называть *катализаторами Граббса первого поколения*.

Альтернативный метод получения таких комплексов включает в себя взаимодействие с пропаргил галогенидом по связи Ru-H с получением комплекса (**1в**) с достаточно высоким выходом (схема 4) [12].



**Схема 4.**

Интересным является синтез, заключающийся во взаимодействии  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  с различными алкил - и арилдiazоалканами (схема 5). Реакция может сопровождаться фосфиновым обменом с получением комплекса (**1г**), который в атмосфере этилена превращается в метилиденновый комплекс (**1д**) [13].



**Схема 5.**

Комплексы Граббса первого поколения имеют разную устойчивость, но общие тенденции все же существуют. В растворенном состоянии в присутствии воды и спирта они медленно в течение нескольких часов разрушаются, а в сухом виде комплексы устойчивы в течение нескольких недель на воздухе и

неопределенное время в атмосфере сухого инертного газа. Комплексы с  $\text{PCu}_3$ -лигандами более стабильны, чем с  $\text{PPh}_3$ -лигандами [9, 10, 12].

Они являются неплохими катализаторами метатезисной полимеризации напряженных циклоолефинов, а иногда и ациклических диенов, кроме того способны инициировать метатезисную циклизацию дизамещенных диаллилмалонатов. Активность комплексов в значительной степени определяется их структурой. Комплексы с трифенилфосфиновыми лигандами активны только для метатезисной полимеризации циклоолефинов (ROMP). Замена фенильных заместителей на циклогексильные приводит к получению комплексов, активных не только по отношению к циклическим олефинам, но также способных инициировать метатезисную полимеризацию терминальных диенов (ADMET) [14]. Важность заместителя при карбеновом атоме углерода иллюстрируется разницей между активностью комплексов **1в** и **1г**. Например, в реакции ADMET комплекс **1в** считается плохим катализатором, инициирует реакцию медленно, и, как правило, достигается очень низкое значение конверсии. Комплекс **1г** подвергается количественной инициации и является активным ADMET катализатором для производства полимеров с  $M_n$  от 25 до 35 кДа. Этот комплекс используется для полимеризации мономеров, содержащих кетонные, гидроксильные, эфирные [15, 16, 17], амидные и карбонильные группы [18], а также кремнийорганических соединений [19]. Однако, он не активен по отношению к тиоэфирам [20]. С получением комплекса **1г** значительно расширилась область применения метатезисной полимеризации терминальных диенов, позволяя проводить полимеризацию функционализированных диенов в условиях сниженного требования к чистоте мономера.

Благодаря легкости синтеза и толерантности ко многим функциональным группам и кислороду такие катализаторы относятся к наиболее часто используемым в исследовательских лабораториях в органическом синтезе для проведения реакций ROMP, RCM и ADMET. Однако, несмотря на явные преимущества, катализаторы Граббса первого поколения обладают и

существенными недостатками: небольшой срок службы и пониженная активность в сравнении с предшествующим поколением молибденовых катализаторов метатезиса (катализаторами Шрока) [21]. Их каталитическая активность не высока и в большинстве случаев не дает высоких значений конверсии. Поэтому далее усилия ученых были направлены на усовершенствование катализаторов первого поколения с целью создания более активных и термически стабильных катализаторов.

## 1.2 Карбеновые комплексы рутения второго поколения

При исследовании механизма реакции метатезисной циклизации диметилдиаллилмалоната в работе [22] было показано, что дифосфиновые комплексы в процессе каталитического цикла образуют высокоактивный монофосфиновый интермедиат (**2**), который участвует в процессе присоединения олефина (схема б).

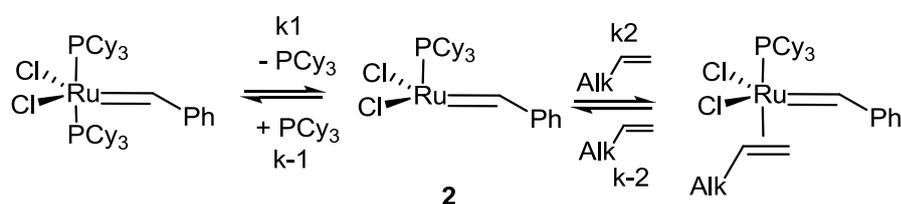


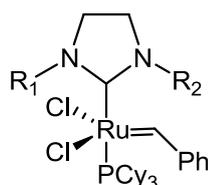
Схема б.

Согласно предложенному механизму, каталитическая активность комплекса определяется относительными скоростями диссоциации фосфина (инициация,  $k_1$ ), рекоординации фосфина ( $k_{-1}$ ), присоединения олефина ( $k_2$ ), диссоциации олефинового комплекса ( $k_{-2}$ ) [22].

Процесс рекоординации свободного  $\text{PCy}_3$  конкурирует с процессом присоединения олефина, и баланс между двумя этими процессами определяет скорость метатезиса. Следовательно, высокая каталитическая активность ожидается тогда, когда легко происходит инициация (т.е.  $k_1$  велика) и когда координационно-ненасыщенный интермедиат реагирует предпочтительно с

субстратом олефина, а не со свободным фосфином (т.е., соотношение  $k_2/k_1$  велико) [22].

Такое исследование привело к синтезу смешанных комплексов, где один фосфиновый лиганд замещен на *N*-гетероциклический (NHC) карбен [23, 24, 25, 26]. Комплексы такого типа (**3a**) принято называть *катализаторами Граббса второго поколения*.



$R_1, R_2 = \text{Alk, Ar}$

**3a**

Гетероциклические карбены являются легко генерируемыми и стабильными частицами, хотя они очень чувствительны к кислороду и, особенно, к влаге. Их стабильность определяется наличием атомов азота с неподеленной парой электронов около двухвалентного углерода. В работе Ардуенго [27] доказано синглетное строение NHC карбеновых соединений (рисунок 1). Первыми стабильными синглетными карбенами были ненасыщенные соединения имидазолидина, позднее дополненные их насыщенными дигидроимидазолидиновыми аналогами [28, 29, 30, 31, 32, 33].

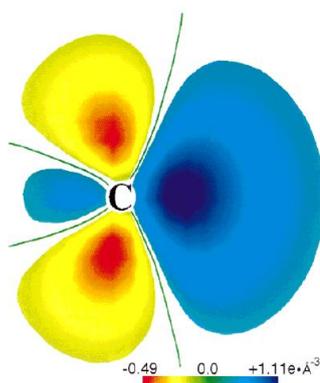
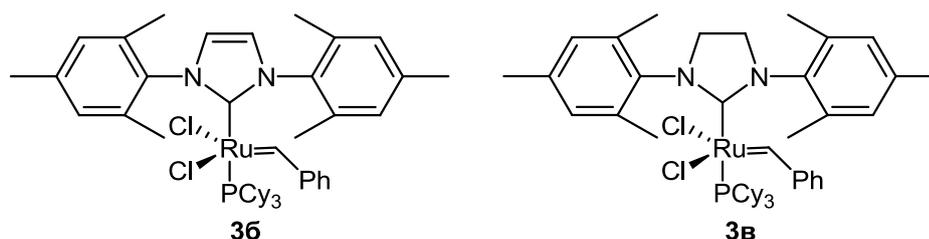


Рисунок 1 - Распределение электронной плотности у карбенового углерода

В настоящее время наиболее распространенными являются производные имидазолидина, имеющие в качестве заместителей у атома азота мезитильные группы (комплекс **3б**) [23], а также насыщенное дигидропроизводное (комплекс **3в**) [26]. Позднее в литературе отмечается большое количество синтетических вариаций лигандов данного типа [34]. Однако наиболее популярным в серии комплексов такого типа остается коммерчески доступный комплекс **3в**.



По сравнению с фосфиновыми ННС-лиганды являются лучшими  $\sigma$ -донорами и образуют более сильную связь с металлическим центром [27]. Прочность Ru–NHC связи составляет 20–40 ккал/моль, что больше, чем прочность связи Ru–PR<sub>3</sub> [33]. Замещение одного PCy<sub>3</sub> лиганда в комплексе RuCl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(=CHPh) на ННС-лиганд уменьшает величину скорости диссоциации фосфина ( $k_1$ ) на 2 порядка, селективность для присоединения олефиновых субстратов над рекоординацией свободного фосфина ( $k_2/k_1$ ) возрастает на 4 порядка. Другими словами, когда фосфин отрывается, координация олефина становится более предпочтительной, чем повторное присоединение PCy<sub>3</sub>. В итоге, ННС-комплексы могут выполнять многократные акты метатезиса олефинов, прежде чем произойдет рекоординация фосфина, и комплекс возвратится в своё исходное состояние.

Отсюда следует, что смешанные фосфин/ННС-комплексы являются более эффективными, чем бис(фосфиновые) комплексы в реакциях метатезиса, что и было подтверждено в работах Р. Граббса, П. Нолана и В. Херманна [29, 23, 24].

Хотя ННС-лиганды являются карбенами, Ru-углеродная связь отличается от связи Ru с бензилиденом, в первую очередь длиной связи. В комплексе **3б** длина связи Ru – C(NHC) составляет 2,069 Å, что намного длиннее связи Ru–C<sub>α</sub>,

которая составляет 1,841 Å (рисунок 2) [24]. Более длинная, а, следовательно, и более слабая связь Ru – C(NHC) подтверждает тот факт, что NHC-лиганд обладает очень слабыми акцепторными свойствами. Углы связей Cl-Ru-Cl в этих комплексах составляют примерно 170 °С, а карбеновый фрагмент расположен перпендикулярно плоскости C(NHC)-Ru-P.

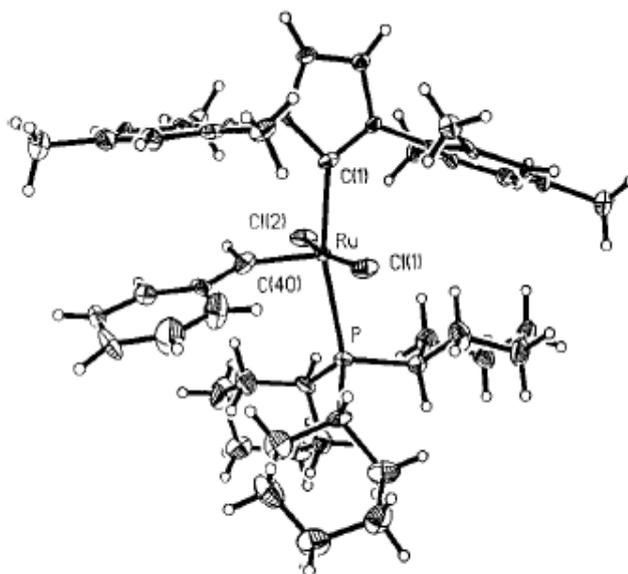


Рисунок 2 – Смоделированная молекула комплекса 3б. Длина связи: 2,069 Å (Ru-C(1)); 2,419 Å (Ru-P); 1,841 Å (Ru-C(40)); 1,400 Å (C(40)-C(41)); 2,393 Å (Ru-Cl(1)); 2,383 Å (Ru-Cl(2)); 1,366 Å (C(1)-N(1)); 1,354 Å (C(1)-N(2)).

Известно несколько методов синтеза NHC-лигандов и их комплексов.

Удобным является метод, заключающийся во взаимодействии комплекса 1г со свободным карбеном, генерируемым *in situ* обработкой соответствующей соли имидазолидина основанием (алкоголят или гидрид щелочного металла) (схема 7). Метод позволяет достичь высокого выхода (более 90%), а образующийся комплекс в отличие от своих предшественников с большим выходом (более 70%) очищается хроматографией на силикагеле [35].

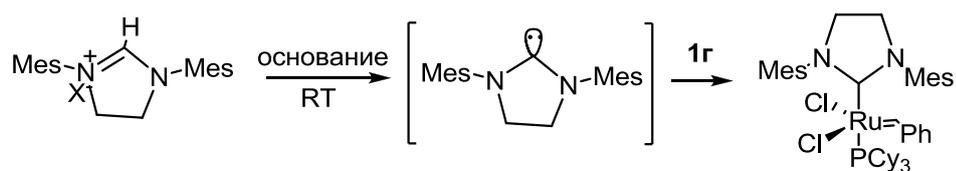


Схема 7.

В том случае, когда в основной среде комплекс нестабилен, можно использовать другой предшественник свободного карбена (**4**), который получается при обработке соли имидазола хлороформом в щелочной среде (схема 8) [36].

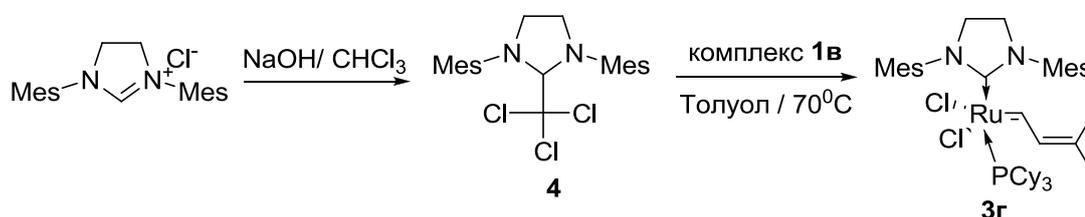


Схема 8.

В работе [37] описан полезный синтетический прием, позволяющий легко получить новые структуры комплексов, заключающийся в обработке комплекса **3в** избытком пиридина с образованием бесфосфинового комплекса. Полученный таким образом аддукт (**5**) может легко вступать в реакции обмена при комнатной температуре. Например, обработка такого комплекса трифенилфосфином позволяет легко получить комплекс (**3д**) (схема 9).

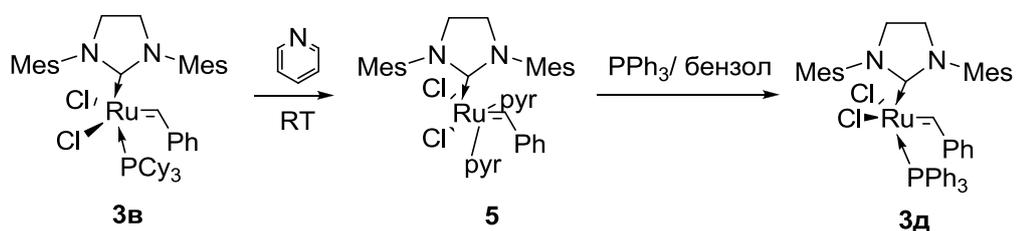
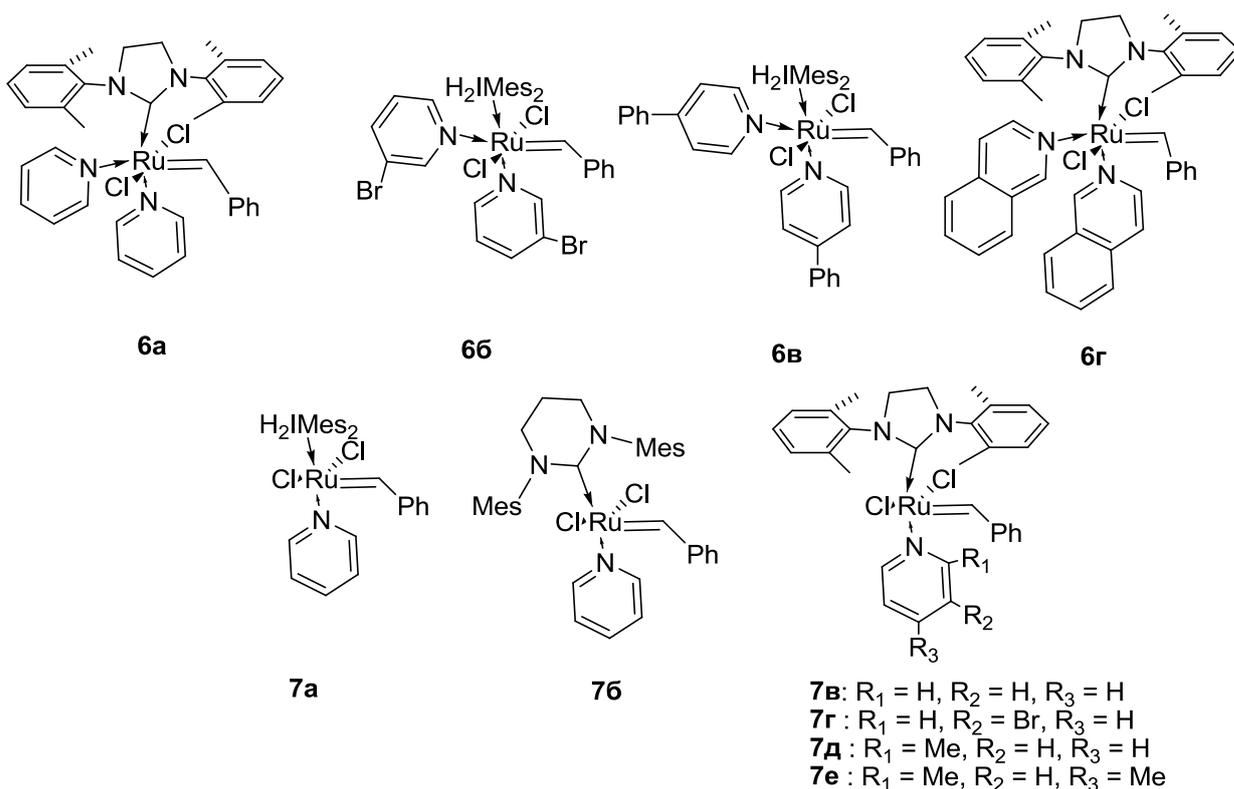


Схема 9.

В дальнейших работах были синтезированы разнообразные моно- и бис-пиридиновые комплексы (**6а**)-(6г), (**7а**)-(7е) [38, 39, 40, 41, 42, 43, 44].

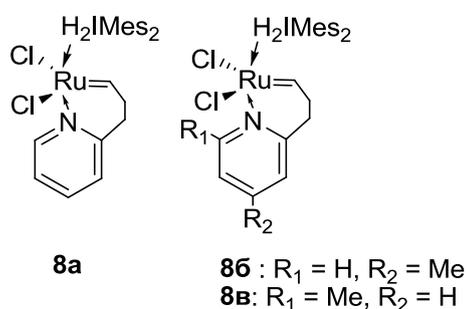


Интерес к бис(пиридин)бензилиденовым комплексам рутения вызван ещё и тем, что они являются эффективными и быстро иницируемыми катализаторами реакций кросс-метатезиса (СМ) акрилонитрила, в частности, скорость иницирования в реакции с этилвиниловым эфиром под действием комплекса **6b** на шесть порядков выше, чем соответствующая скорость иницирования под действием катализатора **3b** [38]. Такое свойство данного типа комплексов оказалось чрезвычайно полезным в получении полимеров с узким молекулярно-массовым распределением и для синтеза блок-сополимеров [45].

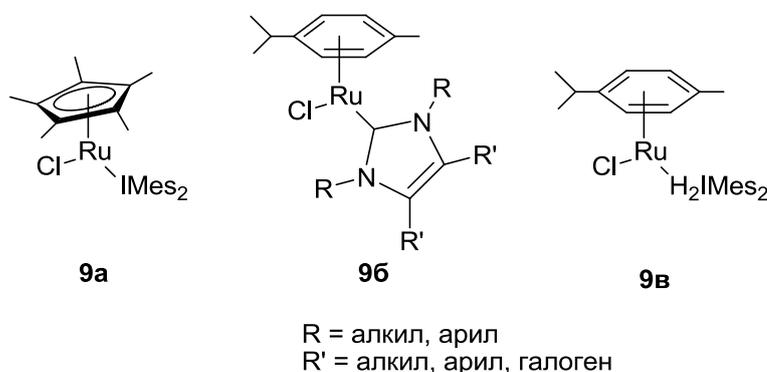
Было также показано [42, 43, 44], что комплекс **6a** очень эффективен в реакции СМ акрилонитрила с различными функционализированными алкенами. Его активность уменьшается в среде координирующихся растворителей, в то время как использование кислот Льюиса, которые препятствуют координации *CN*-групп с рутением, улучшает как скорость, так и выход реакции.

Совершенно другими свойствами обладают пиридиновые комплексы (**8a**)-(**8b**). Эти комплексы хоть и являются медленными инициаторами в начале

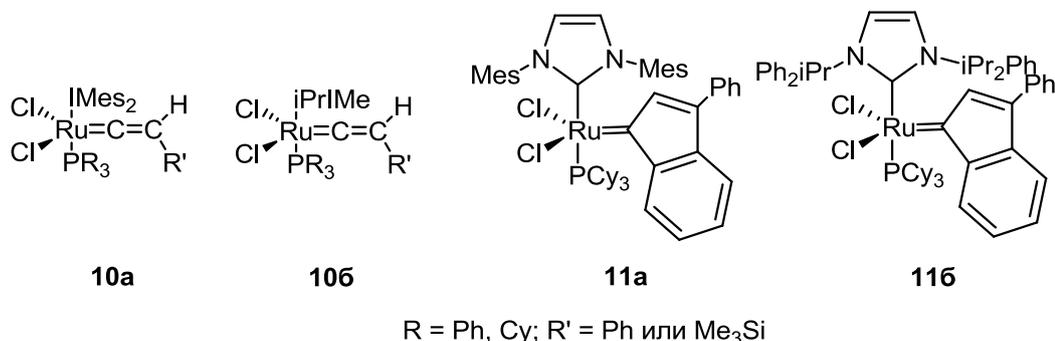
реакции, но обладают значительной стабильностью, что позволяет их использовать неоднократно [46]. Как известно, катализаторы, проявляющие замедленную активность в начале реакции, находят большое применение в ряде процессов. Это объясняется тем, что возникает возможность приготовить раствор катализатора в мономере до начала полимеризации, что способствует получению полимерного материала с улучшенными физико-механическими свойствами [47]. Кроме того, было установлено, что в линейке комплексов **8a** – **8в** наиболее активным является комплекс **8в**, по-видимому, из-за стерических эффектов в *o*-положении к атому азота.



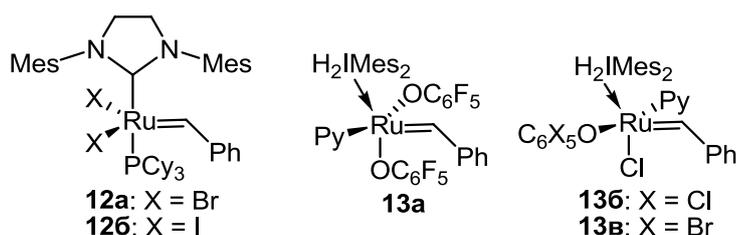
Выдающимся достижением в синтезе ННС-комплексов является получение ареновых комплексов рутения (например, комплексы (**9a**)-(**9в**)). В силу коммерческой доступности исходного комплекса рутения [(кумол)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, такие комплексы являются привлекательными для применения в метатезисной полимеризации как циклических, так и ациклических диенов [48, 49, 50, 51]. Кроме того, эти имидазолин-2-илиденовые ареновые комплексы являются очень удобными субстратами для синтеза других ареновых комплексов рутения [52].



Еще одним классом катализаторов второго поколения являются полученные в 2003 г. Верпортом винилиденовые (**10a**), (**10б**) и инденилиденовые комплексы (**11a**), (**11б**) [53, 54]. Комплексы **11a**, **11б** обладают очень большой реакционной способностью в реакциях ATRP [54].

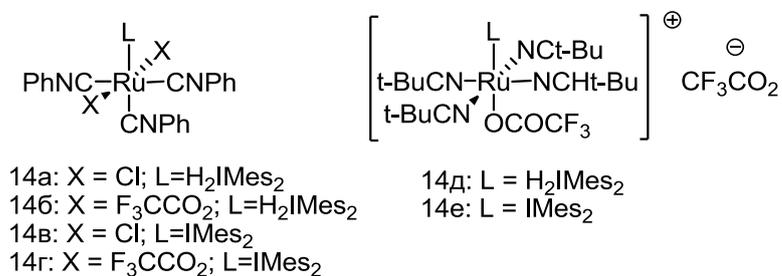


В значительной степени влияние на скорость иницирования реакции метатезиса оказывает размер электроноакцепторного заместителя X, в качестве которых в большинстве случаев выступает хлор [55]. Например, замена хлора на бром (комплекс (**12a**)) или иод (комплекс (**12б**)) способствует увеличению скорости иницирования. Это связано с увеличением стерического эффекта от объемного бромного или йодного лиганда. Однако, несмотря на повышение эффективности иницирования комплексов **12a** и **12б**, их активность в реакции метатезиса сравнима с активностью комплекса **3в**.



В 2003 г. Д. Фогг с коллегами разработали рутениевые катализаторы (**13a**)-(**13в**) [56, 57, 58, 59, 60], которые оказались весьма эффективными в метатезисной циклизации диэтилдиаллилмалоната [56, 57]. Примечательно, что эти комплексы показали также очень высокое сродство к силикагелю, облегчая их регенерацию. Например, пропускание реакционной массы по завершении реакции RCM диэтилдиаллилмалоната с содержанием 5 % мол. катализатора через слой силикагеля позволяет достичь уровня содержания рутения в продукте ниже ста

миллионных частей. Это очень важно, так как проблема удаления остаточного рутения из реакционной массы является серьезным недостатком в случае проведения многоступенчатых процессов.



При разработке фотоиницируемых катализаторов были синтезированы нитрильные и изонитрильные безалкилиденные комплексы (**14a**) – (**14г**), которые способны инициировать ROMP норборнена при комнатной температуре в отсутствие облучения. Однако при полимеризации норборн-5-ен-2-илметанола в присутствии этих комплексов требуется УФ-облучение (172 нм) при одновременном нагревании при 40 °С [61]. Таким образом, эти комплексы в отдельных случаях подходят для проведения фотополимеризационных процессов. Иницирование полимеризации под действием комплексов **14a** – **14г** было постулировано в работе [62], где говорится, что процесс начинается с диссоциации по меньшей мере двух из трех фенилизонитрильных групп. Поворотным моментом стало в этой области получение нитрильных катионных комплексов (**14д**) и (**14е**) [63], которые оказались термически стабильными, способными инициировать полимеризацию при УФ-облучении (308 или 254 нм). Эти комплексы могут быть обработаны на воздухе, они полностью инертны в отсутствие света по отношению к циклооктену, дициклопентадиену, а также при температуре до 45 °С к ряду производных норборнена.

Таким образом, замена в катализаторах первого поколения одного фосфинового лиганда на гетероциклический карбеновый лиганд приводит к получению комплексов, заметно более активных в реакциях метатезиса, а также термически более стабильных. При этом катализаторы остаются также устойчивыми на воздухе.

## 1.3 Хелатные комплексы рутения

### 1.3.1 Стиринилэфирные фосфиновые комплексы

Огромный вклад в развитие рутениевой химии внес американский ученый Амир Х. Ховейда. Под его руководством в 1998 г. в ходе работы над получением хроменов был открыт новый класс карбеновых комплексов рутения, содержащий *O*-хелатирующий лиганд (**15**) (схема 10) [64].

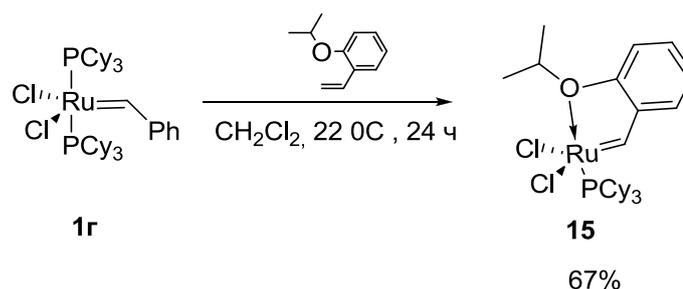


Схема 10.

Комплекс **15** проявляет каталитическую активность в RCM реакциях, позволяя получать пяти-, шести-, семи-, восьми-членные циклические соединения с выходом 72-99 %. Кроме этого он имеет превосходную стабильность не только в сухом состоянии на воздухе, но и в растворе, что дает возможность его регенерации с помощью хроматографии на силикагеле.

Альтернативным способом синтеза является последовательная обработка фосфинового комплекса рутения 2-изопропоксифенилдиазометаном и трициклогексилфосфином (схема 11) [65].

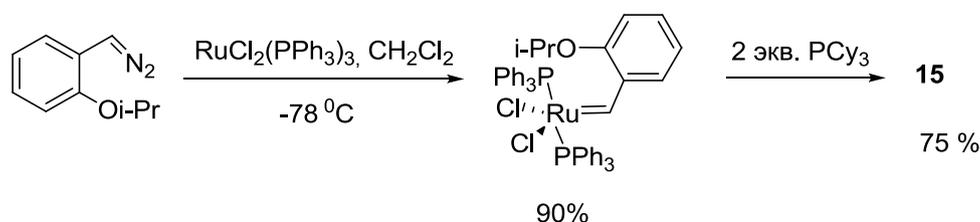
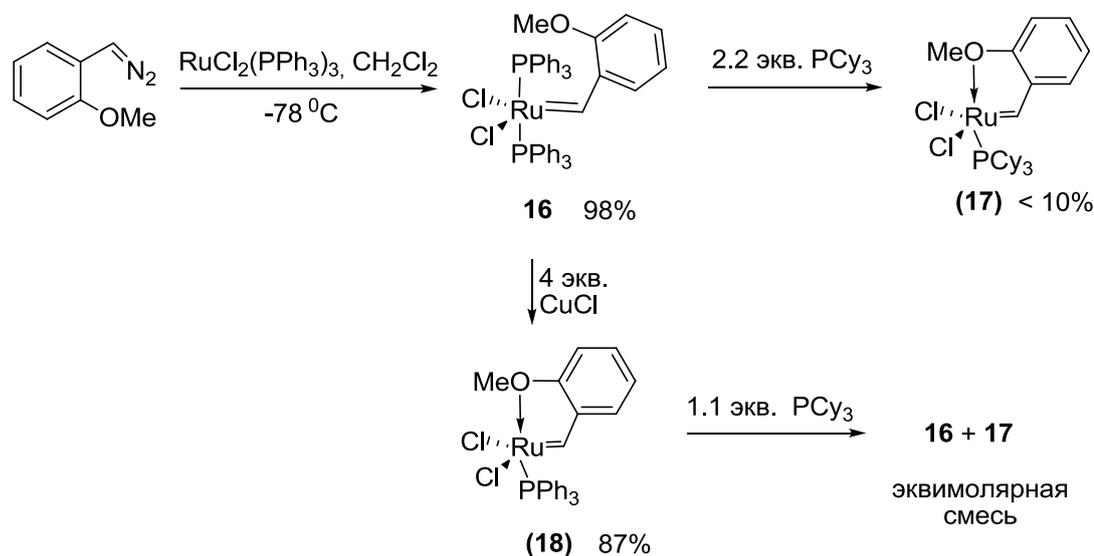


Схема 11.

Выход стиринилэфирных комплексов, а также их стабильность зависят от заместителя при атоме кислорода. Так, лигандный обмен в случае использования

2-метоксифенилдиазометана характеризуется низким выходом, даже при большом избытке  $\text{PCy}_3$  (до 8 эквивалентов) (схема 12). Даже применение одновалентной меди для облегчения диссоциации фосфина не позволяет в этом случае добиться полной конверсии комплекса **(16)** [66].



**Схема 12.**

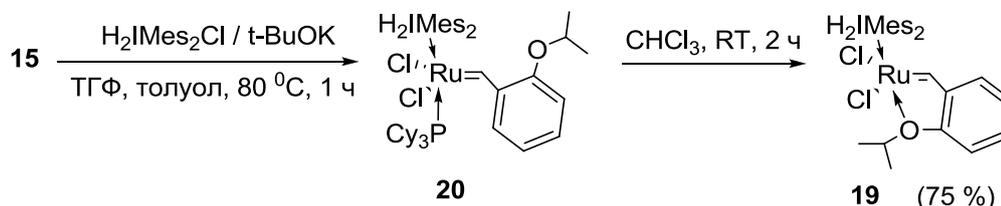
Введение стиринильного лиганда в фосфиновый комплекс сильно сказывается на каталитических свойствах: замедляется скорость инициирования и увеличивается скорость реакции метатезисной полимеризации с открытием цикла. Например, комплекс **15** иницирует реакцию ROMP циклоокта-1,5-диена приблизительно в 30 раз медленнее катализатора **1г**, а скорость реакции почти в четыре раза больше, чем при использовании комплекса **1г** [65].

### 1.3.2 Стиринилэфирные бесфосфиновые комплексы

Первый изопропоксистеринил-содержащий бесфосфиновый катализатор **(19)** был синтезирован независимо друг от друга и почти одновременно описан в 2000 г. в работах А. Ховейды и С. Блетчета [67, 68].

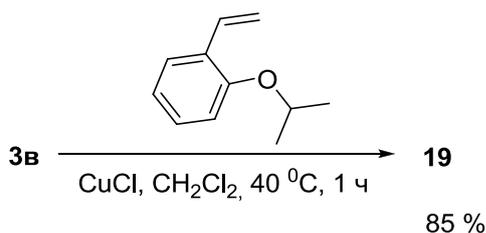
Метод его получения основан на обработке комплекса **15** солью дигидроимидазола в присутствии сильного основания (схема 13) [67]. Получающийся в результате реакции фосфинсодержащий комплекс **(20)** при

перемешивании в хлороформе диссоциирует с образованием искомого соединения, хорошо отделяемого от исходного комплекса хроматографией на силикагеле.



**Схема 13.**

Другой подход к синтезу комплекса **19** заключается в обработке комплекса **Зв** *орто*-винилфенилзамещенным эфиром в присутствии одновалентной меди (схема 14) с последующим выделением ярко-зеленого вещества хроматографией на силикагеле [68].



**Схема 14.**

Также как свой предшественник **15** этот комплекс имеет высокую стабильность на воздухе и может храниться при обычных условиях. Введение гетероциклического лиганда привело к увеличению каталитической активности в реакциях метатезиса. Он весьма эффективен в реакциях RCM, ROM и CM, а в отличие от катализаторов второго поколения позволяет с хорошим выходом (до 98 %) получать три- и тетразамещенные циклоалкены [68]. Однако за счет введения хелатного цикла снизилась скорость инициирования, что может являться серьезным недостатком. Существует несколько приемов увеличения скорости инициирования, к которым относится увеличение размера заместителя при атоме кислорода, введение электроноакцепторной группы в бензилиденовый

лиганд, добавление кислоты Льюиса. Наиболее предпочтительными являются первые два варианта.

Замена изопропилбензилиденового лиганда в комплексе **19** на бифенил- и бинол- содержащий фрагмент приводит к значительному увеличению активности комплекса в реакциях RCM, по сравнению с комплексами **3в** и **19** (схема 15, рисунок 3) [69, 70]. Усиление активности объясняется присутствием стерических эффектов, дестабилизирующих связь Ru-O, что было подтверждено с помощью серии лиганд-обменных экспериментов [71].

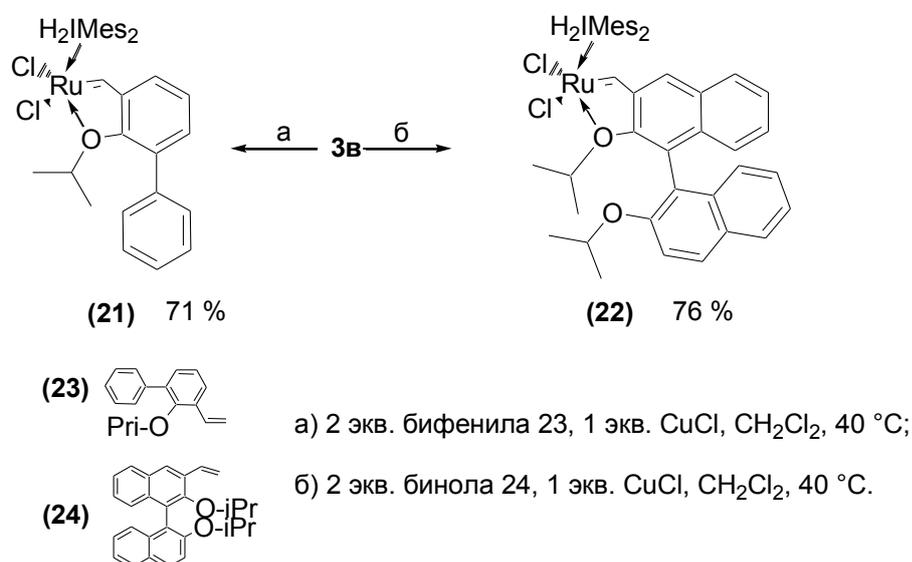


Схема 15.

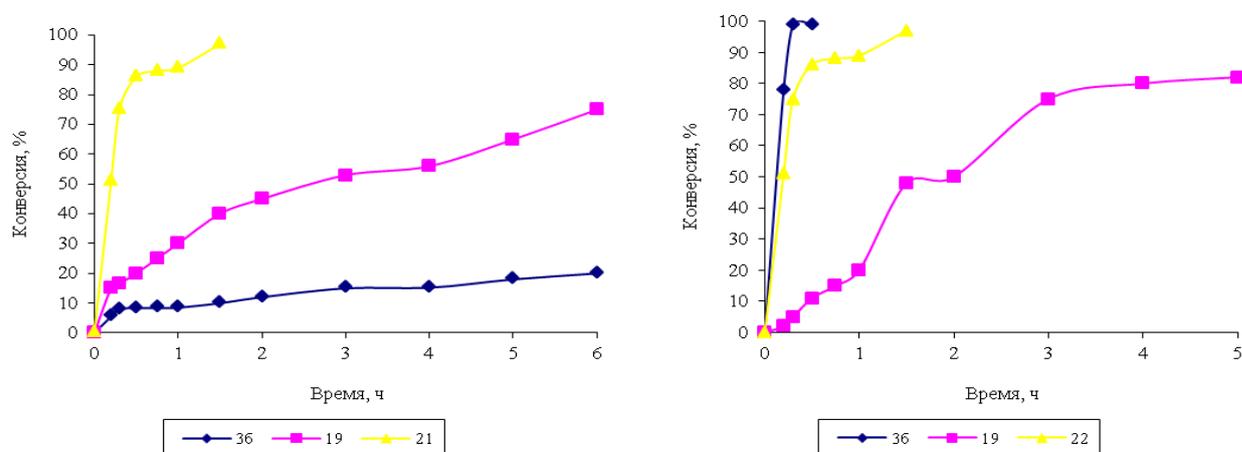
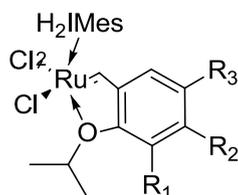


Рисунок 3 – Метатезис с закрытием цикла *N,N*-диаллилтозиламина в присутствии комплексов **3в**, **19**, **21**, **22**. Температура реакции: 0 °С (слева); 25 °С (справа)

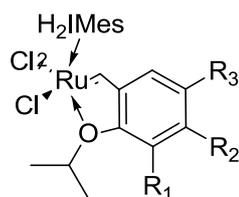
В работах [72, 73] показано влияние строения хелатного цикла на скорость реакции на примере исследования каталитических свойств комплексов (**25а**)-(**25и**) в метатезисной циклизации N,N-диаллилтозилмалоната в сравнении с комплексом **19**.



- 25а** : R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = H; R<sub>3</sub> = Oi-Pr  
**25б** : R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = H; R<sub>3</sub> = Me  
**25в** : R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = H; R<sub>3</sub> = CF<sub>3</sub>  
**25г** : R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = H; R<sub>3</sub> = F  
**25д** : R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = Oi-Pr; R<sub>3</sub> = H  
**25е** : R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = F; R<sub>3</sub> = H  
**25ж** : R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = CN; R<sub>3</sub> = H  
**25з** : R<sub>1</sub> = OMe; R<sub>2</sub> = H; R<sub>3</sub> = H  
**25и** : R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = Oi-Pr; R<sub>3</sub> = Oi-Pr

Увеличение электроноакцепторных свойств заместителя R<sub>1</sub>-R<sub>3</sub>, и как следствие, снижение электронной плотности как связи Ru=C, так и Ru-O, приводит к увеличению скорости инициации реакции RCM N,N-диаллилтозилмалоната, причем связь рутения с карбеновым углеродом носит доминирующий характер. К возрастанию скорости инициации приводит также замещение водорода в ароматическом кольце в *орто*-положении к изопропоксильной группе (комплекс **25з**).

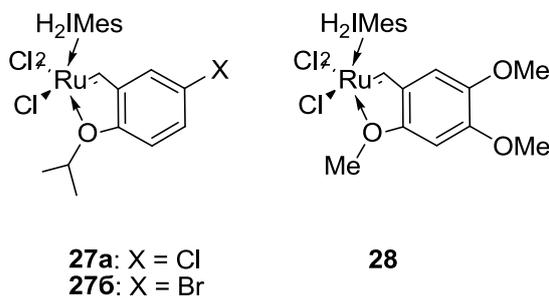
В продолжение серии работ по модификации бензилиденового лиганда в статье [74] сообщается о получении новых комплексов (**26а**)-(**26д**), содержащих в ароматическом кольце нитрогруппы. Во всех случаях комплексы обладают более высокими каталитическими свойствами в реакциях RCM, CM и енин-метатезиса различных субстратов. Наличие сильноакцепторного заместителя в *пара*-положении к атому кислорода (комплекс **26а**) приводит к значительному усилению реакционной способности комплекса по сравнению с комплексом **19** без потери его стабильности.



- 26a** : R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = H; R<sub>3</sub> = NO<sub>2</sub>;  
**26б** : R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = NO<sub>2</sub>; R<sub>3</sub> = H;  
**26в** : R<sub>1</sub> = NO<sub>2</sub>; R<sub>2</sub> = H; R<sub>3</sub> = H;  
**26г** : R<sub>1</sub> = Ph; R<sub>2</sub> = H; R<sub>3</sub> = NO<sub>2</sub>;  
**26д** : R<sub>1</sub> = OMe; R<sub>2</sub> = H; R<sub>3</sub> = NO<sub>2</sub>;

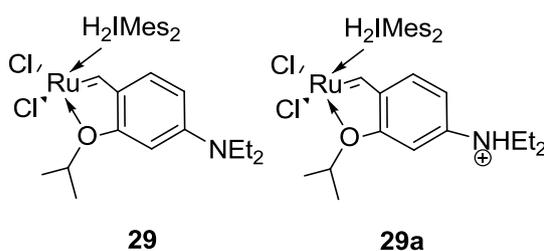
Позднее в работе [75] было опубликовано более детальное рассмотрение влияния нитрогруппы на активность комплексов в реакциях RCM, CM и енин-метатезиса. Было обнаружено, что катализаторы, имеющие в бензилиденовом лиганде в *мета*- и *пара*-положении к изопророксидной группе NO<sub>2</sub>-группу (комплексы **26а** и **26б**), значительно более активны, чем исходный катализатор **19**, хотя и не так, как комплекс **21**. Однако совмещение электронной активации комплекса с пространственной затрудненностью приводит к резкому снижению устойчивости комплексов **26в-26д**.

Введение же в *пара*-положение к изопророксильной группе галогена приводит к снижению эффективности катализатора (комплексы (**27а**), (**27б**)) в сравнении с катализатором **19** [75, 76].

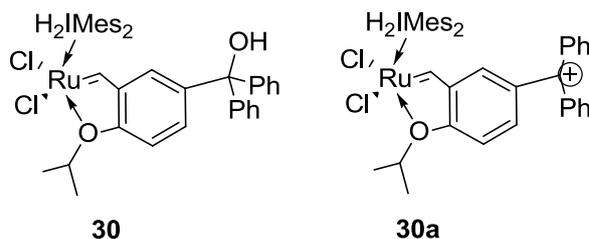


В работе [77] описан недорогой и легко получаемый аналог катализатора **19** - комплекс (**28**). Он успешно прошел испытания в реакциях RCM, CM, и енин-метатезиса и показал немного большую реакционную способность по сравнению со своим аналогом [78, 79].

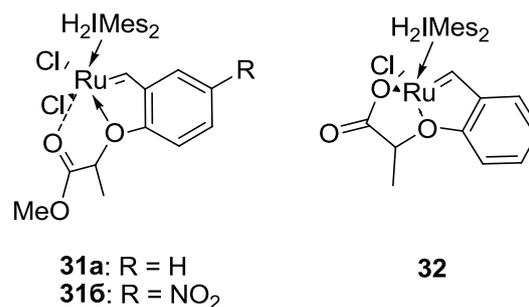
При введении электронодонорного заместителя в бензольное кольцо образуется катализатор с регулируемой каталитической активностью. Так, например, комплекс **(29)** в обычных условиях не проявляет активность в RCM диэтилаллилметаллилмалоната, но при добавлении одного эквивалента органической кислоты образуется соль **(29a)**, и катализатор становится весьма эффективным, превосходя по свойствам комплекс **19** в RCM [80].



В другом случае при обработке хелата **(30)**  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  образуется карбкатион **(30a)** [80], активность которого превышает активность комплексов Ховейды.



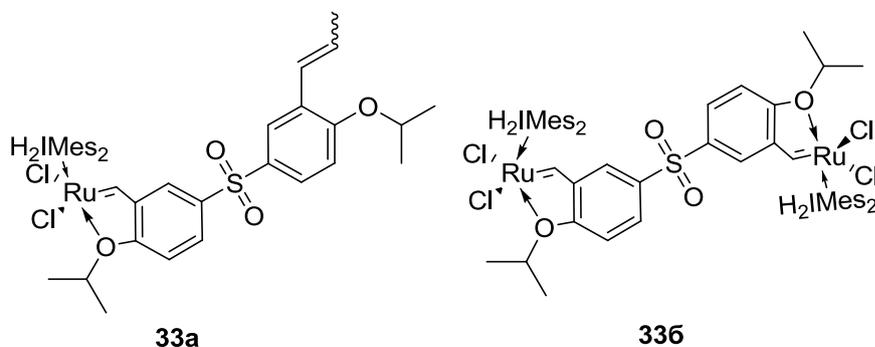
К усилению каталитических свойств комплексов приводит функционализация алифатической группы в бензилиденовом лиганде сложным эфиром или кислотой (например, комплексы **(31a)**, **(316)**, **(32)**) [81, 82]. Такая модификация приводит к созданию высокоактивных катализаторов, иногда превосходящим по активности комплекс **21** [81]. Более того, функционализация эфиром снижает расходные нормы катализатора. Так, например, расходная норма катализатора **316** в реакции СМ акрилонитрила с терминальными алкенами в десять раз меньше в сравнении с изопроксibenзилиденовым предшественником для получения такого же результата при одинаковых условиях.



Кроме того комплекс **32** является не только высокоактивным катализатором, но также обладает латентными свойствами. Его каталитическая активность в реакциях СМ проявляется при термической или химической (при добавлении одного эквивалента кислоты) активации.

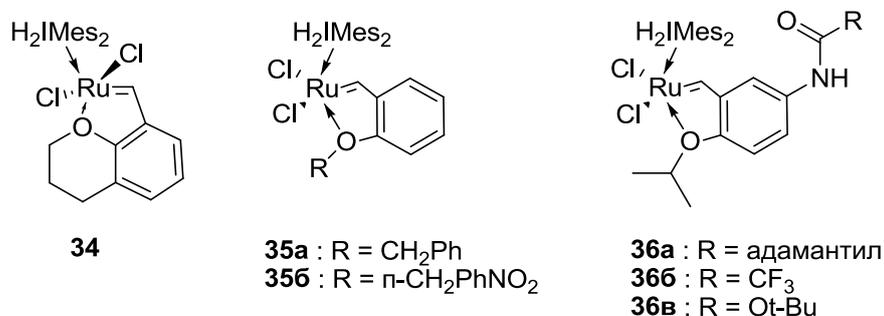
Следует отметить, что развитие области латентных катализаторов является очень важным направлением в полимерной химии, так как довольно часто возникает проблема равномерного введения инициатора в реакцию до начала процесса полимеризации, приводящая к снижению качества полимерного материала.

Значительно увеличивает каталитическую активность катализаторов типа Ховейда введение в бензилиденовый фрагмент группы SO<sub>2</sub> (комплекс (**33a**)) из-за дестабилизации комплексообразующей связи Ru-O. В то же время эта группа может быть использована в качестве мостикового фрагмента для получения «димерного» комплекса (**33b**). Оба комплекса отлично катализируют RCM, довольно стабильны на воздухе и легко получают из недорогого сырья – бисфенола S, что с практической точки зрения выглядит привлекательным [83].



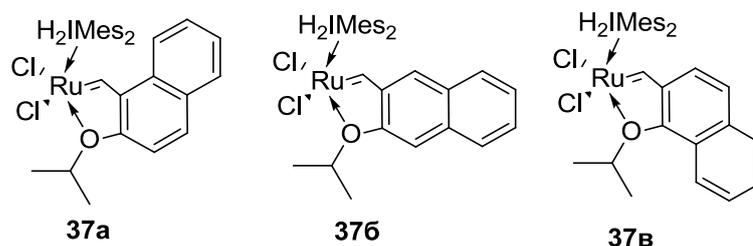
Дальнейшие исследования привели к синтезу комплексов (**34**), (**35a**), (**35b**) [84]. Они оказались значительно более активными, чем исходный комплекс **16** в

реакциях RCM ди-, три- и тетразамещенных диаллилмалонатов, а также в енин-метатезисной циклоизомеризации [84], однако комплексы **35a**, **35b** в сравнении с комплексом **16** менее термически стабильны и чувствительны к воздуху, а, следовательно, менее эффективны.



В работе [85] описаны катализаторы (**36a**)-(**36в**). За счет присутствия аминокарбонильной группы эти комплексы быстрее иницируют RCM ди-, три- и тетразамещенных диаллилмалонатов, диаллилтозиламина, и являются более активными, чем комплекс **19**. Наилучшим катализатором в этой серии является комплекс **36b**, наихудшим – **36a**.

В 2008 г. сообщается о синтезе новых комплексов с изопропоксиарилиденовым хелатным циклом на основе нафталина (**37a**)-(**37в**) [86]. Комплексы проявили каталитическую активность в реакции RCM различных субстратов. При проведении реакции RCM N,N-диаллилтозиламина при 0 °C в среде дихлорэтана наиболее активным оказался комплекс **37b**, активность которого сравнима с активностью комплекса **19**. Комплексы **37a** и **37в** оказались совершенно инертными в заданных условиях, а при нагревании до 80 °C конверсия субстрата составила не более 5 %. Однако в более жестких условиях при 110 °C в толуоле они начинают работать и позволяют достичь конверсии диэтилдиаллилмалоната в 45-60 % (рисунок 4).



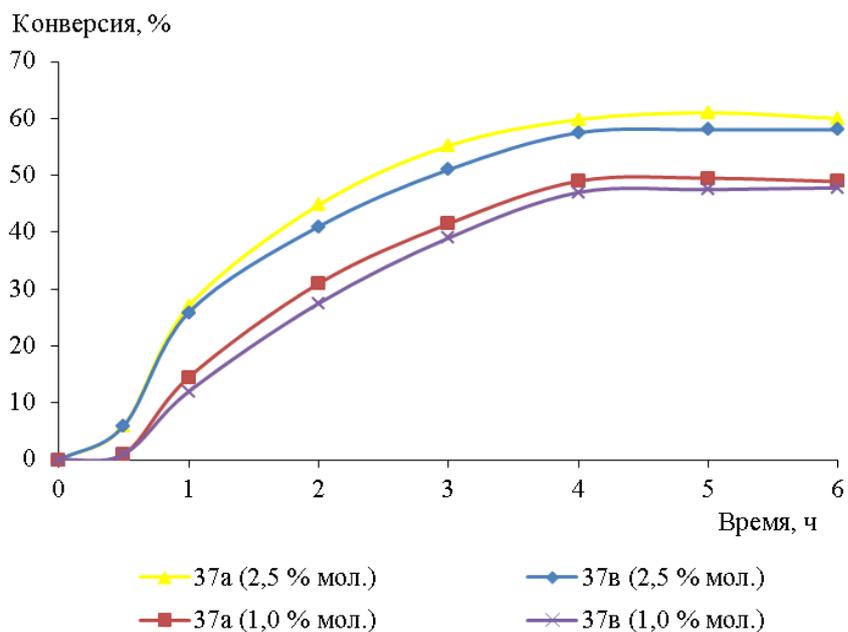


Рисунок 4 – Изменение конверсии диэтилдиаллилмалоната в реакции RCM под действием катализаторов **37а** и **37в**

В работе [87] описан синтез и свойства изомерного комплекса, содержащего 1,8-замещенный нафталиновый лиганд (**37г**) (схема 16).

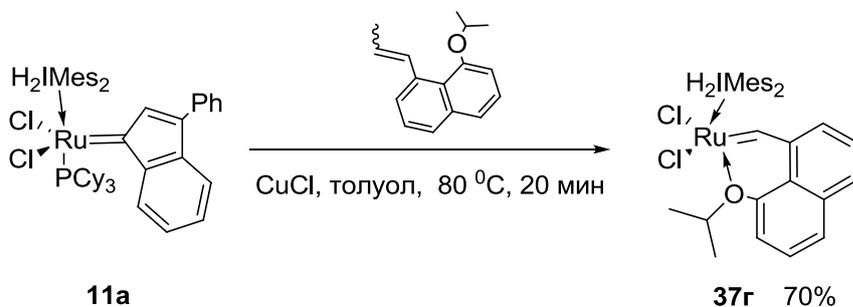


Схема 16.

Из анализа структуры этого комплекса сделаны интересные выводы. В ряду комплексов **37г** – **26а** – **19** – **37а** наблюдается увеличение длины связи Ru=C, в то время как смежная связь C-C<sub>Ar</sub> постепенно уменьшается, что указывает на увеличение делокализации электронной плотности. Именно длина связи C-C<sub>Ar</sub> является ключевым параметром, ответственным за скорость инициирования [88]. Таким образом, комплекс **37г** должен отличаться от своих аналогов способностью к быстрой инициации.

Действительно, испытания комплекса **37г** в двух модельных реакциях RCM диэтилдиаллилмалоната (рисунок 5) и диэтилметилаллилмалоната показали его высокую каталитическую активность, в сравнении с бесфосфиновыми *O*-хелатными комплексами, которая в начале реакции превосходит даже активность нитросодержащего комплекса **26а** [87].

Однако за счет своей повышенной активности комплекс **37г** проигрывает в стабильности, что делает его непригодным для применения в обычных областях. Он деактивируется в течение нескольких минут в ходе реакции метатезиса при испытании в растворах  $CD_2Cl_2$ . Однако без добавления олефина этот же раствор гораздо более стабилен, комплекс обнаруживается даже после пяти дней хранения при комнатной температуре на воздухе. В сухом виде он довольно стабилен на воздухе.

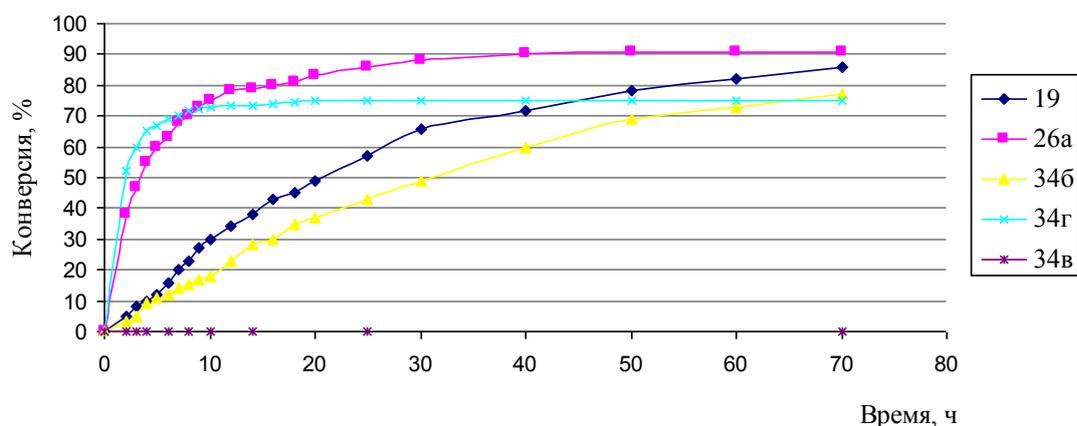


Рисунок 5 - Графики изменения конверсии во времени для RCM диэтилдиаллилмалоната:  $C([Ru])=0,5\%$ .  $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $C_0=0,2\text{ моль/л}$

В 2012 г. был получен биметаллический комплекс типа Ховейда-Граббса (**38**) [89] (схема 17). Он показал очень похожую активность в реакции RCM диэтилдиаллилмалоната в сравнении с соответствующим монометаллическим комплексом (**39**) (рисунок 6) [89]. Это говорит о том, что процесс инициирования метатезиса под действием биметаллического комплекса состоит из двух этапов, которые протекают с одинаковой скоростью (схема 18).

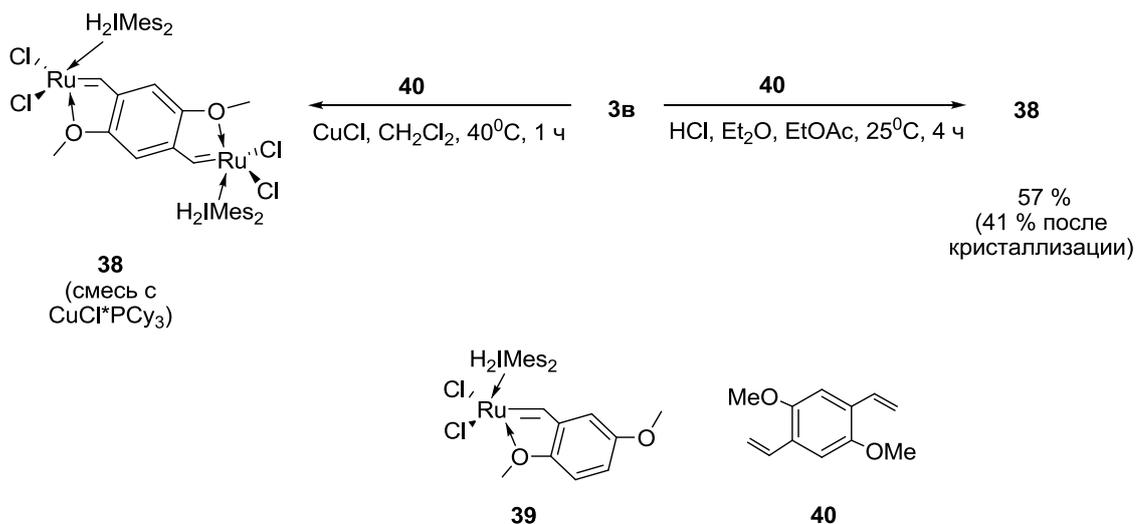


Схема 17.

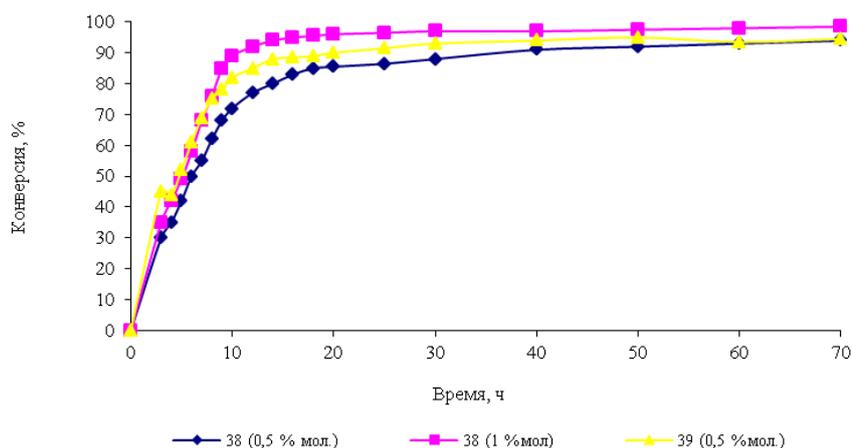


Рисунок 6 – Метатезисная циклизация диэтилдиаллилмалоната:

$T=25^\circ\text{C}$ ;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ;  $C_0=0,2$  моль/л

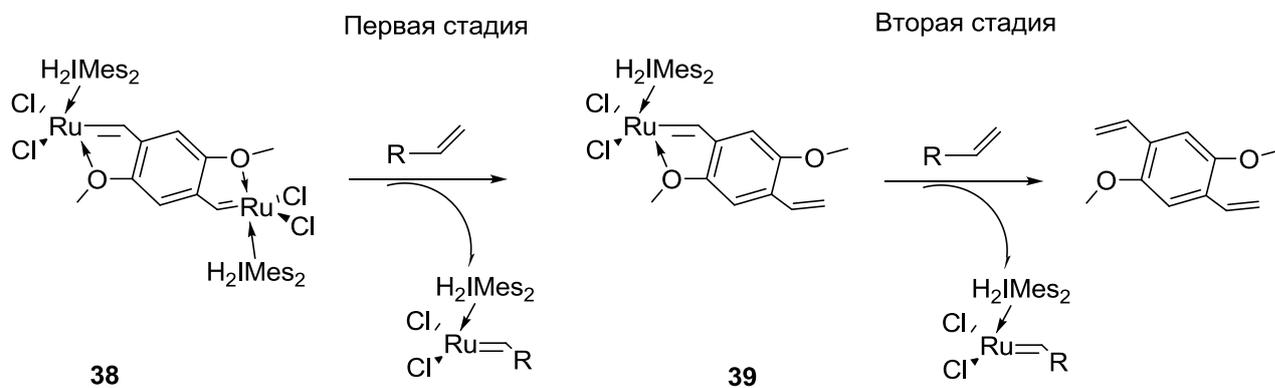
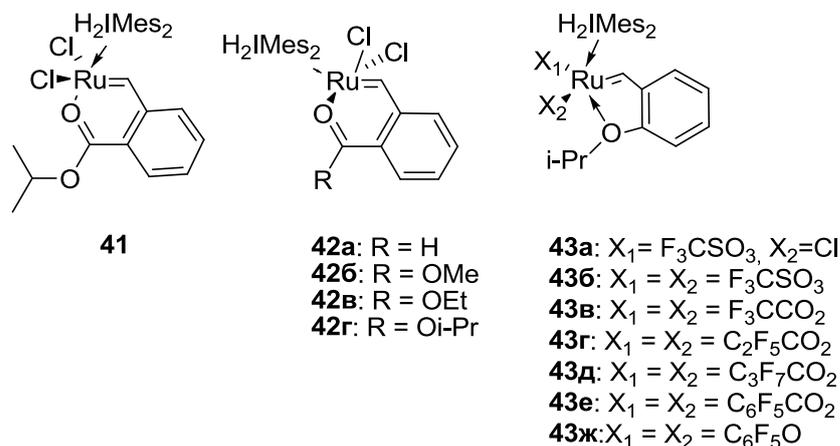


Схема 18.

Введение карбоксилатного цикла значительно снижает активность катализатора. Так, комплекс **(41)** проигрывает по активности в RCM, как катализатору Ховейды **19**, так и катализаторам Граббса первого и второго поколения (комплексы **1г**, **3б**, **3г**) [90].



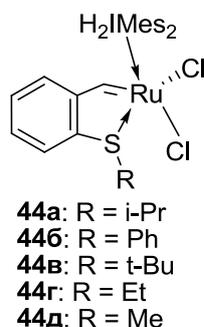
В работе [91] описаны термически активируемые комплексы **(42а)**-**(42г)** с необычным *цис*-расположением атомов хлора. Например, комплекс **42а**, показавший самую низкую активность в исследуемой линейке, при комнатной температуре практически не катализирует метатезисную полимеризацию замещенных норборненов, но при нагревании выше 45 °С он становится эффективным катализатором.

При подготовке иммобилизованных комплексов на твердых носителях была произведена замена анионного лиганда в комплексе **19** на перфторалкильный и перфторкарбоксилатный [92, 93]. Полученные в результате комплексы **(43а)**-**(43з)** обладают аналогичной или чуть меньшей каталитической активностью, чем комплекс **19** в реакциях RCM и ROM большинства субстратов, а также в енин метатезисе.

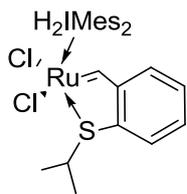
### 1.3.3 Тиоэфирные, сульфон и сульфонамидные комплексы

В 2008 г. Лемков с соавторами опубликовали синтез рутениевых комплексов **(44а)** – **(44д)**, содержащих тиоэфирную хелатную группу [94, 95]. Как показал рентгеноструктурный анализ монокристаллов, эти комплексы имеют пространственное строение, аналогичное **43а-43г**. Синтезированные хелатные

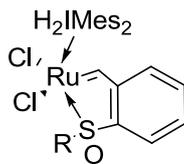
соединения обладают высокой термической стабильностью, а также прекрасно переносят многократную регенерацию с применением хроматографии на силикагеле. К тому же такие хелаты характеризуются термически контролируемой активностью. Например, катализатор **44a** может быть многократно использован в RCM диэтилдиаллилмалоната, при этом он проявляет активность при температуре 80 °С, а которая при охлаждении реакционной массы до 25 °С теряется [94]. Кроме того в этом же источнике указывается, что эффективность инициирования реакции метатезиса зависит от размера заместителя R. Так, комплекс **44в** с наиболее объемным лигандом является самым активным катализатором RCM в этой серии.



В следующем году К. Грела с соавторами описали синтез и каталитическую активность S-хелатных комплексов с обычным *транс*-расположением атомов хлора (**45**), (**46a**)–(**46ж**) [96]. Изменение пространственного строения не привело к потере латентных свойств в реакции RCM диэтилдиаллилмалоната. Повышение степени окисления серы в комплексах **46a–46ж** привело к усилению их каталитической активности. Наиболее эффективным в этой линейке оказался комплекс **46ж**, при этом он имеет хорошую термическую стабильность.



45



46a : R = Me

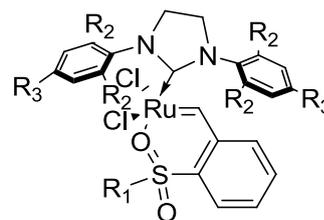
46b : R = i-Pr

46в: R = t-Bu

46г: R = Cy

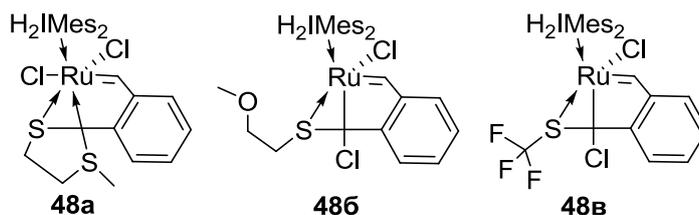
46д: R = бензил

46е: R = Ph

46ж: R = 4-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>47a: R<sub>1</sub> = t-Bu, R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub> = Me47б: R<sub>1</sub> = t-Bu, R<sub>2</sub>= i-Pr, R<sub>3</sub>= H47в: R<sub>1</sub> = Ph, R<sub>2</sub>= i-Pr, R<sub>3</sub>= H47г: R<sub>1</sub> = NMe<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>= i-Pr, R<sub>3</sub>= H

Позднее этой же группой ученых сообщается о синтезе нового типа комплексов, содержащего объемный сульфон- или сульфонамидный хелатный цикл (комплексы **(47a)–(47г)**) [97]. Они применимы для получения ди-, три- и тетра-замещенных олефинов реакцией метатезисной циклизации различных субстратов при низких температурах. Также в данной работе было показано, что активность новых комплексов варьируется при изменении дизайна как хелатного цикла, так и ННС-лиганда. Повышение степени окисления серы с +2 до +6 увеличивает каталитическую активность, не уменьшая при этом их стабильность.

Рутениевые катализаторы с *S*-хелатирующим бензилиденовым лигандом обладают латентными свойствами по отношению к некоторым субстратам в реакциях RCM и CM, показывая хорошую скорость реакции при нагревании реакционной массы [94]. Однако такие мономеры как дициклопентадиен (ДЦПД), норборнен характеризуются высокой реакционной способностью, что приводит к тому, что полимеризация со всеми вышеперечисленными *S*-хелатными комплексами протекает уже при комнатной температуре. Катализатор не успевает полностью раствориться в мономере до начала реакции, что негативно отражается на качестве полимера. Полимеры на основе таких мономеров являются перспективными конструкционными материалами, что обуславливает большой интерес в разработке катализаторов для их получения. В работе [98] представлены три новых *S*-хелатных комплекса рутения (**(48a)–(48в)**), разительно отличающиеся между собой как структурой, так и свойствами.



Добавление второго хелатирующего атома серы привело к получению сложного тридентантного комплекса с двумя хелатными циклами **48a**. Такой комплекс при комнатной температуре практически инертен по отношению к ДЦПД и начинает проявлять слабую активность при температуре 40 °С.

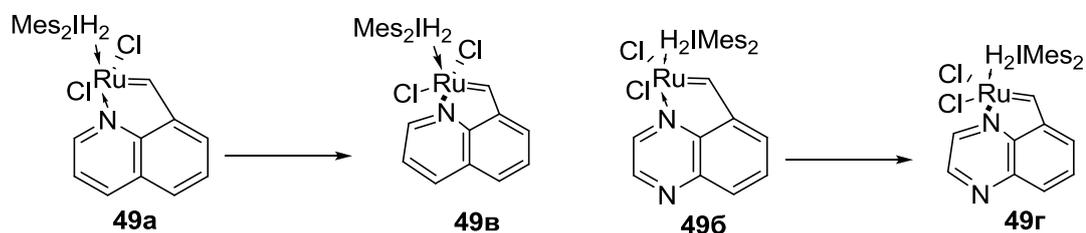
Введение дополнительного кислорода при хелатирующем атоме серы привело к созданию бидентантного комплекса **48b**, отличающегося слабой активностью в ROMP ДЦПД. Такой катализатор инициирует полимеризацию ДЦПД при комнатной температуре и через два часа показывает конверсию мономера всего 40 %.

Ранее сообщалось, что введение акцепторного заместителя приводит к увеличению каталитической активности *S*-хелатных комплексов без потери их латентных свойств [99]. Действительно, катализатор **48v**, имеющий трифторметильный заместитель при атоме серы, намного активнее, чем его предшественник (комплекс **48a**), при этом он остался термически активируемым катализатором в реакциях ROMP. При комнатной температуре метатезисная полимеризация циклооктена в присутствии этого катализатора протекает с конверсией не более 1 %. Более того катализатор приобрел фотоконтролируемую активность. Так, конверсия циклооктена при температуре 35 °С с УФ-облучением (350 нм) достигает 94 % в течение 1 ч, что не наблюдается при использовании катализатора **48a** [98].

#### 1.3.4 Хинолин и хиноксалин-илиденовые комплексы

В 2006 г. впервые были приготовлены пятичленные хелатные комплексы рутения, содержащие хинолин и хиноксалин-лиганды [100]. Эти комплексы изначально были выделены в транс-дихлоро геометрии (комплексы (**49a**) и (**49b**)).

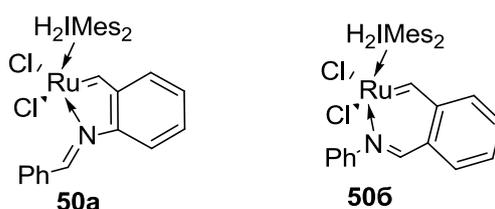
Однако оказалось, что при длительном хранении в растворе они изомеризуются в термодинамически выгодные *цис*-дихлоро изомеры (комплексы **(49в)** и **(49г)**).



Они показывают аналогичную своим предшественникам каталитическую активность в реакции метатезисной циклизации, метатезисной полимеризации циклоолефинов и в енин метатезе, а также обладают латентными свойствами [100, 101]. Кроме того, *транс*-изомеры быстрее инициируют реакцию, чем их *цис*-изомеры, в то время как хиноксалин-содержащий комплекс **49б** быстрее, чем его хинолиновый аналог (комплекс **49а**) в модельных реакциях RCM и енин метатезисе.

### 1.3.5 Имин-хелатные комплексы

В 2005 г. были синтезированы первые ННС-координированные алкилиденные комплексы, содержащие иминную группу (комплексы **(50а)** и **(50б)**) [102].

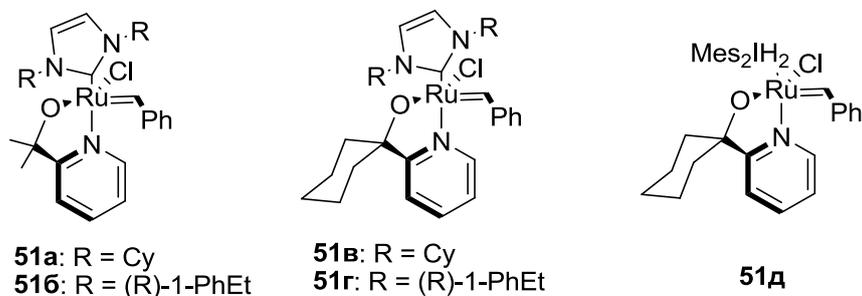


Эти комплексы обладают термически регулируемой активностью в реакциях ROMP и показывают высокую эффективность при температурах около 110 °С. При этом комплекс **50б** имеет более высокую температуру начала инициирования, чем комплекс **50а**. Скорость инициирования объясняется размером хелатного цикла. Однако, эта гипотеза была оспорена год спустя, когда в работе [103] было доказано, что размещение иминной связи (экзоциклическая в

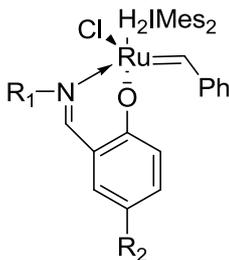
**50a** и эндоциклическая в **50b**) является фактором, который в первую очередь определяет скорость инициирования.

### 1.3.6 Комплексы с *N,O*-бидентатными лигандами

В результате обменной реакции трициклогексилфосфина в комплексах Граббса второго поколения с соответствующим хелатирующим пиридинил-алкоголятом получают катализаторы с *N,O*-бидентатными лигандами (комплексы **(51a) – (51г)**) [104]. В отличие от фосфинсодержащих эти комплексы имеют низкую каталитическую активность при комнатной температуре, что объясняется хелатной стабилизацией комплекса за счет введения донорного лиганда. При 60 °С они становятся весьма эффективными в полимеризации норборнена и циклооктена, показывая активность, похожую на активность родительских комплексов. Немного позднее Вослоу синтезировал комплекс **(51д)**, который также как и катализаторы **51a-51г** слабо иницирует полимеризацию циклооктена при комнатной температуре, но при нагревании его активность становится намного больше активности своих аналогов [105].



В работах [106, 107, 108, 109, 110] сообщается о получении комплексов **(52a)-(52e)**, не только стабильных на воздухе, но и термически стабильных в условиях реакции, и проявляющих высокую каталитическую активность в реакциях RCM и ROMP при высоких температурах, даже в полярных протонных растворителях.



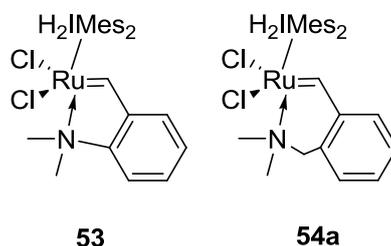
- 52a:** R1 = Me, R2 = H  
**52б:** R1 = Me, R2 = NO<sub>2</sub>  
**52в:** R1 = 2,6-Me<sub>2</sub>-4-BrC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, R2 = H  
**52г:** R1 = 2,6-Me<sub>2</sub>-4-BrC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, R2 = NO<sub>2</sub>  
**52д:** R1 = 2,6-iPrC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, R2 = H  
**52е:** R1 = 2,6-iPrC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, R2 = NO<sub>2</sub>

Новый тип комплексов получают путем обработки фосфинового комплекса рутения основанием Шиффа. Каталитическая активность этих комплексов сильно зависит от стерических и электронных эффектов в хелатном лиганде и уменьшается в ряду **52а-52б-52в-52г-52д-52е**. Кроме того, эти комплексы при комнатной температуре инициируют реакцию крайне медленно и проявляют очень низкую активность по сравнению с комплексом **3в**. Однако при нагревании до 90 °С они становятся очень эффективными инициаторами в метатезисной полимеризации циклоолефинов из-за их очень высокой температурной стабильности [110]. Было также обнаружено, что комплекс **52г** является не только термически, но химически активируемым [111, 112]. В частности, при добавлении кислоты Бренстеда или Льюиса, таких как HSiCl<sub>3</sub>, HSiMeCl<sub>2</sub>, BF<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub> при комнатной температуре комплекс **52г** преобразуется в очень реакционноспособный катализатор.

### ***1.3.7 Аминхелатный комплекс с термически контролируемой активностью***

Замена алкоксибензилиденового лаганда на аминоксодержащий (комплексы **(53)** [113], **(54а)** [36]), приводит к усилению координирующей способности хелатирующего лиганда, что позволяет придать катализатору термически контролируемую активность при сохранении высокой каталитической активности. Также преимуществом этих катализаторов над

ранее известными хелатными структурами является их высокая термическая стабильность.



Комплекс **53** хорошо зарекомендовал себя в RCM диэтилдиаллилмалоната и ROMP дициклопентадиена. Однако полимеризация дициклопентадиена протекает с очень большой скоростью, и катализатор не успевает равномерно распределиться по массе мономера, что негативно отражается на физико-механических характеристиках.

Расширение хелатного цикла до шестичленного привело к созданию комплекса **54a**, отличающегося от ранее известных комплексов тем, что его латентные свойства сохраняются даже для такого субстрата, как ДЦПД, что позволяет равномерно растворять катализатор в мономере до начала протекания реакции. Благодаря высокой каталитической активности и термической стабильности стало возможным получение полидициклопентадиена с улучшенными физико-механическими характеристиками (высокие температура стеклования, ударная вязкость, отсутствие запаха и т.д.).

Таким образом, за последние два десятилетия разработано большое разнообразие карбеновых комплексов рутения. Особое внимание заслуживают NHC-содержащие *O*-, *N*-, *S*-хелатные комплексы, которые наравне с высокой каталитической активностью обладают повышенной стабильностью, многие из них проявляют латентные свойства.

Однако латентность катализатора в значительной степени определяется также реакционной способностью субстрата. Например, комплексы, проявляющие латентные свойства при полимеризации циклооктена, могут быть совершенно не пригодными для полимеризации более реакционноспособных

мономеров, к которым относится норборнен, дициклопентадиен. В этом случае катализатор не успевает полностью раствориться в мономере до начала реакции.

Большим достижением в полимерной химии стало получение катализатора **54a**, свойства которого полностью удовлетворяют требования разработчиков конструкционных материалов на основе полидициклопентадиена. Однако, несмотря на свои достоинства, новый аминосодержащий комплекс имеет и недостатки: слишком высокую температуру старта полимеризации и продолжительный индукционный период, из-за чего процесс полимеризации требует значительных энергетических затрат.

Как известно, свойства комплексов широко варьируются в зависимости от структуры хелатного фрагмента. Дальнейшая модификация дизайна хелатирующего фрагмента может привести к снижению температуры и времени начала полимеризации. К тому же синтез новых катализаторов в столь важном направлении химии является актуальной задачей, так как может расширить области применения метатезиса.

Для создания новых комплексов нам потребуется получение замещенных стирольных лигандов, что и стало первой задачей диссертационной работы.

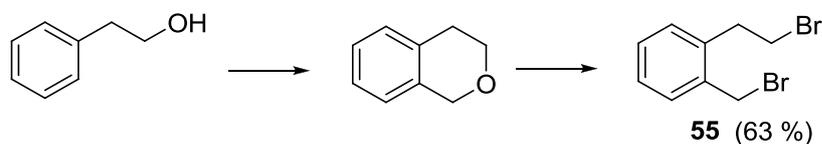
## Глава 2 Синтез *орто*-замещенных стиролов

Карбеновые комплексы рутения, содержащие в своей структуре хелатный фрагмент, обладают превосходной стабильностью и высокой каталитической активностью. Однако такие катализаторы в реакциях метатезисной полимеризации циклоолефинов из-за большой скорости инициирования не успевают равномерно распределиться в мономере, что приводит к ухудшению физико-механических показателей полимерного материала. Модификация хелатного цикла может решить эту проблему, придав комплексам контролируемую каталитическую активность. К таким комплексам относится недавно запатентованный аминосодержащий катализатор полимеризации дициклопентадиена (ДЦПД) [36]. Из-за высокой температуры инициирования реакции и большого индукционного периода он позволяет получать полидициклопентадиен (ПДЦПД) с отличными физико-химическими характеристиками, однако его достоинства можно отнести и к недостаткам, поскольку продолжительный нагрев формы с мономером до начала процесса полимеризации требует большие энергозатраты. Модификация структуры хелатного цикла может изменить свойства катализаторов.

Для получения новых карбеновых комплексов рутения необходимо было синтезировать ряд хелатирующих лигандов. С этой целью мы предложили использовать в качестве исходного соединения *о*-(2-бромэтил)бензилбромид (**55**), который легко вступает в реакции нуклеофильного замещения, что в дальнейшем позволяет синтезировать лиганды различной молекулярной архитектуры.

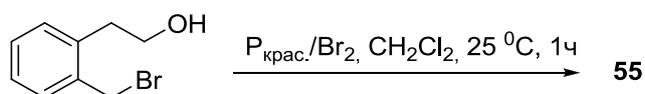
Ранее *о*-(2-бромэтил)бензилбромид получали из изохромана, который в свою очередь достаточно легко может быть синтезирован из 2-фенилэтилового спирта [114, 115, 116] (схема 19). Синтез дибромиды **55** согласно описанному методу заключался в обработке изохромана 40%-ым раствором бромоводорода в

уксусной кислоте. Оказалось, что эта реакция очень чувствительна к присутствию влаги и осложняется образованием ацетатов.



**Схема 19.**

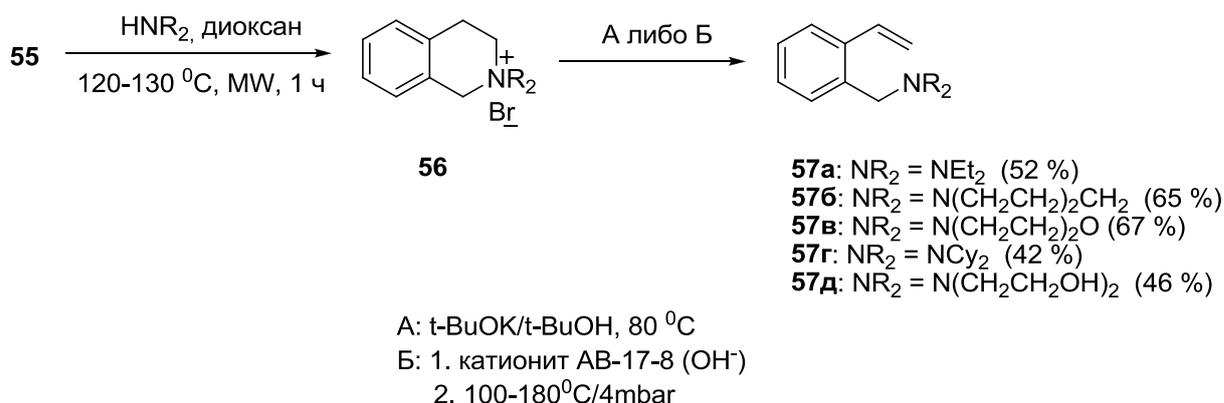
Мы впервые показали, что *o*-(2-бромэтил)бензилбромид **55** может быть получен при действии на изохроман газообразным бромоводородом (схема 20). При этом в результате реакции образуется смесь желаемого дибромиды **55** с 2-бромметилфенилэтиловым спиртом. Полученную смесь без выделения превращали в целевой продукт **55** действием брома в присутствии красного фосфора (схема 20).



**Схема 20.**

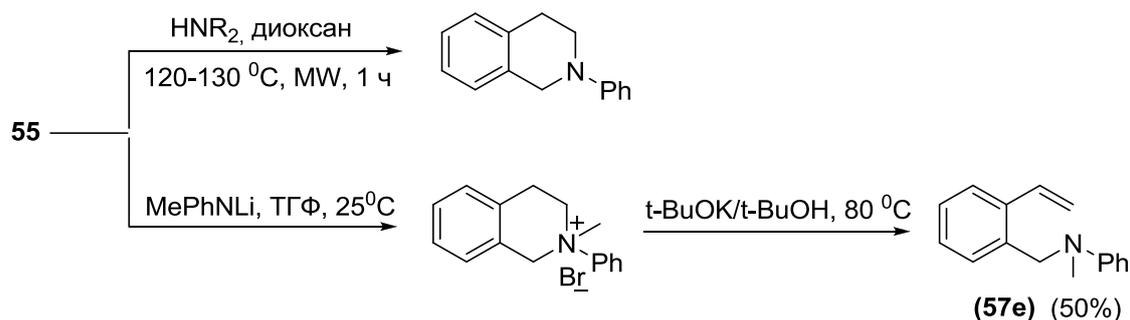
Известно [114], что обработка дибромиды **55** избытком вторичного амина приводит к образованию β-бромэтил-2-аминометилбензолов, из которых дегидробромированием в метанольном растворе едкого кали получают *o*-(аминометил)стиролы (далее аминостирола). Однако метод не удобен вследствие того, что β-бромэтил-2-аминометилбензолы весьма склонны к межмолекулярному солеобразованию, что приводит к снижению выхода.

Мы обнаружили, что проведение реакции *o*-(2-бромэтил)бензилбромида с избытком вторичного амина в условиях микроволнового облучения позволило значительно увеличить скорость реакции и селективность превращения. В результате реакции образуются тетрагидроизохинолиний бромиды (**56**), которые легко превращаются в аминостирола (**57а**)-(57д) либо действием *t*-BuOK/*t*-BuOH, либо применением реакции элиминирования по Гофману (схема 21).



### Схема 21.

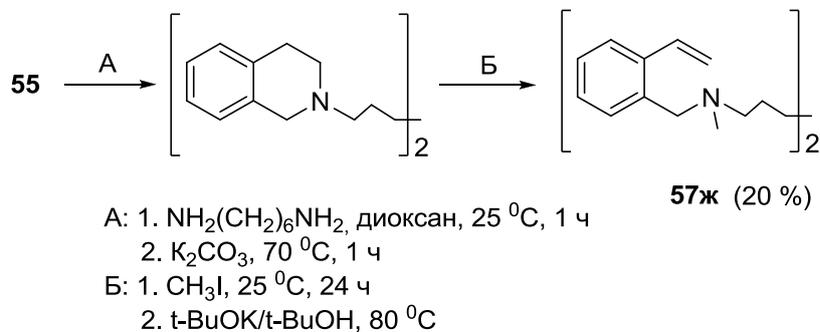
Однако взаимодействие *o*-(2-бромэтил)бензилбромида с *N*-метиланилином в условиях микроволнового облучения сопровождается отщеплением метильной группы с образованием 2-фенил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина, при этом реакция характеризуется низкой селективностью и малым выходом (схема 22). В этом случае для получения целевой соли дибромид **55** обрабатывали *N*-метиланилидом лития без использования микроволнового облучения. Нагревание образующейся при этом соли тетрагидроизохинолиния бромида в основной среде приводит к получению ранее неизвестного *o*-(*N*-метил-*N*-фениламинометил)стирола (**57e**) (схема 22).



### Схема 22.

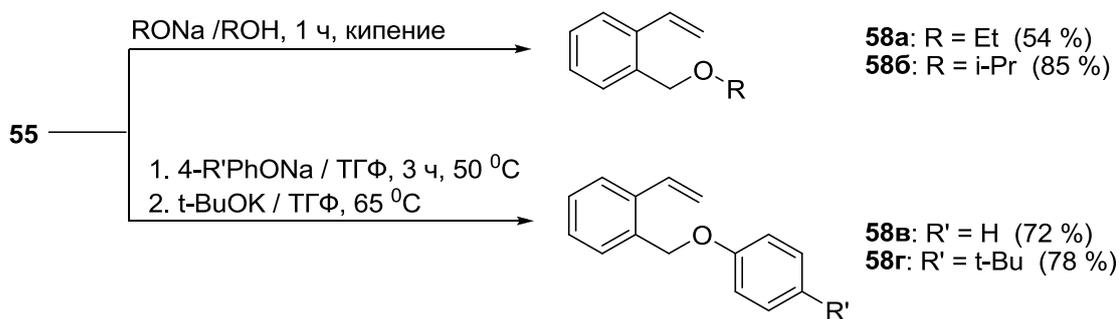
Дибромид **55** оказался чрезвычайно активным и с другими нуклеофилами, что обеспечило синтез широкого ряда *орто*-замещенных стиролов. Так, при взаимодействии 1,6-диаминогексана с двукратным избытком соединения **55** образовался 1,6-(бис-3,4-дигидроизохинолин)гексан, алкилирование которого

йодметаном с последующим элиминированием в основной среде позволило впервые получить  $N^1, N^6$ -диметил- $N^1, N^6$ -бис(2-винилбензил)гексан-1,6-диамин (**57ж**) (схема 23).



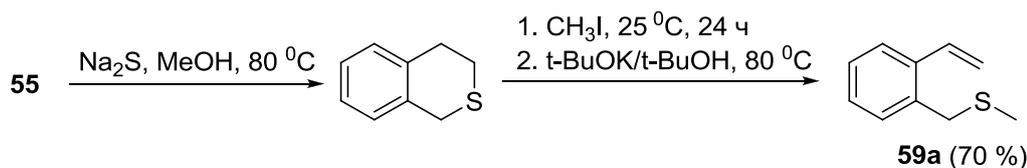
**Схема 23.**

Использование вместо  $N$ -нуклеофилов  $O$ -нуклеофилов позволило получить  $o$ -винилбензилзамещенных эфиры (**58а**)-(**58г**) в одну стадию (схема 24). При этом стиролы **58в** и **58г** были синтезированы впервые.



**Схема 24.**

При взаимодействии дибромида **55** с  $S$ -нуклеофилами образуются серофункционализированные стиролы, что продемонстрировано получением стирола (**59а**) (схема 25).



**Схема 25.**

Под действием основания в мягких условиях дибромид **55** легко превращается в 2-бромметилстирол (схема 26), последующая реакция которого с нуклеофилами также приводит к образованию *o*-замещенных стиролов, например, соединений (**596**) и (**57з**), ранее неизвестных.

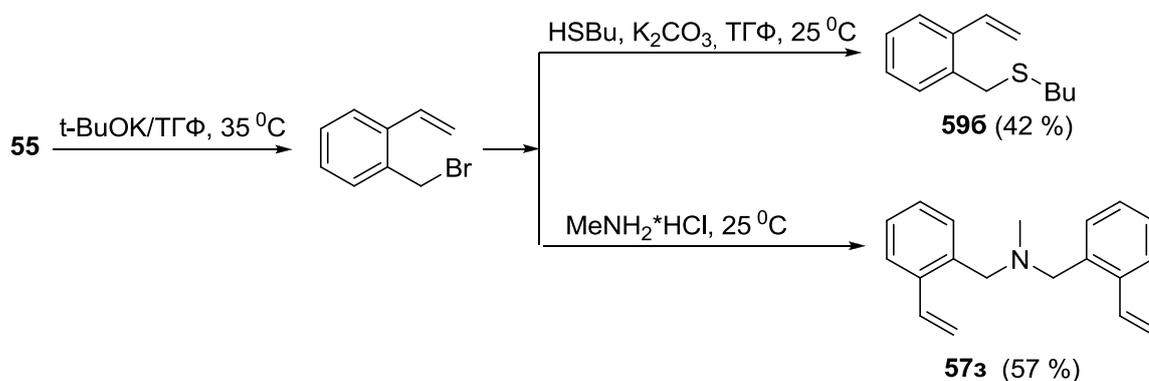


Схема 26.

Стиролы **57а**, **58а**, **58б** выделяли в чистом виде вакуумной перегонкой. Все остальные *o*-замещенные стиролы очищали хроматографией на силикагеле.

Чистота полученных соединений **57а-57з**, **58а-58г**, **59а**, **59б** контролировали методами ВЭЖХ и ГХ, структуру устанавливали методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектроскопии с использованием различных методов ионизации (EI и ESI) (таблица 1).

Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии стиролов **57а-57з**, **58а-58г**, **59а**, **59б** характеризуются отсутствием двух триплетов при 3,28 и 3,62 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия 8,0 Гц, характеризующих метиленовые протоны бромэтильной группы исходного дибромида **55** и появлением сигналов (дуплет-дуплетов) двух протонов винильной группы  $-\text{CH}=\text{CH}$  в области от 5 до 6 м.д. и сигнала (дуплет-дуплетов) протона винильной группы  $-\text{CH}=\text{CH}$  в области 6,9-7,2 м.д., что свидетельствует о формировании двойной С-С-связи. Также об образовании двойной С-С-связи свидетельствует появление в спектре  $^{13}\text{C}$  двух сигналов в области сильных полей.

Образование связи С-гетероатом (N, O, S) подтверждается изменением химического сдвига сигнала углерода метиленовой группы в спектре  $^{13}\text{C}$ . Дополнительное подтверждение замещения брома на N-, O- и S-содержащие фрагменты дают спектры  $^1\text{H}$  соединений **57a-57з**, **58a-58г**, **59a**, **59б**: наблюдается смещение синглета протонов метиленовой группы в более слабую область для аминостиролов и серосодержащих стиролов или в более сильную область для о-винилзамещенных эфиров.

Таблица 1 – Результаты исследования *орто*-винилбензилзамещенных аминов, сульфидов и эфиров методом жидкостной масс-спектрометрии с ионизацией электроспреей

<i>орто</i> -Замещенный стирол	Результаты ЖХМС (ESI)		
	Найдено, $m/z$ [M+H] <sup>+</sup>	Вычислено, $m/z$ [M+H] <sup>+</sup>	Брутто-формула
<b>57a</b>	190,15892	190,15957	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N
<b>57б</b>	202,15952	202,15957	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> N
<b>57в</b>	204,13877	204,13883	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO
<b>57г</b>	298,25333	298,25347	C <sub>21</sub> H <sub>31</sub> N
<b>57д</b>	222,14911	222,14939	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>
<b>57е</b>	224,14056	224,14392	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N
<b>57ж</b>	377,29603	377,29513	C <sub>26</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub>
<b>57з</b>	264,17148	264,17522	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> N
<b>58a</b>	163,11252	163,11229	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O
<b>58в</b>	211,12362	211,11229	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O
<b>58г</b>	267,12143	267,12020	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> O
<b>59a</b>	165,07484	165,07325	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> S
<b>59б</b>	207,11959	207,12020	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> S

Таким образом, мы предлагаем усовершенствованный метод получения *o*-(2-бромэтил)бензилбромида (исходного продукта для синтеза *орто*-замещенных стиролов), заключающийся во взаимодействии изохромана с газообразным бромоводородом с последующей обработкой бромом в присутствии красного фосфора. Найденный подход обеспечивает более высокий выход целевого *o*-(2-бромэтил)бензилбромида.

Мы впервые показали, что *o*-(2-бромэтил)бензилбромид при взаимодействии со вторичными аминами в условиях микроволнового облучения быстро и с хорошим выходом превращается в *o*-аминозамещенные стиролы. Разработанным методом было четыре ранее неизвестных аминостирола.

Мы показали, что *o*-(2-бромэтил)бензилбромид наряду с N-нуклеофилами легко вступает во взаимодействие с O- и S-нуклеофилами. В результате был получен широкий ряд *орто*-замещенных амино-, тио-стиролов и *o*-винилбензилзамещенных эфиров. В целом, в реакциях с участием *o*-(2-бромэтил)бензилбромида было восемь новых соединений – потенциальных хелатирующих лигандов для синтеза карбеновых катализаторов, ценных мономеров для получения функционализированных полимеров.

Структура всех синтезированных соединений однозначно доказана современными спектральными методами.

## Глава 3 Получение комплексов с шестичленным хелатным циклом

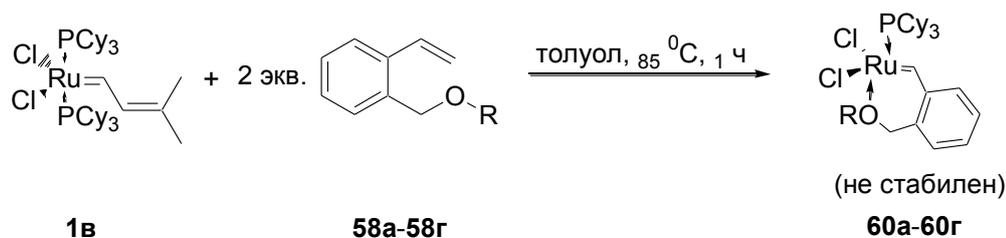
### 3.1 Комплексы типа катализатора Ховейды

В предыдущей главе мы описали получение широкого набора *орто*-замещенных кислород-, азот-, серосодержащих стиролов, которые должны легко вступать в реакции лигандного обмена с катализаторами Граббса первого поколения с образованием хелатных комплексов. Как известно, хелатные комплексы, в частности катализатор Ховейды, имеющий в своей структуре кислородсодержащий бензилиденовый фрагмент, имеют превосходную стабильность на воздухе и хорошую каталитическую активность в различных типах метатезисных реакций [65]. Расширение спектра модификаций таких комплексов является очень важной задачей с целью создания новых продуктов синтетической и полимерной химии или оптимизации существующих процессов.

Мы исследовали взаимодействие *орто*-винилбензилзамещенных эфиров **58a** – **58г** (приложение А, таблица А.1) и аминов **57б**, **57в**, **57е**, **57и** (приложение А, таблица А.2) с катализатором Граббса первого поколения.

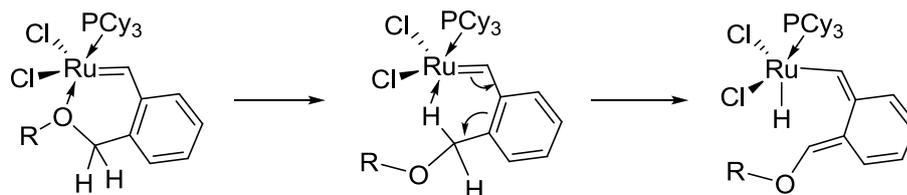
При взаимодействии *орто*-винилбензилзамещенных эфиров **58a** – **58г** с комплексом **1в** (схема 27) методом ТСХ было зафиксировано образование некоего продукта. Однако ни в одном эксперименте выделить его не удалось.

Причиной неустойчивости образующихся комплексов может являться высокая кислотность метиленовых протонов в бензилиденовом положении к атому кислорода, что приводит к их взаимодействию с рутением, и в конечном итоге – к разрушению комплекса (схема 28) [1].



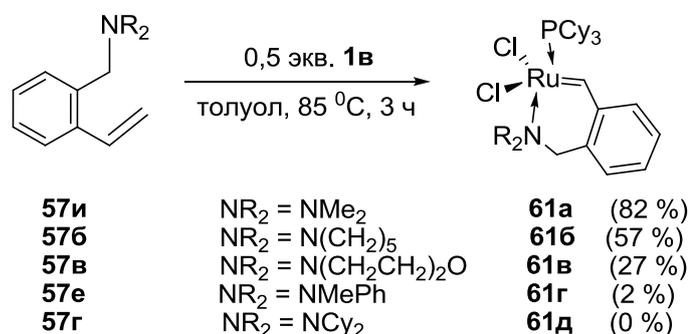
R = Et (**58a**, **60a**); i-Pr (**58б**, **60б**); Ph (**58в**, **60в**); 4-Bu<sup>t</sup>Ph (**58г**, **60г**)

**Схема 27.**



**Схема 28.**

В отличие от кислородсодержащих стиролов, использование аминостиролов **57и**, **57б-57г**, **57е** в реакции лигандного обмена с комплексом **1в** привело к образованию шестичленных N-хелатных комплексов (**61а**) - (**61г**) (схема 29).



**Схема 29.**

Скорость реакции, выход, а также стабильность образующихся комплексов **61а** - **61г** в значительной степени определяется способностью атома азота стирольного реагента предоставлять свою неподеленную электронную пару для образования связи с рутением. Так, в случае стирола **57е**, где электронная пара атома азота делокализована на бензольном кольце, выход соответствующего комплекса понижен. Инертность стирола **57г** может быть объяснена присутствием объемных заместителей при атоме азота.

Выделяли комплексы переосаждением из гексана с последующей отмывкой метанолом.

Структура синтезированных комплексов подтверждена методом ЯМР-спектроскопии ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , COSY, HSQC).

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  синтезированных комплексов наблюдается дуплет с химическим сдвигом в области 19,2-19,5 м.д., характеризующий протон карбенового углерода  $\text{RuCH}$ . Интегральная интенсивность и мультиплетность сигналов ароматических протонов в области 7-8 м.д. полностью соответствуют структурам комплексов. Также об образовании комплексов свидетельствует исчезновение в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  сигналов олефиновых протонов *o*-аминометилстиролов. В области от одной до трех миллионных долей, характеризующей протоны циклогексильных групп, зарегистрированы уширенные мультиплеты. Уширение мультиплетов связано с присутствием конформационных превращений в трициклогексилфосфиновом лиганде. Наибольшее проявление обменных эффектов наблюдается в комплексах **61б**, **61в** (рисунок 7).

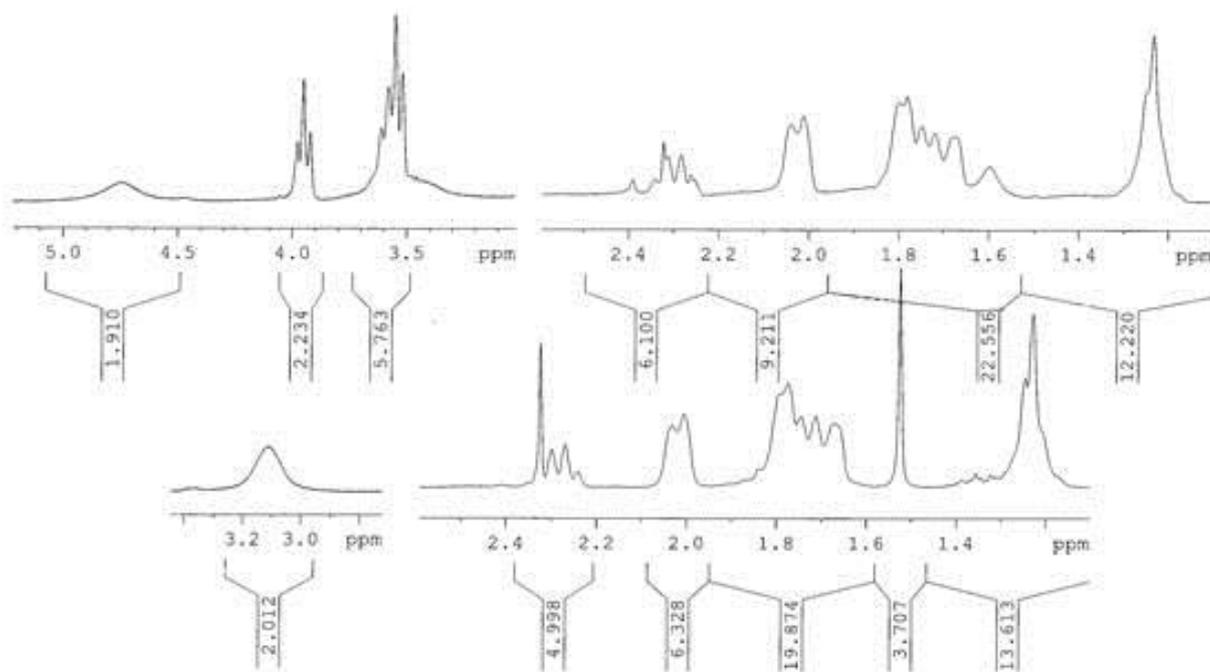


Рисунок 7 - Алифатическая область спектров ЯМР  $^1\text{H}$  комплексов **61б** (нижний) и **61в** (верхний)

Элементный состав полученных комплексов определяли методом MALDI-TOF. Наиболее интенсивные пики в спектрах соответствуют массам ионов исследуемых соединений. Также в масс-спектрах всех синтезированных структур наблюдаются пики фрагментов, образованных при отрыве одного либо двух атомов хлора. При использовании в качестве матрицы 2,4-дигидроксибензойной кислоты либо альфа-циано-4-гидроксикоричной кислоты в масс-спектрах также фиксируется фрагмент, образованный при потере комплексами двух атомов хлора и координировании матрицы рутением (рисунок 8).

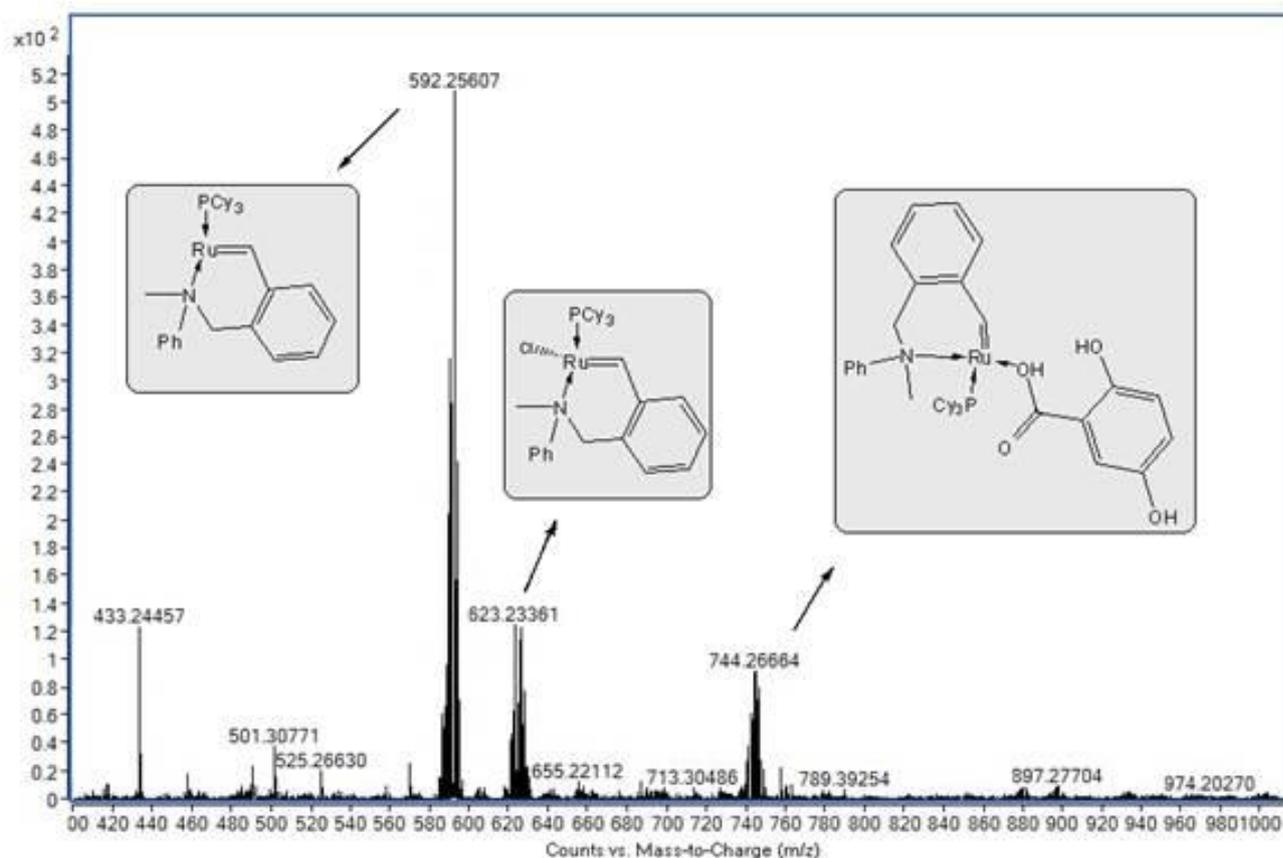
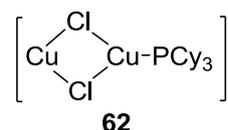


Рисунок 8 - Масс-спектр высокого разрешения комплекса **61g**

Известен прием облегчения лигандного обмена в фосфиновых комплексах рутения за счет добавления в реакционную массу хлорида одновалентной меди. При этом происходит взаимодействие соли меди со свободным фосфином с возможным образованием стабильного биметаллического комплекса (**62**) [72, 117].



Действительно, использование хлорида меди (I) позволило увеличить выход комплексов **61б** – **61г** (таблица 2). Тем не менее, и в присутствии меди комплекс **61д** синтезировать не удалось. Интересно также заметить, что использование одновалентной меди в синтезе соединения **61а** привело к уменьшению выхода.

Таблица 2 – Синтез *N*-хелатных комплексов рутения **61а** – **61д** взаимодействием комплекса **1в** с аминотирами (схема 29)

Комплекс	NR <sub>2</sub>	Препаративный выход, %	
		В отсутствие CuCl	В присутствии CuCl
<b>61а</b>	NMe <sub>2</sub>	82	58
<b>61б</b>	N(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	57	77
<b>61в</b>	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	27	56
<b>61г</b>	NMePh	2	94
<b>61д</b>	NCy <sub>2</sub>	Реакция не наблюдается	Реакция не наблюдается

Анализ комплексов, полученных при использовании хлорида меди(I), методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП МС) показал, что содержание рутения в образцах комплексов **61б** – **61г** ниже расчетного значения (таблица 3). Более того в этих образцах была обнаружена медь. Поскольку все синтезированные комплексы очищали флеш-хроматографией на силикагеле, присутствие примеси хлорида меди в образцах исключается. По-видимому, в ходе процесса происходит образование биметаллических комплексов (**63б-г**)-(**66б-г**) (схема 30), что согласуется с известными литературными данными [66].

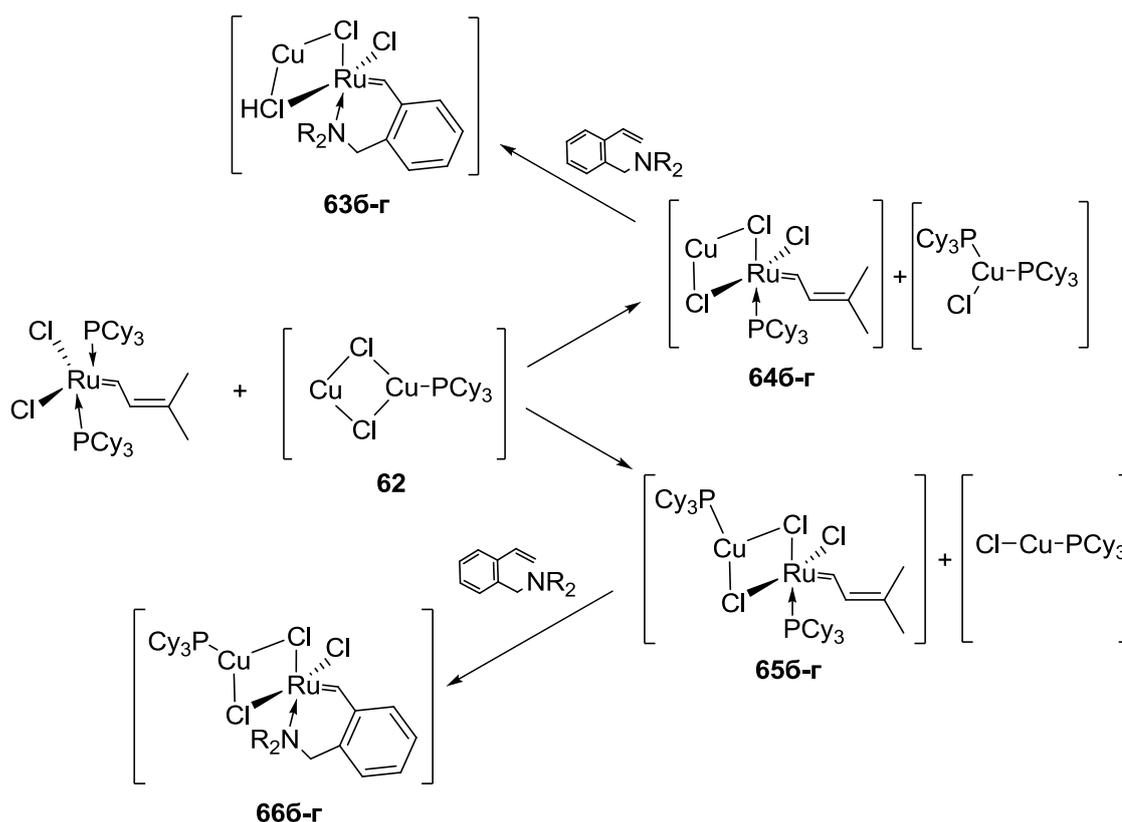


Схема 30.

Таблица 3 – Результаты ИСП МС комплексов **61а-61г**

Комплекс	Содержание рутения, %	
	Расчетное	Экспериментально е
Комплекс <b>61а</b>	16,84	16,82
Комплекс <b>61б</b>	15,78	14,79
Комплекс <b>61в</b>	15,74	15,66
Комплекс <b>61г</b>	15,26	13,24

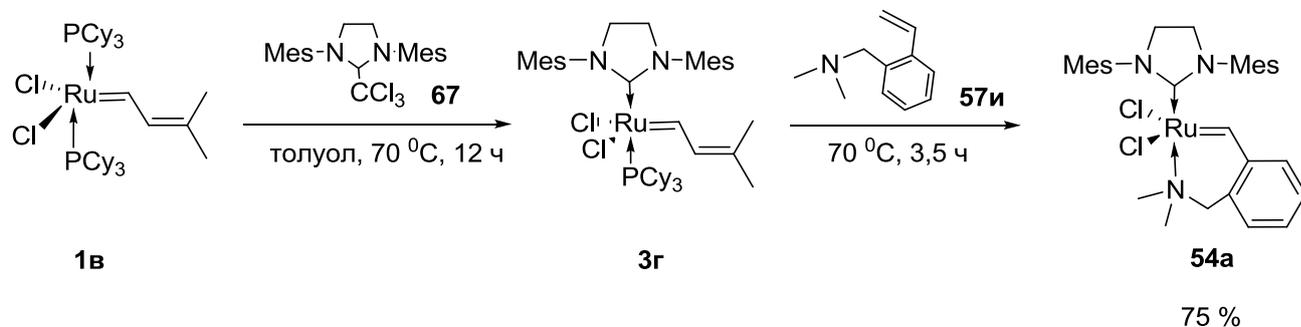
К сожалению, структура медьсодержащих комплексов (**63а**)-(**63г**) до сих пор однозначно не установлена. В ходе анализа методом <sup>1</sup>H ЯМР-спектры в дейтерохлороформе комплексы разрушались с образованием белого осадка, а записанные спектры указывали на структуру комплексов **61б-61г**. По-видимому, для получения однозначного результата необходимы дополнительные эксперименты, что будет являться целью дальнейших исследований.

Таким образом, нами впервые исследована реакция взаимодействия *орто*-винилбензилзамещенных эфиров и *орто*-винилбензилзамещенных аминов с катализатором Граббса первого поколения. Показано, что на выход комплексных соединений влияет как нуклеофильность гетероатома, так и величина заместителя у гетероатома. Во всех случаях, кроме аминостирола с двумя объемными заместителями у атома азота исходные стиролы реагировали, однако кислородсодержащие комплексы выделены не были, в силу их склонности к дальнейшим трансформациям. При взаимодействии *орто*-аминостиролов с фосфиновым катализатором Граббса впервые синтезированы четыре ранее не известных карбеновых комплекса рутения с шестичленным хелатным циклом, обладающих потенциальной каталитической активностью в реакциях метатезиса. Показано, что в присутствии хлорида меди (I) не исключено образование биметаллических карбеновых комплексов рутения.

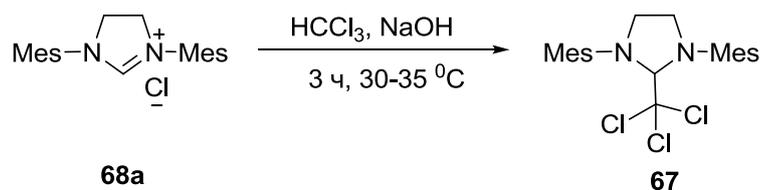
### 3.2 Бесфосфиновые комплексы

Замена фосфинового лиганда на ННС-лиганда приводит к повышению каталитических свойств комплексов [26, 35, 38]. А при одновременном присутствии в структуре комплекса ННС-лиганда и хелатного цикла могут получиться катализаторы, обладающие латентными свойствами. Такое свойство катализаторов метатезиса является очень ценным, особенно при метатезисной полимеризации циклических диенов при полимеризации в массе. Такие катализаторы при обычных условиях инертны и проявляют свою активность только при воздействии какого-либо химического или физического фактора, чаще всего при нагревании. Это позволяет равномерно распределить катализатор в мономере до начала полимеризации. Создание катализатора **54a** [36] с термически контролируемой каталитической активностью внесло очень большой вклад в развитие полимерной химии напряженных циклоолефинов, в частности дициклопентадиена (ДЦПД), и позволило получать полидициклопентадиен с хорошими физико-механическими характеристиками.

В синтезе комплекса **54a** используется трудно получаемый термически малостабильный субстрат 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)-2-трихлорметилимидазолидин **67** (схема 31), получаемый при взаимодействии соли дигидроимидазолидина **68a** с хлороформом в щелочной среде (схема 32).



**Схема 31.**



**Схема 32.**

В данной работе мы использовали альтернативный подход к синтезу комплекса **54a**, который заключается в следующем. В качестве предшественника *NHC*-карбена использовали стабильную соль дигидроимидазолидина (**68a**) (схема 33). Фосфиновый комплекс **1b** обрабатывали *NHC*-карбеном, генерируемым *in situ*, после чего комплекс **3g** без выделения подвергали взаимодействию с *ortho*-(*N,N*-диметиламинометил)стиролом **57ii** (схема 33). Образующийся комплекс **54a** выделяли из реакционной массы флеш-хроматографией с последующим переосаждением из гексана.

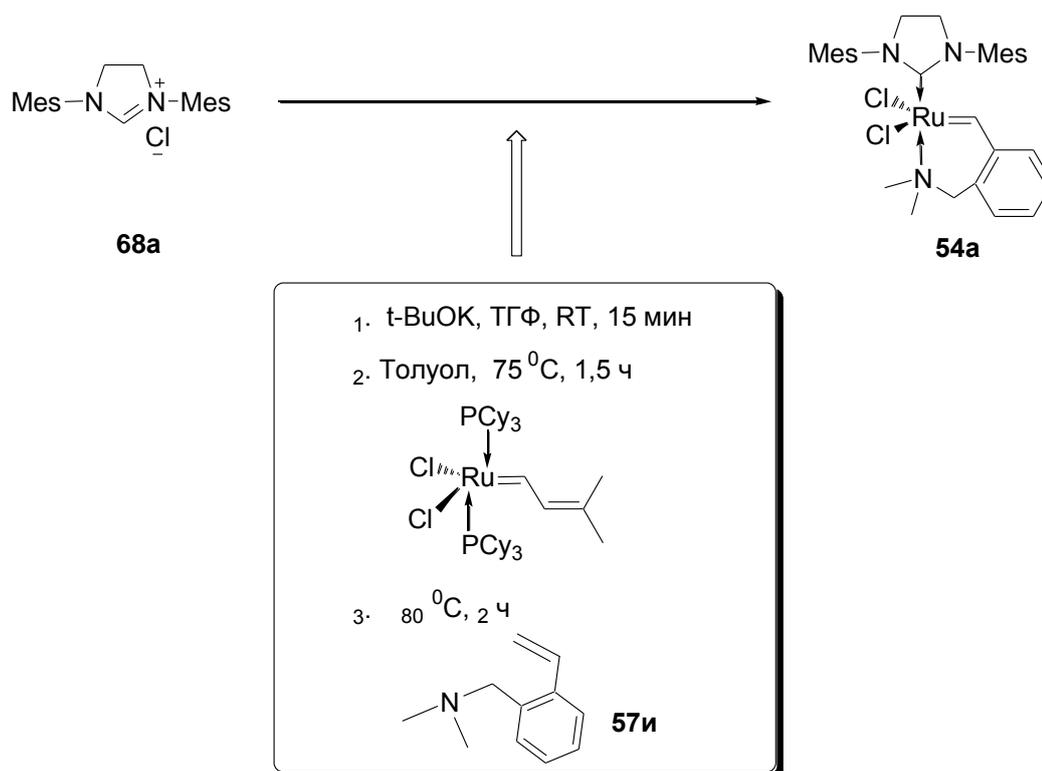


Схема 33.

Разработанный метод мы использовали для получения карбеновых комплексов более сложного молекулярного строения, отличающихся как строением дигидроимидазолидинового лиганда, так и заместителями при атоме азота в хелатном цикле (комплексы **54a**, (**546**), (**69a**)-(74a), (**696**)-(716)) (схема 34).

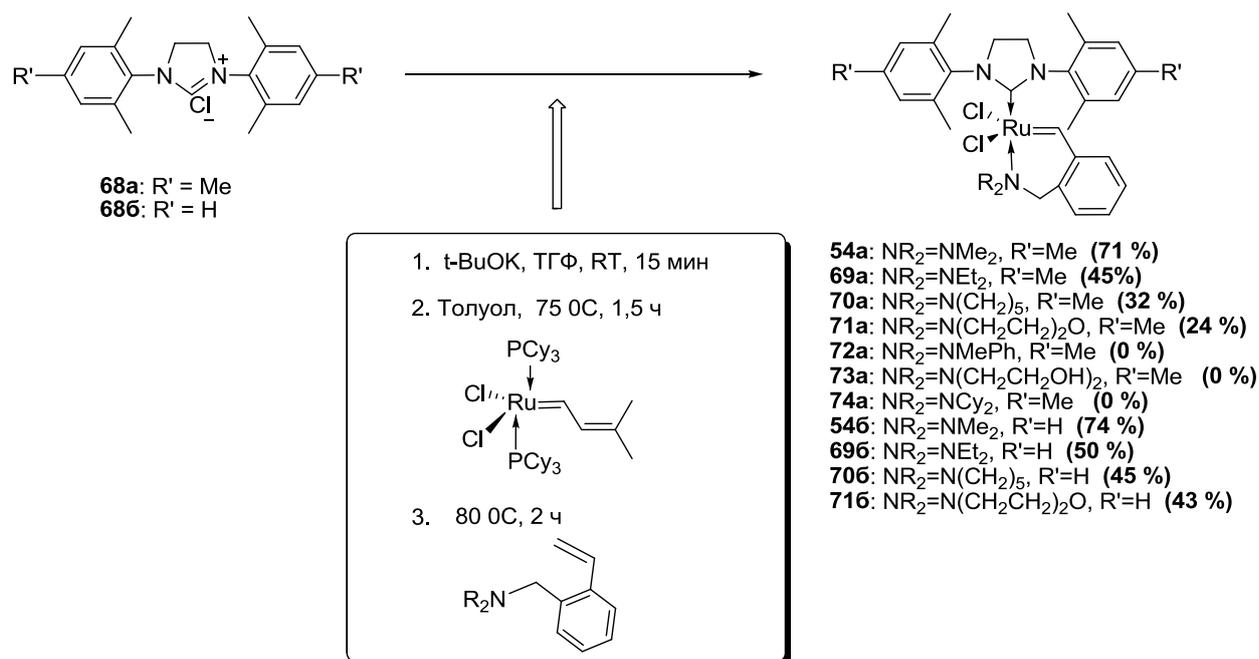


Схема 34.

Анализ полученных результатов приводит к выводу, что выход образующихся в ходе реакции лигандного обмена комплексов зависит от многих факторов, одним из которых является размер заместителей в бензилиденовом лиганде. Так, образование комплекса **74a** не было зафиксировано, по-видимому, из-за объемных заместителей при атоме азота.

В значительной степени влияние на стабильность образующихся соединений, а значит и на выход, оказывает нуклеофильность атома азота стирольного реагента. В реакциях получения комплексов **72a** и **73a** было зафиксировано методом ТСХ образование некоторых продуктов, по всей видимости, получаемых комплексов, о чем свидетельствует появление на пластине для ТСХ пятна зеленого цвета. Однако выделить образующиеся соединения из реакционной массы не удалось. Вероятно, фосфин, выделяющийся в ходе реакции, замещает азотный лиганд в образующемся хелатном цикле, что приводит к дестабилизации и разрушению комплекса (схема 35).

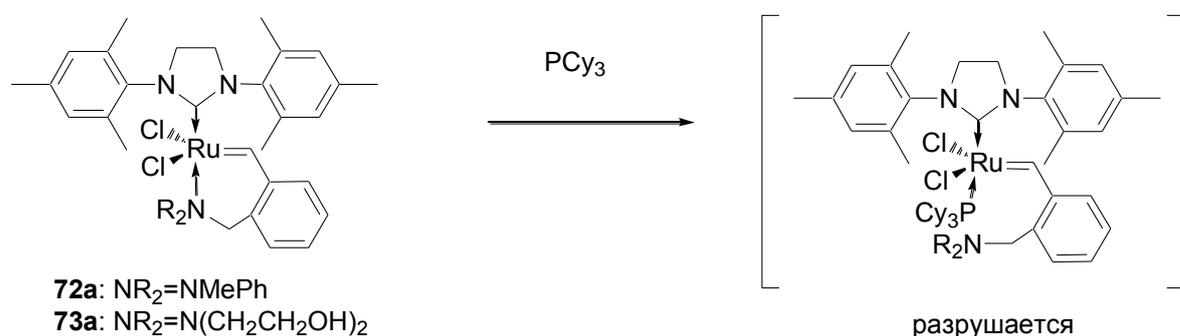
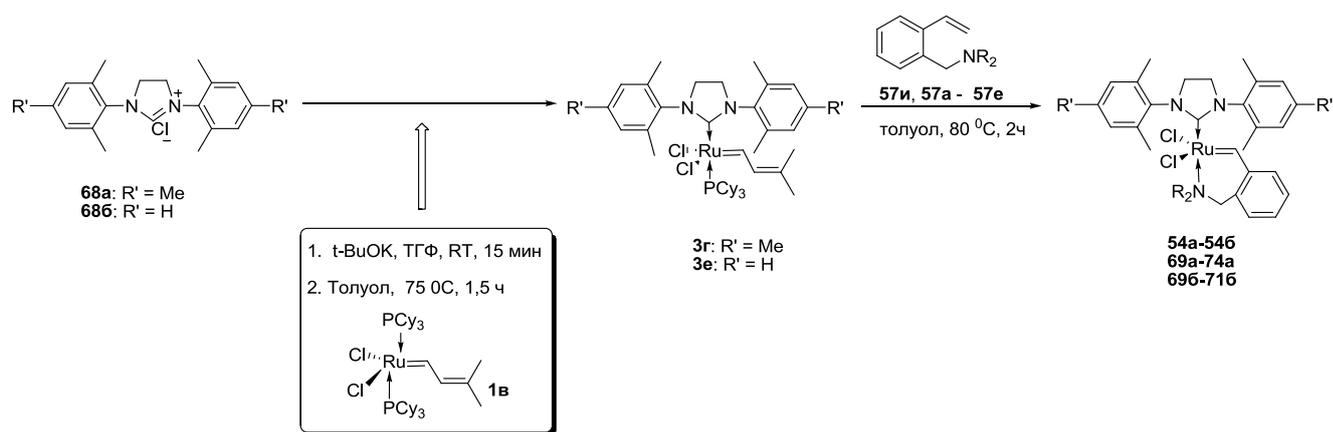


Схема 35.

Для оценки эффективности разработанного метода мы предприняли попытку получить комплексы **54a**, **54b**, **69a-74a**, **69b-71b** взаимодействием катализаторов второго поколения **3г** и (**3e**) с аминостиролами **57и**, **57a-57e**, при этом комплексы **3г** и **3e** получали реакцией взаимодействия комплекса Граббса первого поколения **1в** с гетероциклическим карбеном, генерируемым *in situ* (схема 36).



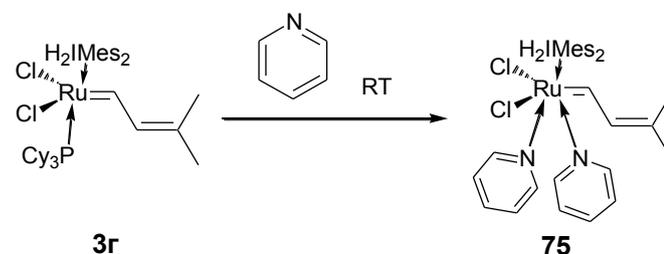
### Схема 36.

В таблице 4 представлены выходы комплексов, синтезируемых одностадийным методом в сравнении с комплексами, полученными по двухстадийному методу.

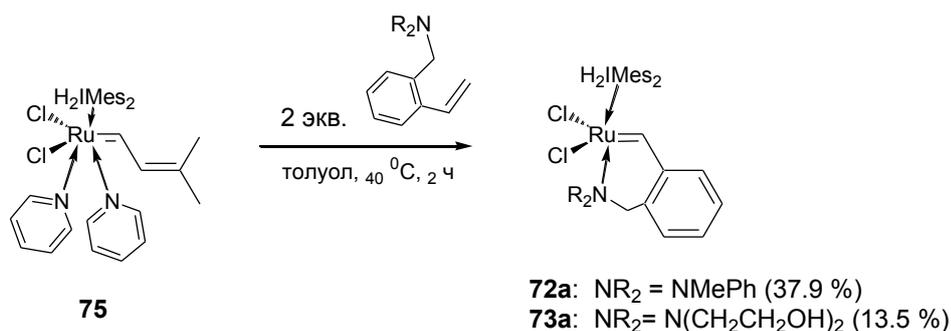
Таблица 4 – Выход комплексов **54a**, **54b**, **69a-74a**, **696-716** при получении одностадийным и двухстадийным способом

Комплекс	Препаративный выход, %	
	Одностадийный метод (схема 34)	Двухстадийный метод (схема 36)
<b>54a</b>	71	70
<b>54b</b>	74	68
<b>69a</b>	45	45
<b>69b</b>	50	49
<b>70a</b>	32	35
<b>70b</b>	45	43
<b>71a</b>	24	26
<b>71b</b>	43	40
<b>72a</b>	0	0
<b>73a</b>	0	0
<b>74a</b>	0	0

Из литературы известно [37], что пиридиновый комплекс (**75**), получаемый обработкой комплекса **3г** избытком пиридина, является удобным предшественником для получения различных рутениевых катализаторов методом лигандного обмена. Мы использовали этот прием, получив пиридинсодержащий комплекс **75**:

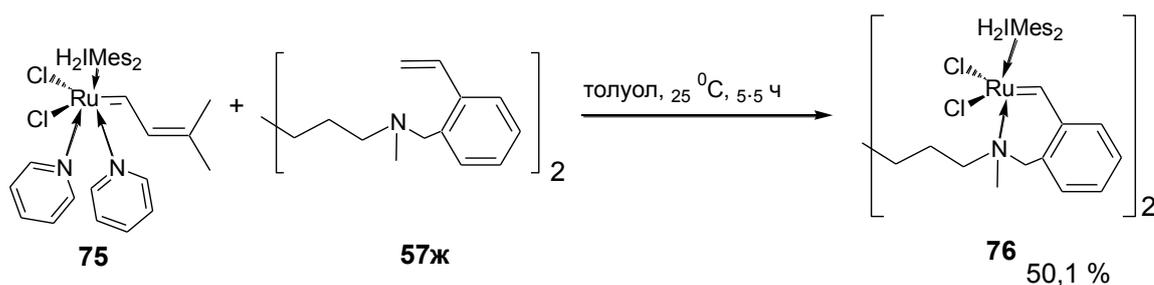


Далее при взаимодействии комплекса **75** и аминостиролов **57д** и **57е** нам удалось синтезировать комплексы **72а** и **73а** (схема 37), которые не были получены при использовании комплекса **3г** (схема 34).



**Схема 37.**

Комплекс **75** оказался эффективным и при взаимодействии с N<sup>1</sup>,N<sup>6</sup>-диметил-N<sup>1</sup>,N<sup>6</sup>-бис(2-винилбензил)гексан-1,6-диамином (**57ж**) (схема 38). Важно отметить, что в настоящее время известно незначительное число подобных карбеновых комплексов, однако при этом известно, что их каталитическая активность соответствует таковой мономолекулярных комплексов [89].



**Схема 38.**

Известно [94, 95, 96], что введение в рутениевый комплекс тиоэфирсодержащего хелатного цикла позволяет получить катализатор с латентными свойствами. Например, являясь инертными при комнатной температуре по отношению к диэтилдиаллилмалонату, они начинают работать при нагревании до 80 °С.

При взаимодействии комплекса **75** с *орто*-винилбензилзамещенными сульфидами **59a** и **59b** легко образуются комплексы (**77a**)-(**77b**) с шестичленным тиоэфирным хелатным фрагментом (схема 39).

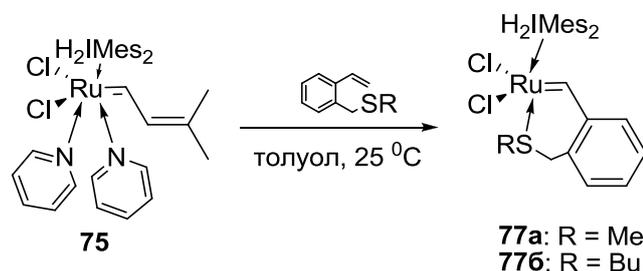


Схема 39.

Структура синтезированных комплексов **54a**, **54b**, **69a-73a**, **69b-71b**, **76**, **77a**, **77b** подтверждена методом ЯМР-спектроскопии (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, COSY, HSQC).

Об образовании комплексов свидетельствует исчезновение в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C в области сильных полей сигналов от олефиновых углеродов, а в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H сигналов олефиновых протонов *орто*-аминометилстиролов, протонов фосфиновых лигандов, протона карбенового углерода связи RuCH. Образование новой связи RuCH подтверждается появлением в спектре ЯМР <sup>13</sup>C сигнала с химическим сдвигом 314-317 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия J (C,Ru) = 40-50 Гц. Кроме того, в спектре ЯМР <sup>1</sup>H появляется синглет в области 17-19 м.д., в то время как в исходном комплексе Граббса сигнал протона RuCH наблюдался в виде мультиплета за счет спин-спинового взаимодействия с ядром атома фосфора. О координации имидазолидинового лиганда свидетельствует появление в спектре ЯМР <sup>1</sup>H сигналов с химическим сдвигом в области 4.0-4.5 м.д., соответствующих четырем метиленовым протонам NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N, а также в спектре ЯМР <sup>13</sup>C сигнала углерода связи RuC с химическим

сдвигом в области 211-214 м.д. Интересно также заметить, что протоны метиленовых атомов углеродов имидазолидинового лиганда для различных комплексов характеризуются разной мультиплетностью. Так для комплексов **69a**, **69b** и **72a** протоны являются магнитно неэквивалентными и регистрируются двумя плохо разрешенными синглетами либо мультиплетом. Для остальных комплексов эти протоны эквивалентны и записываются одним синглетом. На рисунках 9 и 10 представлены спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  комплекса **69a**. Образование комплексов также подтверждает наличие в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  сигналов ароматических протонов в области 7-8 м.д., интегральная интенсивность и мультиплетность которых полностью соответствуют структурам комплексов.

$^1\text{H}$   
CDCl<sub>3</sub>

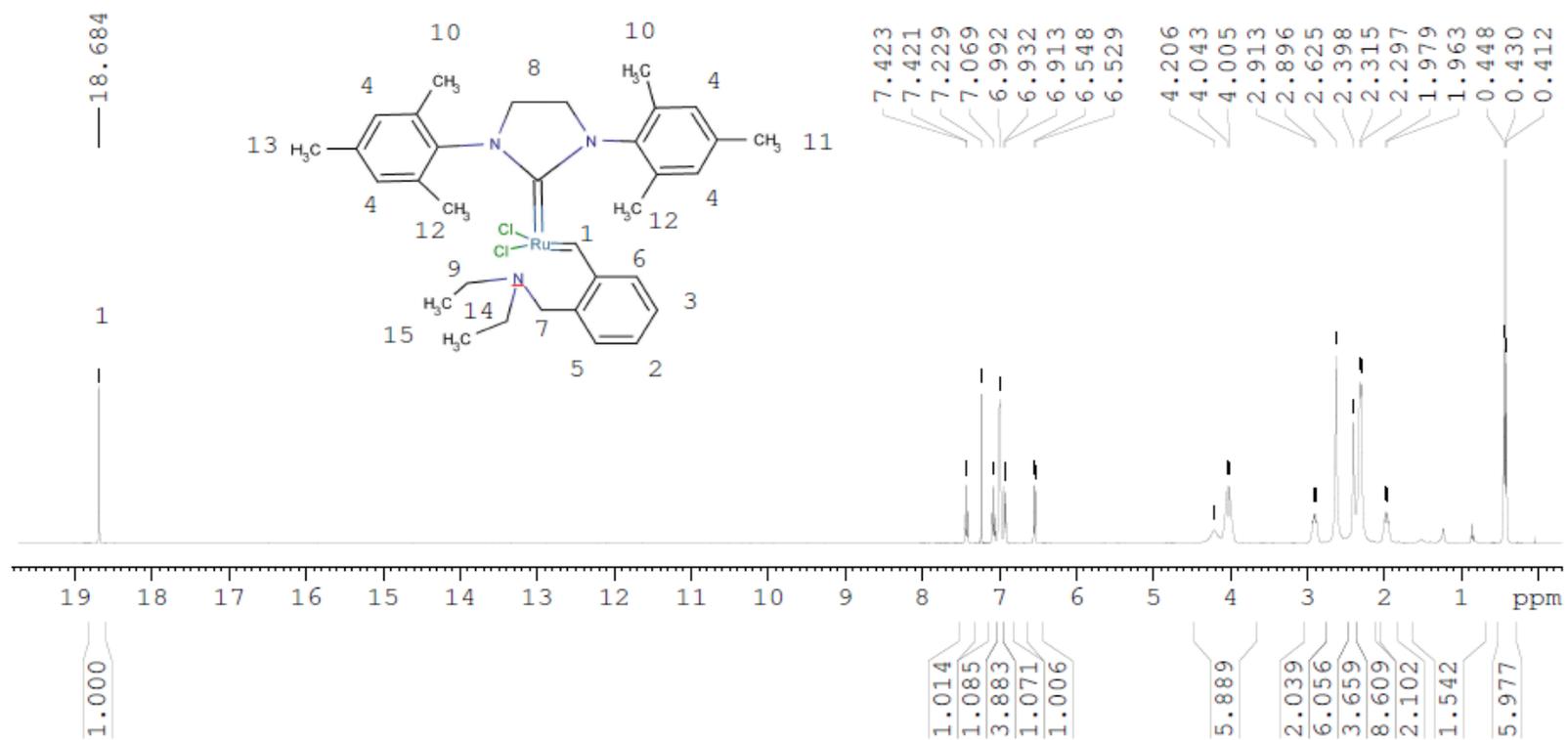
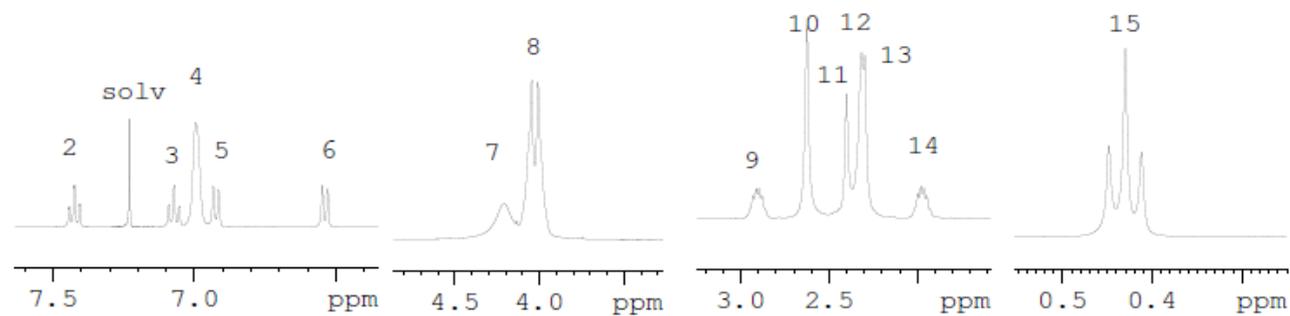


Рисунок 9 – Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР комплекса **69a**

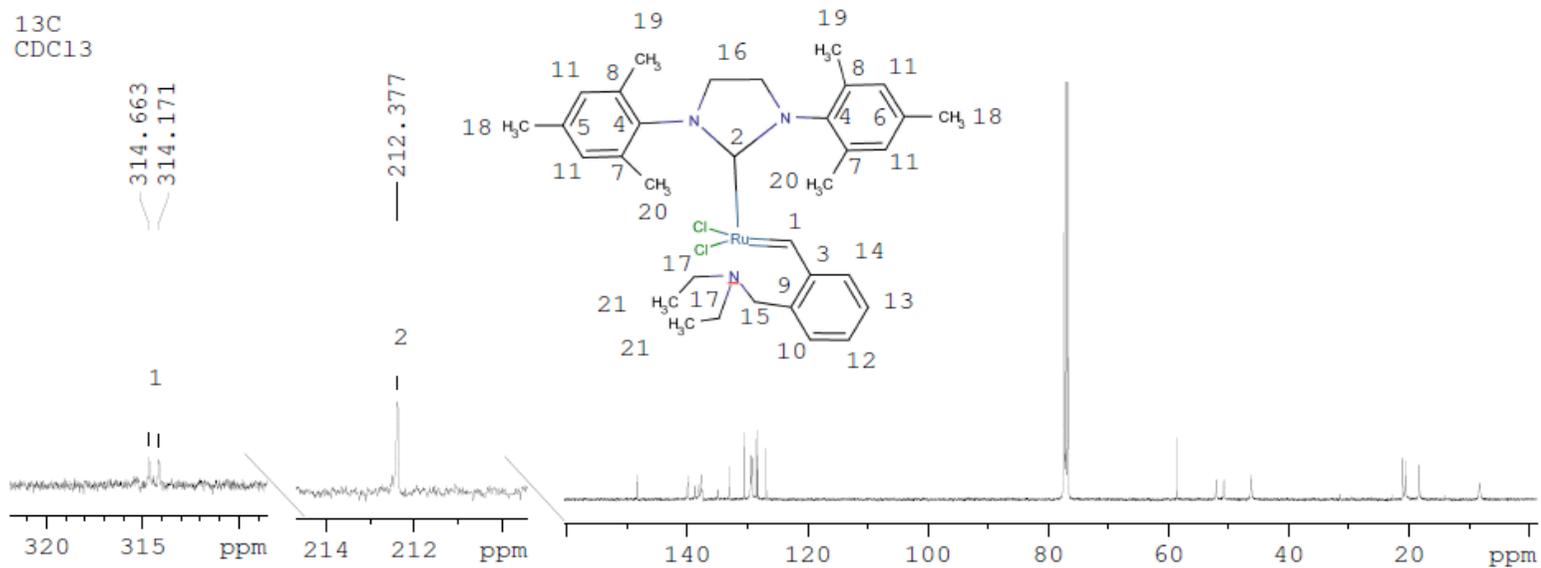
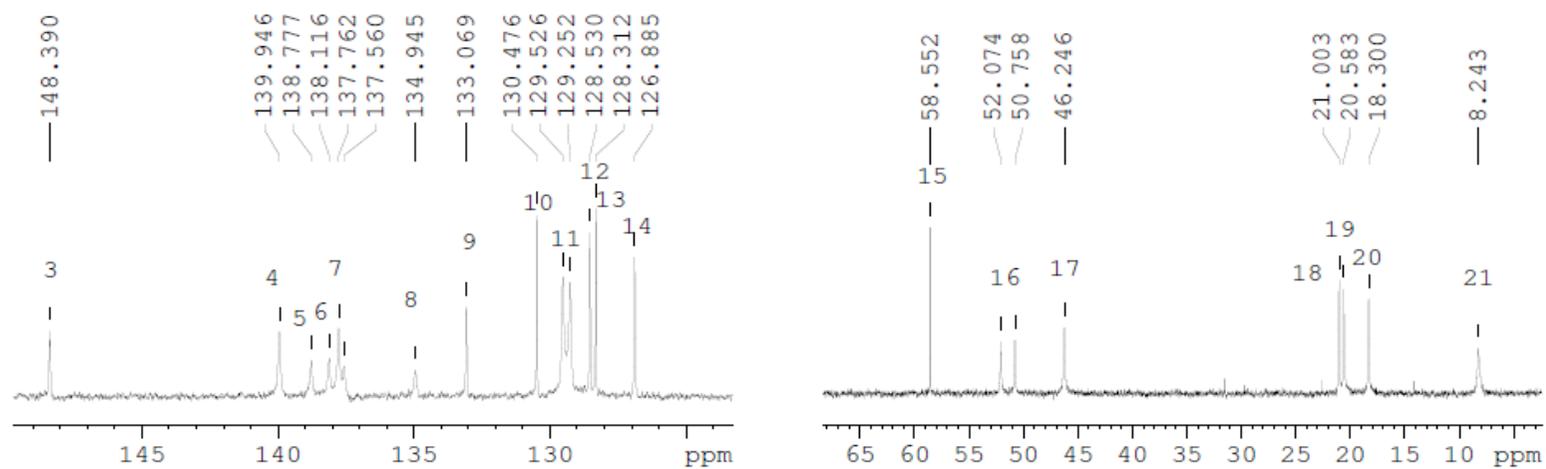


Рисунок 10 – Спектр <sup>13</sup>C ЯМР комплекса **69a**

Элементный состав полученных комплексов определялся методом MALDI-TOF. В масс-спектрах всех синтезируемых комплексов наблюдаются пики ионов исследуемых комплексов, а также пики фрагментов, образованных при отрыве одного либо двух атомов хлора. При использовании в качестве матрицы 2,4-дигидроксибензойной кислоты либо альфа-циано-4-гидроксикоричной кислоты в масс-спектрах также фиксируется фрагмент, образованный при потере комплексами двух атомов хлора и координировании матрицы рутением.

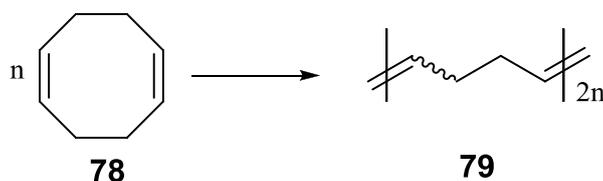
Таким образом, показана применимость синтезированных нами ранее *орто*-винилбензилзамещенных аминов и сульфидов в качестве хелатирующих лигандов при получении карбеновых комплексов рутения. С их использованием получено 16 ранее не известных рутениевых комплексных соединений с потенциальной каталитической активностью в реакциях метатезиса. Впервые разработан новый одностадийный метод синтеза карбеновых комплексов на основе рутения, при использовании карбена, генерируемого *in situ* и *орто*-замещенных азотсодержащих стиролов. Метод позволил получить семь новых комплексов.

## Глава 4 Исследование каталитической активности синтезированных комплексов

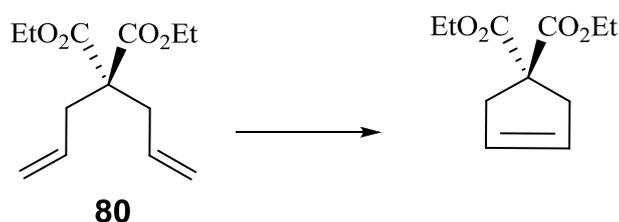
### 4.1 Исследование каталитической активности комплексов на модельных реакциях метатезиса

Каталитические свойства новых карбеновых комплексов рутения **61a-61г**, **54б**, **69a-73a**, **69б-71б**, **76**, **77a**, **77б** оценивали в двух реакциях:

- метатезисная полимеризация (ROMP) циклоокта-1,5-диена (**78**):



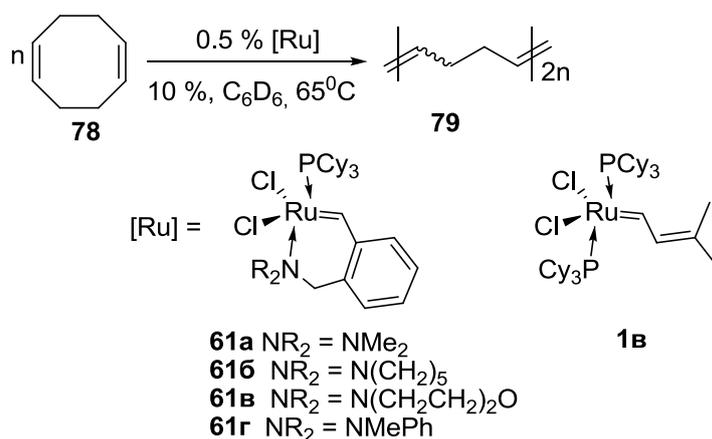
- метатезисная циклизация (RCM) диэтилдиаллилмалоната (**80**):



Такие реакции характеризуются высокой воспроизводимостью результатов и легкостью осуществления контроля, что очень удобно в исследовании свойств новых комплексов [1, 118].

#### *4.1.1 Исследование каталитической активности фосфинсодержащих хелатных комплексов*

Каталитическая активность новых хелатных комплексов **61a-61г** (Приложение Б) исследовалась в первую очередь в реакции метатезиса с открытием цикла с последующей полимеризацией циклоокта-1,5-диена **78**. В качестве модельных катализаторов для сравнения каталитической активности использовался катализатор **1в**, хорошо изученный в этой реакции [26, 118] (схема 39).



### Схема 39.

За протеканием реакции следили методом ЯМР  $^1\text{H}$ . В процессе метатезисной полимеризации циклооктадиеновый цикл раскрывается с образованием ненасыщенного линейного полимера **75**. Сигналы метиленовых и олефиновых протонов в мономере находятся при 2,2 м.д. и 5,5 м.д. соответственно, тогда как в полимере они смещены к 2,1 м.д. и 5,4 м.д., что позволяет, измеряя интегральные интенсивности сигналов, отслеживать процесс полимеризации (рисунок 11). Результаты проведенных испытаний представлены в таблице 5.

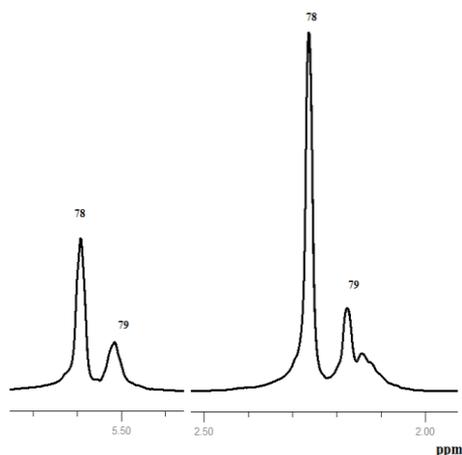


Рисунок 11 – Фрагменты спектра ЯМР  $^1\text{H}$  реакционной массы ROMP соединения **78** при конверсии 34 % (раствор в  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $C_0(\text{соединение } \mathbf{78})=10\%$ ,  $C([\text{Ru}])=0,5\%$  мол. комплекса **61g**)

Результаты испытания катализаторов **61a-61г** в реакции ROMP соединения **78** представлены в таблице 5.

Было обнаружено, что катализатор **61a** оказался инертным в реакции ROMP. Комплексы **61б-г** в исследуемых превращениях обнаружили каталитическую активность, однако, скорость реакции и достигнутая конверсия уступают таковым при проведении реакции в присутствии катализатора Граббса первого поколения **1в** (таблица 5).

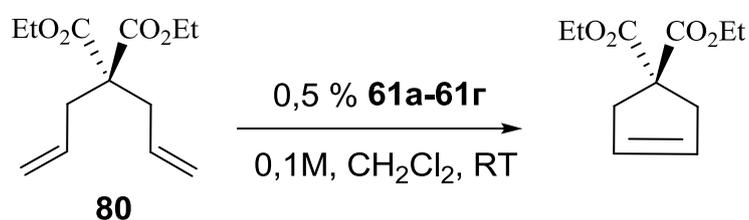
При этом оказалось, что комплекс **61г** по истечении 13 мин инициирует полимеризацию циклоокта-1,4-диена, что не характерно для катализаторов типа **1в**. Поэтому можно предполагать возможность применения его для полимеризации других субстратов.

Таблица 5 – Зависимость конверсии соединения **78** от продолжительности реакции ROMP в присутствии комплексов **1в, 61a – 61г** (температура реакции 65 °С, растворитель C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, концентрация 10%, мольное соотношение [комплекс] : [соединение **78**] = 0.005 : 1).

Время, мин	Конверсия <b>78</b> , %				
	<b>1в</b>	<b>61a</b>	<b>61б</b>	<b>61в</b>	<b>61г</b>
2,0	0	0	0	0	0
4,0	31	0	0	0	0
7,0	58	0	0	0	0
8,5	67	0	1	0	0
10,0	71	0	1	0	0
13,0	76	0	1	0	5
28,0	90	0	1	0	8
40,0	96	0	1	0	12
41,0	96	0	1	1	13
88,5	97	0	1	1	25
125,0	98	0	1	2	34

Таким образом, можно констатировать, что, несмотря на проявленную каталитическую активность в реакции ROMP, комплексы **61б-г** не менее конкурентоспособны, чем коммерчески доступные катализаторы Граббса первого поколения.

Совершенно иное поведение новые хелатные комплексы **61б-г** продемонстрировали в метатезисной циклизации диэтилдиаллилмалоната **80**. Реакция проводилась согласно схеме 40, контроль реакции осуществлялся методом газовой хроматографии. В качестве модельного катализатора для сравнения каталитической активности использовался катализатор Граббса первого поколения **1в**.



#### Схема 40.

Мы впервые показали, что каталитическая активность новых хелатных соединений **61б-61г** по сравнению с активностью модельного комплекса **1в** в исследуемых превращениях несколько понижена, а комплекс **61а** оказался практически инертным. Так, в первые минуты реакции метатезиса конверсия исходного диэтилдиаллилмалоната **80** в присутствии комплекса **1в** составила 42%, в то время как при использовании комплексов **61б-г** она не превышала 30% (рисунок 12). Однако, в следствие повышенной устойчивости новых хелатных комплексов **61б-г**, метатезис проходит практически со 100% конверсией исходного продукта **80**, при этом катализатор **1в** обеспечивает лишь 42%-ую конверсию малоната **80**. Результаты, полученные при использовании комплекса **61г**, особенно обращают на себя внимание: скорость процесса близка к таковой в присутствии комплекса **1в**, но в отличие от последнего активность нового хелата **61г** сохраняется до конца реакции (рисунок 12, таблица 6).

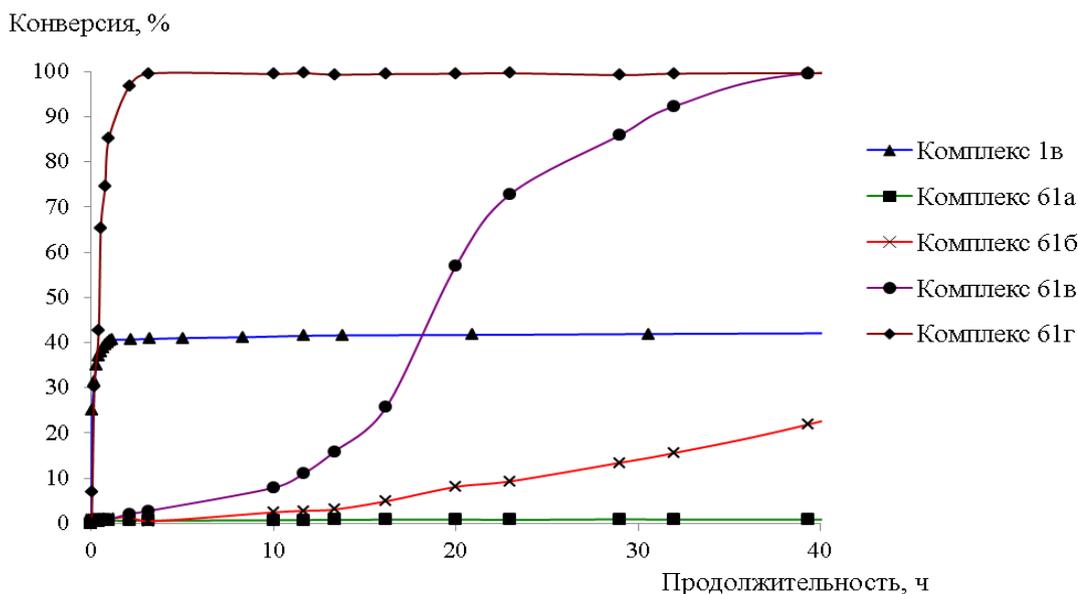


Рисунок 12 – Зависимость конверсии диэтилдиаллилмалоната **80** от продолжительности RCM в присутствии комплексов **1в**, **61а** – **61г**

Таблица 6 – Конверсия диэтилдиаллилмалоната **80** в реакции RCM в присутствии комплексов **1в**, **61а** – **61г** (температура реакции 25 °С, растворитель хлористый метилен, 0.1 М, мольное соотношение [комплекс] : [соединение **80**] = 0.005 : 1)

Комплекс	<b>1в</b>	<b>61а</b>	<b>61б</b>	<b>61в</b>	<b>61г</b>
Конверсия диэтилдиаллилмалоната <b>80</b> , %	42,1	0,9	97,9	99,4	99,5
Время, ч	1	140	130	36	3

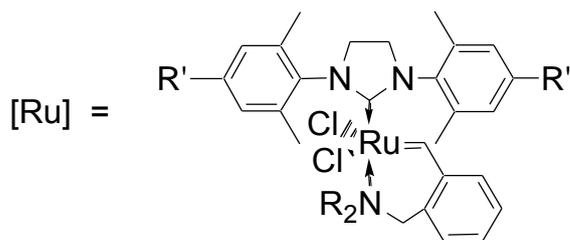
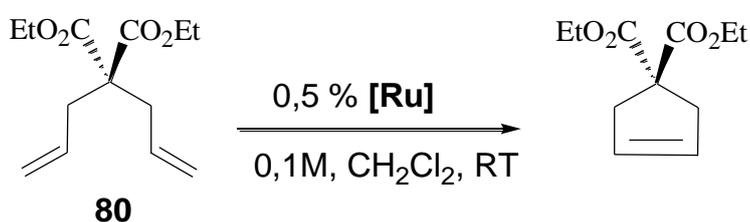
Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что новые фосфинсодержащие карбеновые комплексы рутения с шестичленными N-хелатирующими лигандами проявляют низкую каталитическую активность в метатезисной полимеризации с предварительным раскрытием цикла.

Впервые показано, что каталитическая активность новых хелатов в реакции метатезиса с закрытием цикла, сравнима с каталитической активностью известных катализаторов Граббса, при этом стабильность новых катализаторов настолько высока, что обеспечивает достижение рекордно высокой конверсии исходного олефина.

#### 4.1.2 Исследование каталитической активности бесфосфиновых хелатных комплексов

Известно, что бесфосфиновые катализаторы **3г** и **3е** (см. Приложение Б) катализируют реакцию метатезисной циклизации диэтилдиаллилмалоната **80** [118].

Мы впервые исследовали комплексы **54а**, **54б**, **69а-73а**, **69б-71б**, **76**, **77а-б** в реакции метатезисной циклизации диэтилдиаллилмалоната (схема 41). Контроль за протеканием реакции осуществляли методом газовой хроматографии. Результаты сравнивали с каталитической активностью комплексов **3г** и **3е**.



- 54а:** NR<sub>2</sub>=NMe<sub>2</sub>, R'=Me  
**69а:** NR<sub>2</sub>=NEt<sub>2</sub>, R'=Me  
**70а:** NR<sub>2</sub>=N(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, R'=Me  
**71а:** NR<sub>2</sub>=N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O, R'=Me  
**72а:** NR<sub>2</sub>=NMePh, R'=Me  
**73а:** NR<sub>2</sub>=N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, R'=Me  
**54б:** NR<sub>2</sub>=NMe<sub>2</sub>, R'=H  
**69б:** NR<sub>2</sub>=NEt<sub>2</sub>, R'=H  
**70б:** NR<sub>2</sub>=N(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, R'=H  
**71б:** NR<sub>2</sub>=N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O, R'=H

#### Схема 41.

Все испытанные бесфосфиновые комплексы, кроме комплекса **68а**, проявили в RCM меньшую каталитическую активность в сравнении со своими предшественниками **3г** и **3е** (таблица 7).

Серия катализаторов с мезитильными заместителями в имидазолидиновом фрагменте (катализаторы **54а**, **69а-73а**, **76**, **77а-б**) показала практически такую же каталитическую активность, как и серия катализаторов, полученных из

комплекса **3e** (катализаторы **54b**, **69b-71b**). Внутри каждой серии катализаторов прослеживаются закономерности каталитических свойств от структуры бензилиденового лиганда. При увеличении размера заместителя при атоме азота (например, комплексы **66a**, **66b**) или уменьшении нуклеофильности азота (например, комплексы **67a**, **67b**, **68a**) катализатор быстрее переходит в активную форму, что увеличивает скорость реакции. Отдельно хотелось отметить комплекс **69a**, показавший наименьшую активность, вероятно, из-за наличия гидроксильных групп, которые негативно влияют на стабильность комплекса.

Интересно также заметить, что каталитическая активность биядерного комплекса **76** несколько снижена по отношению к комплексу **69a**, наиболее подходящему по структуре монометаллическому комплексу.

Таблица 7 – Конверсия диэтилдиаллилмалоната **80** в RCM в присутствии комплексов **3г**, **3e** **54b**, **69a-73a**, **69b-71b**, **76**, **77a-б**. Температура реакции 25 °С, растворитель – хлористый метилен (0,1 моль\*л<sup>-1</sup>), мольное соотношение [комплекс] : [соединение **80**] = 0,005 : 1, продолжительность 60 мин.

Комплекс	Конверсия <b>80</b> , %	Комплекс	Конверсия <b>80</b> , %
<b>3г</b>	84	<b>3e</b>	85
<b>54a</b>	12	<b>54b</b>	9
<b>69a</b>	41	<b>69b</b>	36
<b>70a</b>	57	<b>70b</b>	46
<b>71a</b>	64	<b>71b</b>	56
<b>72a</b>	98		
<b>73a</b>	3		
<b>76</b>	21		
<b>77a</b>	45		
<b>77b</b>	23		

Серосодержащие хелатные комплексы **77a** и **77b** также менее активны, чем их предшественник **3г**, но более активен, чем азотхелатный комплекс **54a**.

Как известно из литературы, серосодержащие комплексы с пятичленным тиоэфирным хелатным циклом обладают латентными свойствами и начинают катализировать метатезис только при нагревании (например, комплекс **45**, см. Главу 1). Интересно заметить, что расширение хелатного цикла до шестичленного привело к потере такого ценного свойства по отношению к диэтилаллилмалонату (рисунок 13).

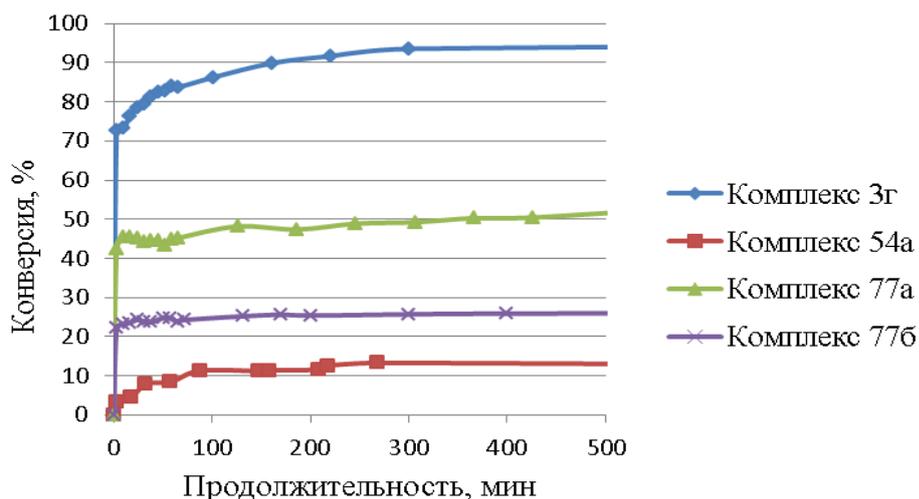
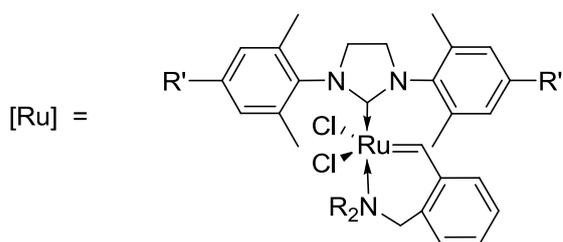
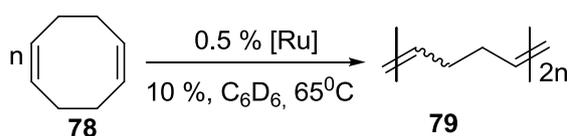


Рисунок 13 – Изменение конверсии диэтилаллилмалоната в реакции RCM в присутствии комплексов **3г**, **54а**, **77а**, **77б**. Температура реакции 25 °С, растворитель – хлористый метилен (0,1 моль\*л<sup>-1</sup>), молярное соотношение [комплекс] : [соединение **80**] = 0,005 : 1

Нами было обнаружено, что наличие или отсутствие метильных групп в пара-положении от атома азота в мезитильном фрагменте имидазольного лиганда не влияет на каталитической активности комплексов **54а-54б**, **69а-73а**, **69б-71б** в реакции метатезисной циклизации диэтилаллилмалоната **80**. Поэтому в реакции метатезисной полимеризации циклоокта-1,5-диена **78** проверяли активность только катализаторов **54а**, **69а-73а**. реакцию осуществляли согласно схеме 42, за протеканием реакции следили методом ЯМР-спектроскопии. Изменение конверсии циклоокта-1,5-диена **78** в присутствии исследуемых комплексов оценивали в сравнении с изменением конверсии при использовании хорошо изученного комплекса **3г**. В таблице 8 представлены результаты испытания катализаторов в данной реакции.



**54a:** NR<sub>2</sub>=NMe<sub>2</sub>, R'=Me

**69a:** NR<sub>2</sub>=NEt<sub>2</sub>, R'=Me

**70a:** NR<sub>2</sub>=N(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, R'=Me

**71a:** NR<sub>2</sub>=N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O, R'=Me

**72a:** NR<sub>2</sub>=NMePh, R'=Me

**73a:** NR<sub>2</sub>=N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, R'=Me

### Схема 42.

Таблица 8 – Зависимость конверсии циклоокта-1,5-диена **78** от времени в присутствии комплексов **3г**, **54а**, **69а** – **73а**

Время, мин	Конверсия циклоокта-1,5-диена <b>78</b> , %						
	<b>3г</b>	<b>54а</b>	<b>69а</b>	<b>70а</b>	<b>71а</b>	<b>72а</b>	<b>73а</b>
1	3,2	0,0	0,0	1,8	3,9	54,7	0,0
2	9,2	0,0	0,0	5,7	53,0	99,7	0,0
3	15,6	0,0	0,0	19,1	99,5	99,5	0,4
4	23,4	0,7	1,0	87,3	99,7	99,6	0,6
9	55,3	3,3	6,2	99,6	99,5	99,7	1,9
15	69,0	6,9	69,1	99,6	99,6	99,6	2,0
25	79,8	22,0	97,5	-	-	-	2,1
45	87,7	59,6	99,6	-	-	-	4,3
60	91,2	79,9	-	-	-	-	5,6
80	96,5	92,9	-	-	-	-	7,0
95	98,7	95,9	-	-	-	-	8,4

\* Температура реакции 65 °С, растворитель C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, концентрация 10%, мольное соотношение [комплекс] : [соединение **78**] = 0,002 : 1

Как следует из таблицы 8, комплексы **70а** – **72а** показали высокую каталитическую активность в полимеризации циклоокта-1,5-диена **78**. В условиях

проведения реакции уже в первые минуты достигается почти полное превращение мономера. Комплекс **73a** оказался не эффективным и в данном типе реакции. Каталитическая активность комплексов **54a**, **69a** сравнима с активностью комплекса **3г**. Однако в присутствии катализаторов **54a**, **69a** реакция характеризуется наличием индукционного периода (таблица 9), чего не наблюдается при использовании предшественника.

На основании полученных результатов были построены кинетические кривые и определены константы скорости реакции ( $k$ ) [119] (таблица 9).

Поскольку комплексы **70a**, **71a**, **72a** проявили повышенную активность в условиях проведения реакции, мы осуществили полимеризацию при комнатной температуре (рисунок 14). Однако и при комнатной температуре исследуемые комплексы проявили высокую активность, которая увеличивается с уменьшением нуклеофильности азота в бензилиденовом лиганде. На основании кинетических кривых реакции определяли константу скорости и период полупревращения циклоокта-1,5-диена **78** (таблица 9).

Таблица 9 – Кинетические параметры реакции полимеризации циклоокта-1,5-диена **78**

Параметр	Серия 1*					Серия 2**		
	<b>3в</b>	<b>54a</b>	<b>69a</b>	<b>70a</b>	<b>71a</b>	<b>70a</b>	<b>71a</b>	<b>72a</b>
$k$	0,034	0,045	0,253	1,743	0,001	0,150	0,486	1,004
$\tau_{1/2}$ , мин	7,9	40,0	13,5	3,5	-	20,2	2,8	0,7
Индукционный период, мин	0	3	3	0	2	1	0	0

\* Температура 65 °С, растворитель  $C_6D_6$ , концентрация 10%, мольное соотношение [комплекс] : [соединение **78**] = 0.002 : 1.

\*\* Температура 25 °С, растворитель  $C_6D_6$ , концентрация 10%, мольное соотношение [комплекс] : [соединение **78**] = 0.005 : 1.

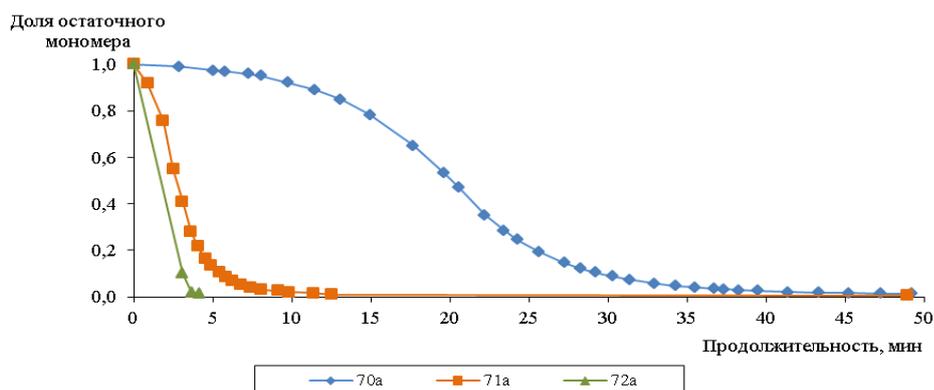


Рисунок 14 – Кинетические кривые полимеризации циклоокта-1,5-диена **78** в присутствии комплексов **70a**, **71a**, **72a**.  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , растворитель  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $C_0$  10%, молярное соотношение [комплекс] : [соединение **78**] = 0,005 : 1

Таким образом, синтезированные нами бесфосфиновые хелатные карбеновые комплексы проявляют каталитические свойства как реакции метатезисной полимеризации, так и в реакции метатезисной циклизации. Наличие шестичленного хелатного цикла в некоторых случаях позволяет контролировать каталитическую активность комплексов, что позволяет использовать их в реакциях ROMP. Комплексы **71a**, **72a** обладают очень высокой активностью в реакции ROMP: даже при комнатной температуре в первые минуты полимеризации циклоокта-1,4-диена конверсия составляет 80-90 %.

## 4.2 Практическое использование синтезированных комплексов

Исследовав каталитические свойства синтезированных комплексов в модельных реакциях, нам хотелось попробовать новые катализаторы в реальных процессах для оценки перспектив их использования. Мы выбрали несколько областей: получение полимерного конструкционного материала на основе полидициклопентадиена, олигомеризация терминальных олефинов, деструкция высокомолекулярных полимеров.

### 4.2.1 Получение полидициклопентадиена

Полидициклопентадиен (ПДЦПД), являющийся перспективным ударопрочным конструкционным материалом, получают метатезисной

полимеризацией ДЦПД (схема 43) реакционно-инжекционным формованием. Большим успехом в области получения ПДЦПД с отличными физико-механическими свойствами было использование латентного комплекса **54a** (Приложение Б).

Мы опробовали синтезированные нами комплексы **69a-72a** (Приложение Б) в полимеризации ДЦПД в сравнении с комплексом **54a** (схема 43). Полимеризацию осуществляли в металлической обогреваемой форме, снабженной терморегулятором. В форму заливали приготовленный раствор катализатора и начинали нагрев.

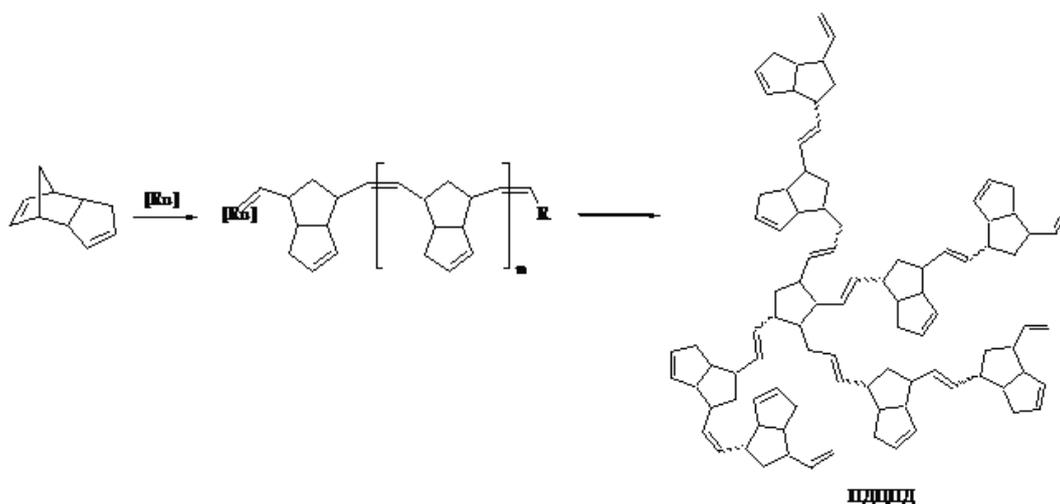


Схема 43.

В случае использования катализаторов **70a** и **72a** мы столкнулись с определенными сложностями при приготовлении их растворов в мономере. По причине их повышенной активности при введении в мономер происходит инкапсулирование, что препятствует равномерному распределению катализатора. Для решения этой проблемы катализаторы вводились в ДЦПД в виде раствора в гидрированном ДЦПД. Но и такой прием не позволил равномерно распределить катализатор **72a** по массе мономера до начала полимеризации, что указывает на то, что этот комплекс не подходит для полимеризации ДЦПД.

На рисунке 15 изображены термограммы для комплексов **54a**, **69a-71a**. При использовании новых катализаторов существенно сокращается индукционный период в сравнении с комплексом **54a**. Кроме того заметно

понижается и температура старта реакции. После начала реакции полимеризат нагревали до 180 °С и выдерживали при этой температуре 15 мин. Полученные таким образом образцы ПДЦПД обладают хорошим комплексом физико-механических характеристик, сравнимым с характеристиками образца, полученного при использовании комплекса **54a** (таблица 10).

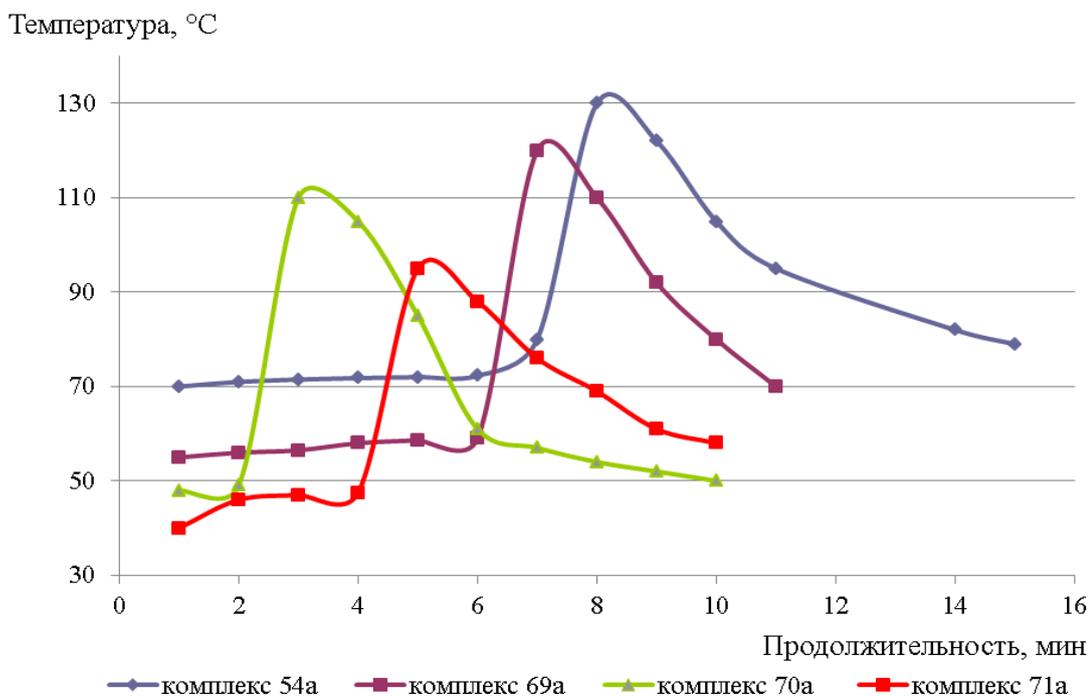


Рисунок 15 – Изменение температуры реакционной массы в процессе полимеризации дициклопентадиена в присутствии комплексов **54a**, **69a** – **71a**. Мольное соотношение [комплекс] : [ДЦПД] = 1:70000

Таблица 10 – Характеристика ПДЦПД, полученного в присутствии комплексов **54a**, **69a** – **71a**. [катализатор]:[мономер] = 1:70000. Поэтапный нагрев: 40-70 °С (15 мин), затем нагрев до 180 °С (10°С/мин), выдержка 15 мин

Показатель	Катализатор			
	<b>54a</b>	<b>69a</b>	<b>70a</b>	<b>71a</b>
Внешний вид	Прозрачный твердый светло-желтый материал без запаха			
Температура стеклования, °С	140	139	131	135
Модуль упругости, ГПа	1.7	1.8	1.5	1.6
Ударная вязкость по Изоду, с/н+23, кДж/м <sup>2</sup>	7.2	6.7	4.0	5.3

Таким образом, полученные комплексы **69a-71a** могут быть использованы в качестве катализаторов полимеризации дициклопентадиена. Температура начала полимеризации и индукционный период реакции сокращены в сравнении с полимеризацией при использовании комплекса **54a**, что положительно сказывается на эффективности производства. Комплексы **70a-71a** обладают повышенной каталитической активностью в полимеризации ДЦПД, что приводит к трудности равномерного распределения катализатора по массе мономера. Для решения данной проблемы катализатор необходимо вводить в мономер в виде раствора в гидрированном ДЦПД. Комплекс **72a** оказался самым активным в ряду испытываемых катализаторов и совершенно не пригодным для получения ПДЦПД.

#### 4.2.2 Кросс-метатезис гекс-1-ена

Часто реакция метатезиса олефинов в присутствии карбеновых катализаторов на основе рутения сопровождается протеканием изомеризационных процессов [120], вызванных миграцией двойных связей. Изомеризация может быть полезным промышленным процессом [121], однако в большинстве случаев это побочный процесс, с которым необходимо бороться. На сегодняшний день известны различные способы его подавления, одним из которых является изменение структуры катализатора [52, 72].

Целью данной части работы стало исследование поведения комплексов **54a** и **61a** в реакции кросс-метатезиса и их влияния на протекание процессов изомеризации в ходе метатезиса.

В качестве модельного субстрата для исследования был использован гекс-1-ен (схема 44). Каталитические свойства исследуемых комплексов сравнивали со свойствами комплекса **3г**, относящегося к хорошо изученному типу комплексов Граббса второго поколения [1, 23].

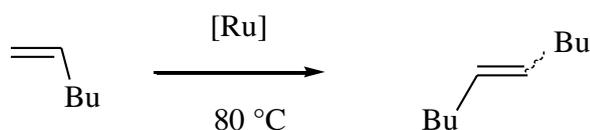


Схема 44.

Метатезис гекс-1-ена проводили без растворителя либо в среде 1,2-дихлорэтана в присутствии 0,01 мол. % катализатора **54a** и **61a** при 80 °С. Состав продуктов определяли методом ГХ (таблица 11).

Мы обнаружили, что катализатор **61a** наименее активен в метатезисе гексена-1, но более селективен по сравнению с комплексом **3г**.

Катализатор **54a** по активности близок к комплексу **3г**, но вызывает в большей степени изомеризацию, селективность в этом случае составляет около 30 %. Даже использование такого приема подавления изомеризации, как проведение реакции в хлорсодержащем растворителе [1, 122], не позволило получить чистый децен-5.

Наличие в структуре комплексов **54a**, **61a** N-хелатирующего лиганда позволяет предполагать их высокую стабильность в присутствии различных функциональных групп при повышенной температуре по сравнению с комплексом **3г** [123].

Таблица 11 – Метатезис гекс-1-ена в присутствии катализаторов **54a**, **61a**, **3г**\*

Катализатор	Время, ч	Содержание олефина, масс. %						Конверсия 1-гексена, %	Селективность 5-децена, %
		C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>		
<b>61a</b>	19,0	58,0	0,2	0,1	0,3	41,4	0,0	42	99
	24,0	26,4	0,6	0,1	0,6	72,2	0,1	74	98
<b>3г</b>	0,2	27,1	0,7	0,6	5,6	63,9	2,1	73	85
<b>48a</b>	0,7	31,3	12,2	9,6	25,6	21,0	0,3	69	32
	17,0	21,9	1,8	0,7	5,4	69,7	0,5	78	81**

\* Реакции проводили в присутствии 0,01 мол. % катализатора при 80 °С.

\*\* Реакцию проводили в среде 1,2-дихлорэтана (2М раствор олефина).

Мы исследовали поведение этих комплексов в более жестких условиях и подтвердили их высокую стабильность при нагревании реакционной смеси до

150 °С. Кроме того, мы обнаружили, что в присутствии комплекса **54a** в качестве продуктов реакции образуется смесь олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>29</sub> (рисунок 16).

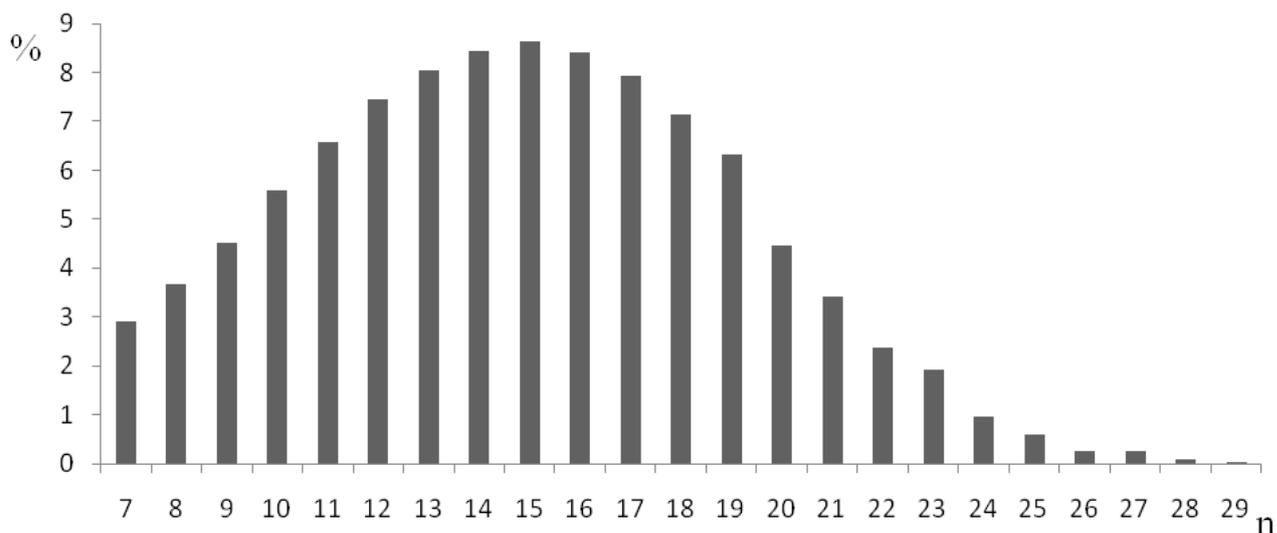
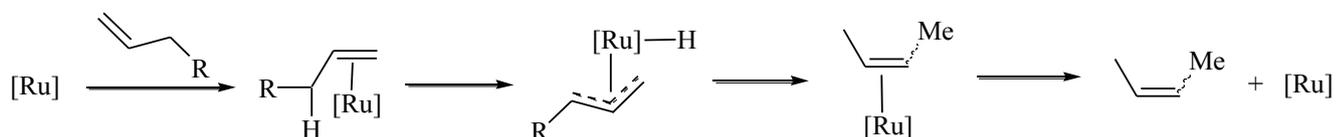


Рисунок 16 – Соотношение олефинов C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> в реакционной смеси, полученной при нагревании гекс-1-ена в присутствии 0,01 мол. % комплекса **54a** 40 мин при 80 °С и 3 ч при 150 °С. Олефины C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> не улавливали

Важно отметить, что подобный набор олефинов получают в промышленности при производстве синтетических масел – технология SHOP (The Shell higher olefin process) [121]. SHOP включает три основные стадии: олигомеризацию этилена, изомеризацию и метатезис. Для каждой из этих стадий используется конкретный катализатор. Таким образом, наши исследования показали, что реакция с использованием комплекса **54a** при определенных условиях может стать хорошей альтернативой технологии SHOP, поскольку за счет сокращения стадий существенно повысится эффективность процесса.

Почему же изомеризация протекает в случае использования комплекса **54a**, а в случае использования комплекса **61a** ее практически не наблюдается? Ранее сообщалось [52], что карбеновые комплексы рутения способны отрывать протон в аллильном положении к двойной связи (схема 45). В результате происходит миграция двойной связи. Вновь образовавшиеся олефины вступают в реакцию метатезиса с образованием смеси новых олефинов, которые в свою очередь могут снова изомеризоваться. В результате происходит расширение набора олефинов. По-видимому, подобные процессы и наблюдаются в случае

использования комплекса **54a**. Способность вызывать изомеризацию двойной связи, скорее всего, зависит от основности рутениевого комплекса, которая определяется лигандным окружением рутения. Вероятно, что лигандный состав комплекса **61a** не позволяет вызывать столь сильную изомеризацию двойной связи.



**Схема 45.**

Таким образом, комплексы **54a**, **61a** проявляют каталитическую активность в реакции кросс-метатезиса гекс-1-ена, сравнимую с активностью катализатора Граббса второго поколения. Однако метатезис гекс-1-ена в присутствии комплекса **54a** приводит к образованию смеси олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>29</sub>.

#### 4.2.3 Деструкция высокомолекулярных полимеров

В процессе производства бутадиеновых каучуков, как и многих других ненасыщенных полимеров, на внутренних стенках реакторов полимеризации и в трубопроводах образуется высокомолекулярный нерастворимый полимер. Обычно очистка оборудования от таких отложений является трудоемким и энергозатратным процессом.

Так как в нерастворимом полимере имеются двойные связи, процесс очистки оборудования возможно значительно облегчить, благодаря использованию процесса метатезиса. Такое применение катализаторов метатезиса ранее было описано в литературе [124, 125].

Высокая стоимость рутенийсодержащих катализаторов метатезиса заставляет разрабатывать приемы снижения их расходных норм, одним из которых является использование олефина в качестве сореагента при разрушении высокомолекулярного «геля».

Целью данного этапа работы было исследование возможности использования новых комплексов рутения в метатезисной деструкции высокомолекулярных диеновых полимеров.

Объектом исследования являлся товарный бутадиеновый каучук, полученный на неодимовой каталитической системе (СКД-НД). Все эксперименты по деструкции каучука СКД-НД проводили в растворе нефраса марки П1-63/75 при 70°C и концентрации каучука 6% массовых, в присутствии катализатора **54a** при его расходной норме 50 г/т каучука [126]. В качестве олефина использовали стирол в количестве 20 г на один килограмм полимера. Для установления эффекта от добавления стирола в процессе метатезисной деструкции полибутадиена проводили параллельные эксперименты по деструкции каучука СКД-НД без его добавления. Процесс контролировали по изменению молекулярно-массовых характеристик (таблица 12).

По результатам исследований можно сделать вывод, что катализатор **54a** пригоден для проведения метатезисной деструкции бутадиенового каучука. Как следует из таблицы 12, среднечисловая молекулярная масса в обоих случаях изменяется одинаково, отличие состоит в увеличении полидисперсности деструктата во времени в случае деструкции без добавления олефина. Отсутствие стирола приводит к снижению эффективности процесса и образованию широкомодалного деструктата, характеризующегося большой долей высокомолекулярной фракции.

В присутствии стирола процесс межмолекулярного переноса активного карбенового фрагмента катализатора с одной полимерной молекулы на другую происходит более интенсивно и средневесовое значение молекулярной массы полимера снижается значительно интенсивнее, чем в отсутствие стирола. Так как среднечисленная молекулярная масса каучука очень мало зависит от наличия или отсутствия стирола, можно заключить, что этот олефин незначительно влияет на процесс собственно деструкции полимерной цепи, и в большей степени выполняет лишь роль переносчика каталитического центра с одной полимерной молекулы на другую. Выступая в роли переносчика каталитического центра, он

позволяет снизить значения средневесовых молекулярных масс и, следовательно, уменьшить количество сшитой фракции полимера.

Таблица 12 – Изменение ММХ каучука СКД-НД в процессе деструкции под воздействием катализатора **54a**

Время деструкции, ч	Результаты ГПХ					
	В присутствии стирола (20 кг/т)			Без стирола		
	$M_n \cdot 10^{-4}$	$M_w \cdot 10^{-4}$	D	$M_n \cdot 10^{-4}$	$M_w \cdot 10^{-4}$	D
0	22,10	108,00	4,90	22,10	108,00	4,90
4,0	7,17	26,00	3,62	7,75	32,20	4,16
19,0	2,28	9,40	4,12	2,34	16,50	7,05
22,5	1,94	8,25	4,24	1,92	14,90	7,75
25,0	1,78	7,52	4,21	1,94	14,90	7,67
26,5	1,72	7,17	4,17	1,96	14,70	7,48

Далее мы попробовали перенести полученный результат на высокомолекулярный нерастворимый бутадиеновый полимер, извлеченный из реактора полимеризационной батареи СКД-НД ОАО «Воронежсинтезкаучук». Деструкцию также проводили при использовании катализатора **54a** (3-300 г/т полимера). Температуру деструкции варьировали в интервале от 30 до 80 °С. В качестве растворителей использовали толуол, гептан и нефрас, а в качестве олефина – стирол (20 г/кг полимера). О степени растворения судили по изменению сухого остатка в реакционной массе.

Скорость и полнота деструкции высокомолекулярного полимера увеличивается с увеличением температуры проведения процесса и оптимальная температура находится в диапазоне от 50 до 80 °С. Заметное растворение геля наблюдается уже при добавлении катализатора в количестве 30 г/тонну полимера. Дальнейшее увеличение количества катализатора способствует уменьшению продолжительности растворения и молекулярной массы деструктата, однако

использование катализатора более 50 г/тону полимера экономически не оправдано.

В меньшей степени на эффективность деструкции влияет природа растворителя. Наиболее эффективным показал себя толуол, но так как в растворной полимеризации диеновых каучуков используется нефрас, то и дальнейшие исследования целесообразно проводить в нефрасе. Однако рутениевые катализаторы имеют очень малую растворимость в алифатических углеводородах (около (0,03 – 0,05) г/100 мл при температуре 23 °С), поэтому ввод катализатора в реактор осуществляется в виде раствора в толуоле (0,1 % масс толуола). При этом осаждения катализатора не происходит.

В таблице 13 приведены характеристики деструктатов, полученных при различных условиях проведения процесса.

Таблица 13 – Характеристика деструктата, полученного при деструкции высокомолекулярного геля: растворитель нефрас марки П1-63/75, продолжительность 24 ч, количество стирола 20 г/т полимера

Контролируемый параметр	Значение	
	Образец 1	Образец 2
Температура деструкции, °С	50	70
Количество катализатора <b>54a</b> , г/т полимера	30	50
Массовая доля сухого остатка, %, н/б	3,0	11,4
Среднечисловая молекулярная масса $M_n$ , усл. ед., н/б	900	8000
Массовая доля 1,4- <i>цис</i> -звеньев, %	60,0	79,9
Массовая доля 1,4- <i>транс</i> -звеньев, %	40,0	19,0
Массовая доля 1,2-звеньев, %	0,3	1,1

Таким образом, нами была показана возможность использования N-хелатных карбеновых комплексов рутения в метатезисной деструкции

высокомолекулярных полимеров, образующихся в процессе растворной полимеризации бутадиена.

## Глава 5 Экспериментальная часть

Анализ ГХМС проводили на газовом хроматографе Agilent 7890A-5975C с квадрупольным масс-спектрометром в качестве детектора, ЭУ 70эВ, газ-носитель – азот, колонка HP-5MS (30 м). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  записывали на спектрометре Bruker AVANCE III 400 при 400,1 и 100,6 МГц соответственно при 25 °С в  $\text{CDCl}_3$  и  $\text{DMSO-}d_6$  (для 2-(феноксиметил)стирола), внутренний стандарт – ТМС. Анализ ЖХМС проводили на жидкостном хроматографе Agilent 1200-6210 с времяпролетным детектором, тип ионизации – электроспрей. Масс-спектры MALDI-TOF комплексов рутения получали на приборе Agilent 1200-6210, матрица: 2,4-дигидроксibenзойная кислота, альфа-циано-4-гидроксикоричная кислота либо 1,8,9-тригидроксиантрацен. Элементный анализ выполняли на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 7500 с частотой 27,12 МГц. Состав реакционных масс при проведении метатезисной циклизации диэтилдиаллилмалоната, кросс-метатезиса гекс-1-ена определяли методом ХГ на газовом хроматографе Agilent 7890A с пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель – азот, колонка HP-1 (30 м). Молекулярно-массовые характеристики бутадиенового полимера определяли методом гель-проникающей хроматографии на хроматографе Agilent 1200, колонка PLgelMixedC, растворитель ТГФ, скорость потока 1,000 мл/мин, температура 45 °С, расчет осуществляли по относительной полистирольной калибровке с использованием коэффициентов Марка Хаувинка. УФ-спектры получали на спектрофотометре Varian Cary 50 в диапазоне длин волн 200 -800 нм, растворитель толуол, концентрация  $10^{-5}$  моль/л, толщина слоя 1 см. Температуру стеклования полидициклопентадиена определяли методом динамического механического анализа по ASTM E1640 – 1. Ударную вязкость по Изоду определяли по ГОСТ 19109-84. Размер стандартных образцов 80x10x4 мм. Модуль упругости при изгибе определяли по ГОСТ 9550-81.

В качестве источника микроволнового облучения в синтезе *орто*-замещенных стиролов использовали микроволновую химическую печь MARS 5 производства компании SEM с мощностью облучения 400 – 1600 Вт. Фактическая мощность облучения 400 Вт.

Контроль за ходом реакции и чистотой полученных продуктов вели методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254. Детектирование пятен проводили УФ-светом. Препаративное разделение *орто*-замещенных стиролов проводили с помощью хроматографии на колонках 40x1 см и 50x2 см, сорбент Silicagel L (40/100 $\mu$ ), элюент указан в тексте. Препаративная очистка катализаторов осуществляли с помощью флеш-хроматографии на колонках 1x10 см, сорбент Silicagel L (40/60 $\mu$ ), элюент указан в тексте.

Идентификацию полученных соединений проводили при использовании комплекса физико-химических методов анализа.

### **Характеристика использованных веществ**

Хлористый метилен, этилацетат, диэтиловый эфир, петролейный эфир, метанол и гексан, хлороформ, изопропиловый спирт для выделения веществ использовали марки «хч» без предварительной очистки, остальные растворители чистили по известным методикам [127].

Натрий металлический, NaCl, NaOH, CuI, NaSO<sub>4</sub> использовали марки «ч». Третбутиловый спирт, 2-фенилэтиловый спирт, бром, вторичные амины использовали без очистки производства Acros Organics.

Соединения **1в** [13], **3в** [26], **75** [37], получали по ранее описанным методикам. Синтез комплексов проводили в перчаточном боксе MBraun в атмосфере аргона.

### **о-(2-Бромэтил)бензилбромид (55)**

Через 5.00 г (37.31 ммоль) изохромана [115] пропускали безводный бромоводород [128] при температуре 70 °С в течение 2 ч. При этом образуется смесь дибромида **55** с 2-бромметилфенилэтиловым спиртом в соотношении 5:2. После охлаждения добавили 15 мл хлористого метилена, 0.32 г (10.20 ммоль) красного фосфора и при перемешивании к смеси прибавляли по каплям раствор

2.46 г (15.00 ммоль) брома в хлористом метиле. Реакционную массу перемешивали в течение 1 ч, вылили в ледяную воду и экстрагировали петролейным эфиром. Экстракт сушили над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель удалили в вакууме. Выход 63 %, светло-коричневое застывающее масло. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ) [129]: 3.28 (т, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $J = 8.0$ ), 3.62 (т, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $J = 8.0$ ), 4.53 (с, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.18-7.38 (м, 4H<sub>аром.</sub>).

### Общая методика получения стиролов (57а, 57б, 57в, 57г).

Нагревали раствор 2.00 г (7.20 ммоль) соединения **55** и 21.60 ммоль соответствующего вторичного амина в 15 мл диоксана 1 ч при 120-130 °С под действием микроволнового излучения, после чего реакционную смесь охладили, удалили растворитель. Остаток промыли диэтиловым эфиром, фильтровали и сушили на фильтре. Полученный порошок желтого цвета растворяли в 40 мл *t*-BuOH, добавляли 2.50 г (22.00 ммоль) *t*-BuOK и кипятили 1 ч. Реакционную массу охладили, растворитель удалили в вакууме. К остатку добавили воду, экстрагировали диэтиловым эфиром. Экстракт сушили над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , фильтровали, отогнали растворитель. В чистом виде стиролы получали согласно приведенным ниже методикам.

### о-(N,N-диэтиламинометил)стирол (57а).

Выделяли вакуумной перегонкой. Температура кипения 90-95 °С/ 3 мм рт.ст. Выход 52 %, прозрачное бесцветное масло. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 189 (16.7)  $[\text{M}]^+$ , 188 (21.2), 175 (7.6), 174 (51.5), 161 (8.3), 160 (18.2), 118 (15.2), 117 (100.0), 116 (13.6), 115 (49.2), 91 (14.40), 86 (9.1). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1.00 (т, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7.2$ ), 2.49 (к, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7.2$ ), 3.55 (с, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{N}$ ), 5.24 (дд, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ,  $J = 10.8$ ,  $J = 1.6$ ), 5.60 (дд, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ,  $J = 17.6$ ,  $J = 1.6$ ), 7.12 – 7.25 (м, 3H, H<sub>аром.</sub>,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 7.30-7.34 (м, 1H<sub>аром.</sub>), 7.47-7.51 (м, 1H<sub>аром.</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 11.6 ( $\text{CH}_3$ ), 46.7 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 55.5 ( $\text{CH}_2$ ), 114.9 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 125.5 ( $\text{C}^6_{\text{аром.}}\text{H}$ ), 127.0 ( $\text{C}^5_{\text{аром.}}\text{H}$ ), 127.3 ( $\text{C}^4_{\text{аром.}}\text{H}$ ), 130.1 ( $\text{C}^3_{\text{аром.}}\text{H}$ ), 134.9 ( $\text{C}^2_{\text{аром.}}$ ), 137.0 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 137.6 ( $\text{C}^1_{\text{аром.}}$ ). Найдено,  $m/z$ : 190.15892  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}$ . Вычислено,  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+=190.15957$ .

### N-(2-винилбензил)пиперидин (57б).

Выделяли хроматографией на SiO<sub>2</sub> (система этилацетат–петролейный эфир, 1:10). Выход 65 %, прозрачное бесцветное масло. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 202 (7.9) [M]<sup>+</sup>, 201 (59.1), 200 (89.0), 187 (14.2), 186 (97.6), 172 (18.9), 158 (15.0), 145 (9.4), 144 (13.4), 130 (8.7), 119 (7.9), 118 (55.9), 117 (100.0), 116 (26.0), 115 (71.7), 98 (26.8), 91 (23.6), 84 (27.6). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J/Гц): 1.39 (м, 2H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.58 (м, 4H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.41 (м, 4H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.5 (с, 2H, ArCH<sub>2</sub>N), 5.23 (дд, 1H, CH=CHN,  $J = 10.8$ ,  $J = 1.6$ ), 5.60 (дд, 1H, CH=CHN,  $J = 19.2$ ,  $J = 1.6$ ), 7.21 – 7.29 (м, 4H, H<sub>аром</sub>, CH=CH<sub>2</sub>), 7.55 (м, 1H<sub>аром</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 24.5 (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 26.1 (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 54.6 (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 61.3 (ArCH<sub>2</sub>N), 115.0 (CH=CH<sub>2</sub>), 125.6 (C<sup>6</sup><sub>аром</sub>H), 127.1 (C<sup>5</sup><sub>аром</sub>H), 127.3 (C<sup>4</sup><sub>аром</sub>H), 130.3 (C<sup>2</sup><sub>аром</sub>), 135.0 (C<sup>3</sup><sub>аром</sub>H), 136.0 (CH=CH<sub>2</sub>), 137.8 (C<sup>1</sup><sub>аром</sub>). Найдено,  $m/z$ : 202.15952 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N. Вычислено,  $m/z$ : [M+H]<sup>+</sup>=202.15957.

#### **N-(2-винилбензил)морфолин (57в).**

Выделяли хроматографией на SiO<sub>2</sub> (система этилацетат–петролейный эфир, 1:9). Выход 45 %, бесцветная прозрачная жидкость. Масс-спектр  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 203 (24.5) [M]<sup>+</sup>, 202 (26.5), 188 (26.1), 174 (7.9), 172 (11.1), 159 (9.5), 158 (23.3), 146 (21.7), 145 (22.1), 144 (33.2), 131 (7.9), 130 (11.1), 129 (7.9), 119 (6.3), 118 (49.8), 117 (100.0), 116 (36.4), 115 (77.5), 100 (11.1), 91 (26.1), 86 (11.9), 56 (14.2). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J/Гц): 2.47 (т, 4H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O,  $J = 4.3$ ), 3.54 (с, 2H, ArCH<sub>2</sub>N), 3.71 (м, 4H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O), 5.33 (дд, 1H, CH=CHN,  $J = 12.4$ ,  $J = 1.6$ ), 5.68 (дд, 1H, CH=CHN,  $J = 17.6$ ,  $J = 1.6$ ), 7.19 – 7.30 (м, 4H, H<sub>аром</sub>, CH=CH<sub>2</sub>), 7.55 (м, 1H<sub>аром</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 53.6 (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O), 61.1 (ArCH<sub>2</sub>N), 67.1 (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O), 115.3 (CH=CH<sub>2</sub>), 125.7 (C<sup>6</sup><sub>аром</sub>H), 127.3 (C<sup>5</sup><sub>аром</sub>H), 127.5 (C<sup>4</sup><sub>аром</sub>H), 130.5 (C<sup>2</sup><sub>аром</sub>), 134.8 (C<sup>3</sup><sub>аром</sub>H), 136.8 (CH=CH<sub>2</sub>), 137.9 (C<sup>1</sup><sub>аром</sub>). Найдено,  $m/z$ :  $m/z$  204.13877 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>NO. Вычислено,  $m/z$ : [M+H]<sup>+</sup>=204.13883.

#### **о-(N,N-дициклогексиламинометил)стирол (57г).**

Выделяли хроматографией на SiO<sub>2</sub> (система хлороформ–петролейный эфир, 1:10). Выход 42 %, светло-желтое масло. Масс-спектр  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 297

(11.4)  $[M]^+$ , 254 (12.6), 215 (6.7), 214 (26.8), 213 (92.1), 212 (100.0), 172 (9.4), 144 (5.9), 130 (9.8), 118 (9.4), 117 (64.2), 116 (11.0), 115 (35.0), 91 (11.4), 55 (15.7), 41 (8.7). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/Гц$ ): 0,85 – 1,35 (м, 8H, Cy), 1.61 (м, 4H, Cy), 1.78 (м, 8H, Cy), 2.56 (м, 2H,  $NCH$ ), 3.83 (с, 2H,  $ArCH_2N$ ), 5.26 (дд, 1H,  $CH=CH$ ,  $J = 16.0$ ,  $J = 1.6$ ), 5.59 (дд, 1H,  $CH=CH$ ,  $J = 20.0$ ,  $J = 1.6$ ), 7.18 – 7.29 (м, 3H,  $H_{аром}$ ,  $CH=CH_2$ ), 7.46 (м,  $1H_{аром}$ ), 7.58 (м,  $1H_{аром}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 26.3 ( $NCH(CH_2CH_2)_2CH_2$ ), 26.5 ( $CHN(CH_2CH_2)_2CH_2$ ), 31.8 ( $NCH(CH_2CH_2)_2CH_2$ ), 47.5 ( $ArCH_2N$ ), 57.7 ( $NCH(CH_2CH_2)_2CH_2$ ), 114.8 ( $CH=CH_2$ ), 125.4 ( $C^6_{аром}H$ ), 126.2 ( $C^5_{аром}H$ ), 127.4 ( $C^4_{аром}H$ ), 129.0 ( $C^2_{аром}$ ), 135.0 ( $C^3_{аром}H$ ), 136.8 ( $CH=CH_2$ ), 139.7 ( $C^1_{аром}$ ). Найдено,  $m/z$ : 298.25333  $[M+H]^+$ .  $C_{21}H_{31}N$ . Вычислено,  $m/z$ :  $[M+H]^+=298.25347$ .

#### **о-(N,N-бис(2-гидроксиэтил)аминометил)стирол (57д).**

Нагревали раствор 2.00 г (7.20 ммоль) соединения **55** и 2.27 г (21.60 ммоль) диэтанолamina в 15 мл диоксана при 120-130 °C в течение 1 ч под действием микроволнового излучения, затем реакционную смесь охладили, удалили растворитель. Остаток промыли ТГФ, фильтровали и сушили на фильтре. Полученную соль растворили в 40 мл 50 % водном растворе *i*-PrOH и нанесли на колонку, заполненную анионитом АВ-17-8 в ОН-форме. Элюировали вещество 50 % раствором EtOH до нейтральной pH элюата. Растворитель отогнали. Остаток нагревали 3 ч при 100-180 °C / 4 мбар и очищали хроматографией на  $SiO_2$  (элюент – этилацетат). Выход 46 %, бесцветное масло. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 191 (8.0)  $[M]^+$ , 190 (59.3), 118 (11.4), 117 (100.0), 116 (10.3), 115 (41.1), 91 (13.3). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/Гц$ ): 2.71 (т, 4H,  $CH_2CH_2OH$ ,  $J = 4.4$ ), 3.59 (т, 4H,  $CH_2CH_2OH$ ,  $J = 4.4$ ), 3.80 (с, 2H,  $ArCH_2N$ ), 5.37 (дд, 1H,  $CH=CH$ ,  $J = 13.4$ ,  $J = 1.6$ ), 5.68 (дд, 1H,  $CH=CH$ ,  $J = 16.8$ ,  $J = 1.6$ ), 7.16 (дд, 1H,  $CH=CH_2$ ,  $J = 13.4$ ,  $J = 16.8$ ), 7.2-7.4 (м,  $3H_{аром}$ ), 7.52 (д,  $1H_{аром}$ ,  $J = 7.2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 56.0 ( $NCH_2CH_2OH$ ), 58.2 ( $ArCH_2N$ ), 59.8 ( $NCH_2CH_2OH$ ), 115.7 ( $CH=CH_2$ ), 126.5 ( $C^6_{аром}H$ ), 127.8 ( $C^5_{аром}H$ ), 128.0 ( $C^4_{аром}H$ ), 130.6 ( $C^2_{аром}$ ), 135.1 ( $C^3_{аром}H$ ), 135.7

( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 137.6 ( $\text{C}^1_{\text{аром}}$ ). Найдено  $m/z$ : 222.14911  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ . Вычислено,  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+=222.14939$ .

**о-(N-метил-N-фениламинометил)стирол (57е).**

К раствору 1.00 г (9.40 ммоль) N-метиланилина в 10 мл ТГФ при 0 °С добавили 6.20 мл (9.92 ммоль) 1.60 М н-бутиллития. Реакционную массу перемешивали 30 мин, охладили до 0 °С и добавляли по каплям раствор 2.62 г (9.42 ммоль) вещества **55** в 10 мл ТГФ. Полученную смесь перемешивали 15 мин, обработали насыщенным раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , разбавили водой и экстрагировали диэтиловым эфиром. Экстракт сушили над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , фильтровали и удалили растворитель в вакууме. Полученный желтый порошок растворяли в 20 мл *t*-BuOH, добавляли 1.74 г (15.60 ммоль) *t*-BuOK и кипятили 1 ч. Реакционную массу охладили и отогнали растворитель. К остатку добавили 50 мл воды и экстрагировали диэтиловым эфиром. Экстракт сушили над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , фильтровали, растворитель удаляли в вакууме. Выход 50 %, прозрачное светло-желтое масло. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 224 (15.3)  $[\text{M}]^+$ , 223 (90.8), 222 (50.0), 209 (7.6), 208 (46.9), 194 (13.7), 193 (19.8), 192 (38.5), 191 (7.6), 180 (6.1), 179 (13.0), 132 (6.9), 120 (30.5), 118 (21.4), 117 (100.0), 116 (26.0), 115 (90.8), 107 (26.7), 106 (16.0), 105 (7.6), 104 (13.0), 91 (36.6), 89 (6.1), 78 (6.1), 77 (29.0), 65 (8.4), 51 (9.9), 39 (6.0). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 2.99 (с, 3H, Me), 4.55 (с, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{N}$ ), 5.32 (дд, 1H,  $\text{CH}=\text{CHN}$ ,  $J = 11.2$ ,  $J = 1.2$ ), 5.65 (дд, 1H,  $\text{CH}=\text{CHN}$ ,  $J = 18.4$ ,  $J = 1.2$ ), 6.69 (м, 3H<sub>аром</sub>), 6.95 (дд, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $J = 11.2$ ,  $J = 18.4$ ), 7.19 (м, 5H<sub>аром</sub>), 7.50 (д, 1H<sub>аром</sub>,  $J = 7.2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 38.3 (Me), 54.5 ( $\text{ArCH}_2\text{N}$ ), 112.2 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 116.3 ( $2\text{C}_{\text{аром}}\text{H}$ ), 116.8 ( $\text{C}_{\text{аром}}\text{H}$ ), 126.1 ( $\text{C}^6_{\text{аром}}\text{H}$ ), 126.7 ( $\text{C}^5_{\text{аром}}\text{H}$ ), 127.0 ( $\text{C}^4_{\text{аром}}\text{H}$ ), 127.9 ( $\text{C}^2_{\text{аром}}$ ), 129.2 ( $2\text{C}_{\text{аром}}\text{H}$ ), 133.7 ( $\text{C}^3_{\text{аром}}\text{H}$ ), 135.3 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 136.4 ( $\text{C}^1_{\text{аром}}$ ), 149.6 ( $\text{C}_{\text{аром}}\text{H}$ ). Найдено  $m/z$ : 224.14056  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}$ . Вычислено  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+=224.14392$ .

**$\text{N}^1, \text{N}^6$ -диметил- $\text{N}^1, \text{N}^6$ -бис(2-винилбензил)гексан-1,6-диамин (57ж).**

К раствору 1.11 г (4.00 ммоль) соединения **55** в 10 мл диоксана добавили раствор 0.23 г (2.00 ммоль) 1,6-диаминогексана в 5 мл диоксана. Реакционную смесь перемешивали 1 ч, добавили 3.50 мл 40 % водного раствора  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и

нагревали еще 1 ч при 70 °С. Через 42 ч массу отфильтровали в 28,38 г йодметана (200,00 ммоль) и перемешивали 24 ч при комнатной температуре, после чего растворитель отогнали, а светло-желтый остаток растворили в 35 мл *t*-BuOH и кипятили 1 ч в присутствии 0.68 г (6.10 ммоль) *t*-BuOK. После охлаждения растворитель отогнали, к остатку добавили 50 мл воды и экстрагировали диэтиловым эфиром. Экстракт сушили над безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фильтровали, растворитель удаляли в вакууме. Остаток очищали хроматографией на SiO<sub>2</sub> (система толуол–метанол–аммиак, 10:0.08:0.05). Выход 20 %, светло-желтое масло. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 260 (7.0), 259 (35.2), 161 (5.1), 160 (42.5), 146 (6.6), 144 (5.5), 118 (11.0), 117 (100.0), 116 (10.6), 115 (35.2), 112 (10.6), 91 (12.5). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J/Гц): 1.25 (м, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.46 (м, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.13 (с, 6H, Me), 2.32 (м, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.45 (с, 4H, ArCH<sub>2</sub>N), 5.23 (дд, 2H, CH=C<sub>1</sub>H,  $J = 11.0$ ,  $J = 1.2$ ), 5.60 (дд, 2H, CH=C<sub>2</sub>H,  $J = 17.5$ ,  $J = 1.2$ ), 7.1-7.3 (м, 7H, H<sub>аром</sub>, CH=CH<sub>2</sub>), 7.47 (м, 2H<sub>аром</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 27.3 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 27.4 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 42.1 (Me), 57.7 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 60.6 (ArCH<sub>2</sub>N), 114.9 (CH=C<sub>1</sub>H<sub>2</sub>), 125.6 (C<sup>6</sup><sub>аром</sub>H), 127.2 (C<sup>5</sup><sub>аром</sub>H), 127.3 (C<sup>4</sup><sub>аром</sub>H), 130.4 (C<sup>2</sup><sub>аром</sub>), 135.0 (C<sup>3</sup><sub>аром</sub>H), 136.4 (CH=CH<sub>2</sub>), 137.8 (C<sup>1</sup><sub>аром</sub>). Найдено  $m/z$ : 377.29603 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено  $m/z$ : [M+H]<sup>+</sup>=377.29513.

### Общая методика получения стиролов (58а, 58б).

Металлический натрий в количестве 0.99 г (43.00 ммоль) растворили в 70 мл спирта, добавили 5.00 г (17.99 ммоль) дибромида **55**. Реакционную массу кипятили 1 ч, растворитель удалили в вакууме. К остатку добавили 250 мл воды и экстрагировали этилацетатом. Экстракт сушили над безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фильтровали, растворитель отгоняли в вакууме. Алкоксиметилстиролы в чистом виде выделяли перегонкой в вакууме.

### о-(Этоксиметил)стирол (58а).

Температура кипения 70-90 °С при 4 мм.рт.ст. Выход 54%, прозрачная бесцветная вязкая жидкость. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 162 (22.6) [M]<sup>+</sup>, 134 (13.5), 133 (100.0), 119 (7.1), 118 (55.5), 117 (72.7), 116 (41.6), 115 (89.5), 106

(6.2), 105 (65.0), 103 (17.4), 102 (5.3), 91 (30.9), 89 (8.3), 79 (18.6), 78 (6.7), 77 (22.6), 65 (7.1), 63 (7.1), 51 (7.1). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1.30 (т, 3H, Me,  $J = 7.0$ ), 3.60 (к, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7.0$ ), 4.60 (с, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{O}$ ), 5.37 (дд, 1H,  $\text{CH}=\text{CHH}$ ,  $J = 11.2$ ,  $J = 1.6$ ), 5.72 (дд, 1H,  $\text{CH}=\text{CHH}$ ,  $J = 17.6$ ,  $J = 1.6$ ), 7.05-7.13 (дд, 1H,  $\text{CH}=\text{CHH}$ ,  $J = 17.6$ ,  $J = 11.2$ ), 7.28-7.32 (м,  $2\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.40 (д,  $1\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J = 7.2$ ), 7.59 (д,  $1\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J = 7.2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 15.3 (Me), 65.8 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 70.8 ( $\text{ArCH}_2\text{O}$ ), 115.9 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 125.8 ( $\text{C}^6_{\text{аромH}}$ ), 127.6 ( $\text{C}^5_{\text{аромH}}$ ), 128.0 ( $\text{C}^4_{\text{аромH}}$ ), 129.1 ( $\text{C}^2_{\text{аром}}$ ), 134.2 ( $\text{C}^3_{\text{аромH}}$ ), 135.8 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 137.1 ( $\text{C}^1_{\text{аром}}$ ). Найдено  $m/z$ : 163.11252  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$ . Вычислено  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+=163.11229$ .

#### **о-(Изопропоксиметил)стирол (58б).**

Температура кипения 100-110 °С при 7 мм.рт.ст. Выход 85 %, бесцветная вязкая жидкость. Спектральные характеристики идентичны описанным ранее [130].

#### **Общая методика получения стиролов (58в, 58г).**

К суспензии 0.32 г (7.90 ммоль) NaH (60% масс.) в 20 мл ТГФ добавили раствор 7.20 ммоль фенольного соединения в 5 мл ТГФ. Через 5 мин в колбу добавили раствор 1.00 г (3.60 ммоль) соединения **55** в 5 мл ТГФ. Смесь перемешивали при 50 °С 3 ч, добавили 0.96 г (8.60 ммоль) *t*-BuOK и кипятили 2 ч. Реакционную массу вылили в 100 мл насыщенного раствора NaCl и экстрагировали диэтиловым эфиром. Экстракт промыли 10 %-ным водным раствором NaOH, сушили над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , фильтровали, отогнали растворитель. Остаток очищали хроматографией на  $\text{SiO}_2$  (система хлороформ–петролейный эфир, 1:20).

#### **о-(феноксиметил)стирол (58в).**

Выход 72 %, прозрачное светло-желтое масло. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 210 (9.5)  $[\text{M}]^+$ , 118 (9.9), 117 (100.0), 116 (27.5), 115 (56.4), 91 (17.6), 65 (8.4), 39 (5.3). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO}-d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 5.13 (с, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.34 (дд, 1H,  $\text{CH}=\text{CHH}$ ,  $J = 11.2$ ,  $J = 1.6$ ), 5.78 (дд, 1H,  $\text{CH}=\text{CHH}$ ,  $J = 17.6$ ,  $J = 1.6$ ), 6.93-6.98 (м,  $1\text{H}_{\text{аром}}$ ), 6.99-7.06 (м, 4H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 7.25-7.34 (м,  $2\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.37 (т,  $1\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J = 7.6$ ), 7.45 (д,  $1\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J = 7.6$ ), 7.63 (д,  $1\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J = 7.6$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$

(DMCO- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 67.3 (ArCH<sub>2</sub>O), 114.6 (2C<sub>аром</sub>H), 116.4 (CH=CH<sub>2</sub>), 120.7 (C<sub>аром</sub>H), 125.4 (C<sup>3</sup><sub>аром</sub>H), 127.7 (C<sup>6</sup><sub>аром</sub>H), 128.4 (C<sup>5</sup><sub>аром</sub>H), 129.4 (2C<sub>аром</sub>H), 129.4 (C<sup>4</sup><sub>аром</sub>H), 133.4 (C<sup>1</sup><sub>аром</sub>), 133.7 (CH=CH<sub>2</sub>), 136.5 (C<sup>2</sup><sub>аром</sub>), 158.2 (C<sub>аром</sub>). Найдено  $m/z$ : 211.12362 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O. Вычислено  $m/z$ : [M+H]<sup>+</sup>=211.11229.

#### о-(4-третбутилфеноксиметил)стирол (58г).

Выход 78 %, прозрачное светло-желтое масло. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 266 (15.4) [M]<sup>+</sup>, 150 (6.6), 135 (27.8), 118 (10.3), 117 (100.0), 116 (23.8), 115 (39.6), 91 (16.8). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 1.32 (с, 9H, Me), 5.08 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.34 (дд, 1H, CH=CH<sub>н</sub>,  $J = 10.8$ ,  $J = 1.6$ ), 5.71 (дд, 1H, CH=CH<sub>н</sub>,  $J = 17.2$ ,  $J = 1.6$ ), 6.95 (м, 2H<sub>аром</sub>), 7.01 (дд, 1H, CH=CH<sub>2</sub>,  $J = 10.8$ ,  $J = 17.2$ ), 7.27-7.38 (м, 4H<sub>аром</sub>), 7.44 (д, 1H<sub>аром</sub>,  $J = 7.2$ ), 7.58 (д, 1H<sub>аром</sub>,  $J = 7.2$ ). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 31.5 (3Me), 34.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 68.2 (ArCH<sub>2</sub>O), 114.2 (2C<sub>аром</sub>H), 116.6 (CH=CH<sub>2</sub>), 125.9 (C<sup>6</sup><sub>аром</sub>H), 126.2 (2C<sub>аром</sub>H), 127.9 (C<sup>5</sup><sub>аром</sub>H), 128.6 (C<sup>4</sup><sub>аром</sub>H), 129.2 (C<sup>3</sup><sub>аром</sub>H), 133.6 (C<sub>аром</sub>), 133.7 (CH=CH<sub>2</sub>), 137.1 (C<sup>1</sup><sub>аром</sub>), 143.8 (C<sup>2</sup><sub>аром</sub>), 156.5 (C<sub>аром</sub>). Найдено  $m/z$ : 267.12143 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O. Вычислено  $m/z$ : [M+H]<sup>+</sup>=267.12020.

#### Метил(2-винилбензил)сульфид (59а).

К 1.95 г (13.00 ммоль) изотиохромана [131] добавили 22.79 г (160.55 ммоль) йодметана. Через 24 ч образовавшийся осадок отфильтровали, промыли диэтиловым эфиром, сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и кипятили 1ч в 40 мл *t*-BuOH в присутствии 2.45 г (21.80 ммоль) *t*-BuOK. Смесь охладили, растворитель удалили в вакууме. К остатку добавили 150 мл воды и экстрагировали диэтиловым эфиром. Экстракт сушили над безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фильтровали, растворитель отогнали. Остаток очищали хроматографией на SiO<sub>2</sub> (система этилацетат–петролейный эфир, 1:5). Выход 70 %, прозрачное светло-коричневое масло. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 164 (43.7) [M]<sup>+</sup>, 149 (35.5), 134 (4.9), 118 (9.4), 117 (78.8), 116 (40.9), 115 (100.0), 91 (23.6), 89 (7.4), 65 (6.1), 63 (6.9). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 2.00 (с, 3H, Me), 3.70 (с, 2H, CH<sub>2</sub>); 5.31 (дд, 1H, CH=CH<sub>н</sub>,  $J = 12.0$ ,  $J = 1.2$ ), 5.64 (дд, 1H, CH=CH<sub>н</sub>,  $J = 20.0$ ,  $J = 1.2$ ), 7.02-7.10 (дд, 1H, CH=CH<sub>2</sub>,  $J = 12.0$ ,  $J = 20.0$ ), 7.10-7.30 (м, 3H<sub>аром</sub>), 7.47 (д,

$1H_{\text{аром}}$ ,  $J = 8.0$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 15.2 (Me), 35.9 ( $Ar\text{C}\underline{H}_2S$ ), 116.0 ( $\text{C}\underline{H}=\text{C}\underline{H}_2$ ), 126.3 ( $C^4_{\text{аром}}H$ ), 127.5 ( $C^6_{\text{аром}}H$ ), 127.6 ( $C^5_{\text{аром}}H$ ), 130.2 ( $C^3_{\text{аром}}H$ ), 134.3 ( $\text{C}\underline{H}=\text{C}\underline{H}_2$ ), 134.9 ( $C^1_{\text{аром}}$ ), 137.1 ( $C^2_{\text{аром}}$ ). Найдено  $m/z$ :  $[M+H]^+$  165.07484.  $C_{10}H_{12}S$ . Вычислено  $m/z$ :  $[M+H]^+$  = 165.07325.

### Бутил(2-винилбензил)сульфид (596).

К раствору 4.00 г (14.40 ммоль) дибромида **55** в 120 мл ТГФ добавили 1.61 г (14.40 ммоль) *t*-BuOK и перемешивали смесь при 35 °С 2.5 ч, при этом образовался *o*-винилбензилбромид, структура которого подтверждена идентичностью масс-спектра описанному ранее [132]. К реакционной массе добавили 2.21 г (24.50 ммоль) *n*-бутилмеркаптана и 3.38 г (24.50 ммоль)  $K_2CO_3$ . Смесь перемешивали 24 ч, вылили в 50 мл воды, добавили 100 мл насыщенного раствора NaCl. Органический слой отделили. Водную фазу экстрагировали этилацетатом. Объединенный экстракт сушили над безводным  $Na_2SO_4$ , фильтровали и упаривали в вакууме. Остаток очищали хроматографией на  $SiO_2$  (система этилацетат–петролейный эфир, 1:5). Выход 42 %, прозрачное светло-коричневое масло. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 206 (22.6)  $[M]^+$ , 151 (5.1), 149 (62.0), 135 (19.7), 134 (6.6), 118 (23.4), 117 (100.0), 116 (42.0), 115 (97.4), 91 (24.5), 89 (6.9), 65 (6.6), 39 (6.2). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\Gamma$ ): 0.97 (т, 3H, Me,  $J = 7.3$ ), 1.46 (м, 2H,  $S(\text{CH}_2)_2\text{C}\underline{H}_2\text{CH}_3$ ), 1.62 (м, 2H,  $S\text{CH}_2\text{C}\underline{H}_2\text{Et}$ ), 2.51 (т, 2H,  $S\text{C}\underline{H}_2\text{Pr}$ ,  $J = 7.3$ ), 3.80 (с, 2H,  $Ar\text{C}\underline{H}_2S$ ), 5.39 (дд, 1H,  $\text{C}\underline{H}=\text{C}\underline{H}H$ ,  $J = 11.0$ ,  $J = 1.2$ ), 5.73 (дд, 1H,  $\text{C}\underline{H}=\text{C}\underline{H}H$ ,  $J = 17.4$ ,  $J = 1.2$ ), 7.1-7.3 (м, 4H,  $H_{\text{аром}}$ ,  $\text{C}\underline{H}=\text{C}\underline{H}_2$ ), 7.56 (д,  $1H_{\text{аром}}$ ,  $J = 7.0$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 13.7 (Me), 22.1 ( $S(\text{CH}_2)_2\text{C}\underline{H}_2\text{CH}_3$ ), 31.5 ( $S\text{CH}_2\text{C}\underline{H}_2\text{Et}$ ), 31.6 ( $S\text{C}\underline{H}_2\text{Pr}$ ), 34.0 ( $Ar\text{C}\underline{H}_2S$ ), 116.0 ( $\text{C}\underline{H}=\text{C}\underline{H}_2$ ), 126.2 ( $C^4_{\text{аром}}H$ ), 127.4 ( $C^6_{\text{аром}}H$ ), 127.6 ( $C^5_{\text{аром}}H$ ), 130.1 ( $C^3_{\text{аром}}H$ ), 134.2 ( $\text{C}\underline{H}=\text{C}\underline{H}_2$ ), 135.5 ( $C^1_{\text{аром}}$ ), 136.9 ( $C^2_{\text{аром}}$ ). Найдено  $m/z$ : 207.11959  $[M+H]^+$ .  $C_{13}H_{18}S$ . Вычислено  $m/z$ :  $[M+H]^+$  = 207.12020.

### Метил-бис(2-винилбензил)амин (57з).

К 1.98 г (28.60 ммоль) метиламина гидрохлорида добавили 50 мл *i*-PrOH и раствор 1.67 г (24.90 ммоль) KOH в 50 мл, смесь перемешивали 1 ч, добавили 1.00 г (3.60 ммоль) соединения **56** и перемешивали 24 ч при комнатной

температуре и 24 ч при 50 °С. Затем растворитель отогнали, остаток хроматографировали на SiO<sub>2</sub> (система хлористый метилен–петролейный эфир, 1:15). Выход 57 %, прозрачное светло-желтое масло. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 263 (5.3) [M]<sup>+</sup>, 262 (14.7), 248 (13.9), 220 (7.7), 160 (7.3), 159 (6.6), 158 (53.5), 148 (7.7), 147 (8.8), 146 (59.3), 145 (19.0), 144 (65.2), 132 (11.7), 131 (21.2), 130 (11.0), 119 (13.2), 118 (25.6), 117 (100.0), 116 (35.9), 115 (83.5), 105 (7.0), 103 (5.5), 91 (33.3), 89 (5.3), 77 (7.0), 65 (6.2), 42 (7.3), 39 (5.1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J/Гц): 2.13 (с, 3H, Me), 3.53 (с, 4H, ArCH<sub>2</sub>N), 5.19 (дд, 2H, CH=C $\underline{H}$ H,  $J = 11.0$ ,  $J = 1.4$ ), 5.60 (дд, 2H, CH=C $\underline{H}$ H,  $J = 17.5$ ,  $J = 1.4$ ), 7.03-7.13 (дд, 2H, C $\underline{H}$ =CHH,  $J = 11.0$ ,  $J = 17.5$ ), 7.51 (м, 2H<sub>аром</sub>), 7.16-7.28 (м, 6H<sub>аром</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 42.1 (Me), 60.2 (2ArC $\underline{H}$ <sub>2</sub>N), 114.8 (2CH=C $\underline{H}$ <sub>2</sub>), 125.5 (2C<sup>6</sup><sub>аром</sub>H), 127.4 (2C<sup>5</sup><sub>аром</sub>H), 127.5 (2C<sup>4</sup><sub>аром</sub>H), 130.8 (2C<sup>2</sup><sub>аром</sub>), 134.9 (2C<sup>3</sup><sub>аром</sub>H), 136.1 (2C $\underline{H}$ =CH<sub>2</sub>), 137.8 (2C<sup>1</sup><sub>аром</sub>). Найдено  $m/z$ : 264.17148 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>N. Вычислено  $m/z$ : [M+H]<sup>+</sup>=264.17522.

### **Взаимодействие комплексов Граббса с орто-винилбензилзамещенными эфирами**

К раствору 0.50 ммоль комплекса **1в** в 20 мл толуола добавляли 1.50 ммоль соответствующего орто-винилбензилзамещенного эфира **58а-58г**. Реакционную массу перемешивали при 80 °С. Через 30 мин проводили анализ методом тонкослойной хроматографии (элюент – этилацетат:циклогексан в соотношении 1:5). Образование нового комплекса не наблюдалось, на старте пластины были зафиксированы продукты разрушения исходного комплекса (коричневое пятно).

### **Общая методика получения комплексов (61а-61г)**

В 15 мл сухого толуола растворили 0.50 г (0.62 ммоль) комплекса **1в**, добавили 1.20 ммоль соответствующего орто-замещенного стирола и перемешивали реакционную массу в течение 3 ч при 85 °С, после чего смесь охладил, растворитель удалил в вакууме. Осадок суспендировали в 20 мл гексана, фильтровали, промывали на фильтре 20 мл гексана, затем метанолом (3x20 мл). Порошок зеленого цвета сушили в вакууме при 45 °С.

При проведении синтеза в аналогичных условиях в присутствии 0.50 ммоль хлорида меди (I) реакционную массу после охлаждения пропустили через слой силикагеля, удалили растворитель в вакууме, остаток суспендировали в 20 мл гептана, осадок темно-зеленого цвета фильтровали и сушили в вакууме при 45 °С.

**(Трициклогексилфосфин)дихлоро[2-(N,N-диметиламинометил)фенилметиле]н]рутений (61a).**

Получили 0.30 г продукта (81.80 %). При проведении синтеза в присутствии хлорида меди (I) получили 0.21 г комплекса (57.80 %). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1.15-1.25 (м, 9H,  $\text{PCu}_3$ ), 1.58 (с, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{N}$ ), 1.62-1.80 (м, 15H,  $\text{PCu}_3$ ), 1.98-2.05 (м, 6H,  $\text{PCu}_3$ ), 2.1-2.5 (м, 9H, Me,  $\text{PCu}_3$ ), 7.10 (д, 1H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J = 7.6$ ), 7.31 (т, 1 H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J = 7.6$ ), 7.55 (м, 2H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ), 19.18 (д, 1H,  $\text{RuCH}$ ,  $J = 9.2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 26.4, 27.9-28.0 (д), 30.2, 34.8-35.0 (д), 48.4 (ушс), 66.2, 126.4, 128.6, 129.3, 131.4, 133.8, 147.6. Найдено:  $m/z$  599.17920.  $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{NCl}_2\text{PRu}$ . Вычислено:  $M=599.18208$ . Найдено:  $m/z$  564.21265.  $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{NCl}_2\text{PRu-Cl}$ . Вычислено:  $M=564.21469$ . Найдено:  $m/z$  528.24139.  $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{NCl}_2\text{PRu-2Cl}$ . Вычислено:  $M=528.24193$ . УФ-спектр (толуол),  $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$  ( $\epsilon$ ): 348 (4711).

**(Трициклогексилфосфин)дихлоро[2-(N-пиперидилметил)фенилметиле]н]рутений (61b).**

Получили 0.23 г продукта (56.80 %). При проведении синтеза в присутствии хлорида меди (I) получили 0.19 г комплекса (76.80 %). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1.15-0.40 (м, 14 H), 1.65-1.90 (м, 18 H), 1.96-2.10 (м, 6 H), 2.20-2.35 (м, 5H), 2.9-3.3 (с, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{N}$ ), 7.1-7.22 (м, 1H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.3-7.4 (т, 1H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J = 7.2$ ), 7.55-7.61 (м, 2H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ), 19.21 (д, 1H,  $\text{Ru=CH}$ ,  $J = 9.6$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ : 26.4, 27.9-28.0 (д), 30.3, 34.9-35.1 (д), 125.3, 126.2, 128.2, 128.6, 129.0, 129.3, 131.8, 133.9. Найдено:  $m/z$  598.23733.  $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{NPRu-Cl}$ . Вычислено:  $M=598.24400$ . Найдено:  $m/z$  563.22984.  $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{NPRu-2Cl}$ . Вычислено:  $M=563.27514$ . Найдено:  $m/z$  751.28622.  $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{NPRu-}$

$2\text{Cl} + \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ . Вычислено:  $M=751.30991$ . УФ-спектр (толуол),  $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$  ( $\epsilon$ ): 348 (20257).

**(Трициклогексилфосфин)дихлоро[2-(N-морфолинометил)фенилметилен]рутений (61в).**

Получили 0.11 г продукта (26.30 %). При проведении синтеза в присутствии хлорида меди (I) получили 0.23 г комплекса (56.30 %). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1.10-1.40 (м, 12H,  $\text{PCy}_3$ ), 1.60-1.90 (м, 12H,  $\text{PCy}_3$ ), 1.95-2.10 (м, 6H,  $\text{PCy}_3$ ), 2.20-2.40 (м, 3H,  $\text{PCy}_3$ ), 3.50-3.70 (м, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O}$ ), 3.85-4.05 (м, 2H,  $\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O}$ ), 4.74 (с, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{N}$ ), 7.10-7.20 (м, 1H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J = 7.2$ ), 7.30-7.40 (т, 1H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J = 7.2$ ), 7.55-7.60 (м, 2H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ), 19.20 (д, 1H,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ,  $J = 9.2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ : 26.3, 27.8-27.9 (д), 30.2, 34.9-35.1 (д), 55.2, 60.4, 125.5, 128.6, 129.7, 131.9, 132.6, 147.9. Найдено:  $m/z$  600.21976.  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{NOPRu-Cl}$ . Вычислено:  $M=600.22326$ . Найдено:  $m/z$  565.20829.  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{NOPRu-2Cl}$ . Вычислено:  $M=565.25441$ . УФ-спектр (толуол),  $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$  ( $\epsilon$ ): 348 (15828).

**(Трициклогексилфосфин)дихлоро[2-(N-метил-N-фениламинометил)фенилметилен]рутений (61г).**

Получили 7.00 мг продукта (1.70 %). При проведении синтеза в присутствии хлорида меди (I) получили 0.39 г комплекса (94.20 %). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1.10-1.30 (м, 12H,  $\text{PCy}_3$ ), 1.55-1.80 (м, 12H,  $\text{PCy}_3$ ), 1.85-2.00 (м, 6H,  $\text{PCy}_3$ ), 2.18-2.30 (м, 3H,  $\text{PCy}_3$ ), 2.56 (с, 3H,  $\text{NMe}$ ), 3.70-3.80 (дд, 1H,  $\text{ArCH}_2\text{N}$ ,  $J = 12$ ,  $J = 4$ ), 5.70-5.80 (д, 1H,  $\text{ArCH}_2\text{N}$ ,  $J = 12$ ), 7.18 (м, 1H,  $\text{Ar}$ ), 7.29 (д, 1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $J = 8$ ), 7.40 (м, 3H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 7.64 (м, 2H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 7.73 (м, 2H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $J = 8$ ), 19.39 (1H, д,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ,  $J = 8$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 26.4, 26.5, 27.7-27.9 (т), 29.9-30.1 (д), 34.2-34.4 (д), 48.6, 61.8, 120.6, 125.3, 125.8, 128.2, 128.6, 128.9, 129.0, 130.0, 132.5, 133.0, 137.8, 148.4, 151.2. Найдено:  $m/z$  626.21965.  $\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{NPRu-Cl}$ . Вычислено:  $M=626.22509$ . Найдено:  $m/z$  591.25643.  $\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{NPRu-2Cl}$ . Вычислено:  $M=591.25624$ . Найдено:  $m/z$  744.27502.  $\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{NPRu-2Cl} + \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4$ . Вычислено:  $M=744.26664$ . УФ-спектр (толуол),  $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$  ( $\epsilon$ ): 356 (10312).

### Общая методика получения комплексов **3г** и **3е**

К раствору *трет*-бутоксиды калия 6.72 г (59.93 ммоль) в 0.3 л ТГФ добавляли 17.96 г (52.44 ммоль) 1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-4,5-дигидроимидазолий хлорида (**68а**) или 16.50 г (52.44 ммоль) 1,3-бис-(2,6-диметилфенил)-4,5-дигидроимидазолий хлорида (**68б**). Реакционную массу перемешивали 15 мин при 25 °С, затем фильтровали. Полученный фильтрат в виде раствора добавляли к раствору 30.00 г (37.46 ммоль) комплекса **1в** в 0.90 л толуола. Реакционную массу перемешивали при 80 °С в течение 1.5 ч, охлаждали до 25 °С, фильтровали, растворитель удаляли в вакууме. Осадок красно-коричневого цвета суспендировали в 0.50 л гексана, фильтровали, промывали на фильтре гексаном, затем метанолом и сушили в вакууме при 45 °С.

**[1,3-Бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден](трициклогексилфосфин)изопентилиденрутенийдихлорид (3г).**

Выход 23.36 г (85.4 %). Спектральные данные соответствуют ранее полученным [26].

**[1,3-Бис-(2,6-диметилфенил)-2-имидазолидинилиден](трициклогексилфосфин)изопентилиденрутенийдихлорид (3е).**

Выход 24.92 г (83.3 %). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 0.9 (м, 4H,  $\text{PCu}_3$ ); 1.06 (с, 6H, Me); 1.09 (м, 10H,  $\text{PCu}_3$ ); 1.4-1.5 (м, 6H,  $\text{PCu}_3$ ); 1.53-1.62 (м, 10H,  $\text{PCu}_3$ ); 2.1 (м, 3H,  $\text{PCu}_3$ ,  $J = 11$ ); 2.45 (с, 6H, Me); 2.65 (с, 6H, Me); 3.92 (м, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 6.92-7.05 (м, 3H, Ar); 7.11-7.22 (м, 3H, Ar); 7.35 (1 H, д,  $\text{Ru}=\text{CHCH}$ ,  $J = 12$ ); 18.56 (д, 1H,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ,  $J = 12$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 18.9, 20.0, 20.5, 26.4, 27.5, 27.7, 27.8, 28.8, 31.3, 31.5, 51.4, 51.6, 128.0, 128.7, 129.0, 129.2, 131.0, 137.0, 138.0, 139.4, 139.6, 145.7, 219.2 (д,  $J(\text{C}, \text{P}) = 92$ ,  $\text{Ru}-\underline{\text{C}}(\text{N})_2$ ); 304.8 (м,  $\text{Ru}=\underline{\text{C}}\text{H}$ ). Найдено:  $m/z$  798.31640.  $\text{C}_{42}\text{H}_{63}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PRu}$ . Вычислено:  $M = 798.32352$ . Найдено:  $m/z$  757.43052.  $\text{C}_{42}\text{H}_{63}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PRu} - \text{Cl}$ . Вычислено:  $M =$

757.34933. Найдено:  $m/z$  723.28603.  $C_{42}H_{63}Cl_2N_2PRu - 2 Cl$ . Вычислено:  $M = 723.38380$ .

### Общая методика получения комплексов **54a**, **54б**, **69a**, **69б**

В 0.02 л ТГФ растворяли 0.45 г (4.00 ммоль) *трет*-бутоксида калия, добавляли 3.50 ммоль соответствующей соли **68a** и **68б**, перемешивали 15 мин при 25 °С, после чего реакционную массу фильтровали и добавляли к раствору 2.00 г (2.50 ммоль) комплекса **1в** в 0.06 л толуола. Реакционную массу перемешивали при 80 °С в течение 1.5 ч, затем добавляли 5.00 ммоль 2-(*N,N*-диметиламинометил)стирола либо 2-(*N,N*-диэтиламинометил)стирола и реакционную массу перемешивали 2.5 ч при 75 °С, после чего смесь охлаждали и выделяли образованный комплекс в соответствии с приведенными методиками.

#### **[1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлоро(2-*N,N*-диметиламинометилбензилиден)рутений (54a).**

Растворитель удаляли в вакууме. Осадок зеленого цвета суспендировали в 0.02 л гептана, фильтровали, промывали гептаном и сушили в вакууме при 45 °С. Выход 1.12 г (71.3 %). Спектральные данные (ЯМР-спектры) соответствуют ранее полученным [36]. УФ-спектр (толуол),  $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon$ ): 359 (16318).

#### **[1,3-бис-(2,6-диметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлоро(2-*N,N*-диметиламинометилбензилиден)рутений (54б).**

Растворитель удаляли в вакууме. Осадок зеленого цвета суспендировали в 0.02 л гептана, фильтровали, промывали гептаном и сушили в вакууме при 45 °С. Выход 1.11 г (74.4 %). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/Гц$ ): 1.86 (с, 6H, 2Me); 2.54 (с, 12H, 4Me); 4.12 (м, 6H,  $NCH_2CH_2N$ ,  $NCH_2Ar$ ); 6.67 (д, 1H, Ar,  $J = 7.6$ ); 6.93 (д, 1H, Ar,  $J = 7.6$ ); 7.10 (т, 1H, Ar,  $J = 7.6$ ); 7.18 – 7.26 (м, 4H, Ar); 7.28 – 7.35 (м, 2H, Ar); 7.43 (т, 1H, Ar,  $J = 7.6$ ); 18.65 (с, 1H,  $Ru=CH$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ): 19.7, 47.7, 51.4, 65.7, 127.2, 128.5, 128.6, 128.7, 130.6, 133.5, 148.1, 212.1 ( $Ru-C(N)_2$ ), 314.2 (д,  $J(C, Ru) = 49.3$ ,  $Ru=CH$ ). Найдено:  $m/z$  599.12834.  $C_{29}H_{35}Cl_2N_3Ru$ . Вычислено:  $M = 599.14493$ . Найдено:  $m/z$  563.31894.

$C_{29}H_{35}Cl_2N_3Ru - Cl$ . Вычислено:  $M = 563.17091$ . Найдено:  $m/z$  523.28404.  
 $C_{29}H_{35}Cl_2N_3Ru - 2 Cl$ . Вычислено:  $M = 523.18960$ . УФ-спектр (толуол),  $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon$ ): 359 (17735).

**[1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлоро(2-N,N-диэтиламинометилбензилиден)рутений (69a).**

Реакционную массу пропускали через слой силикагеля (толщина слоя 1 см, элюент – смесь дихлорметана с толуолом в соотношении 2:1). После удаления растворителя в вакууме осадок зеленого цвета суспендировали в 0.02 л гептана, фильтровали, промывали гептаном и сушили в вакууме при 45 °С. Выход 0.73 г (44.8 %). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/Гц$ ): 0.43 (т, 6H,  $NCH_2CH_3$ ,  $J = 7$ ); 1.96 (м, 2H,  $NCH_2CH_3$ ); 2.30 (с, 3H, Me); 2.32 (с, 6H, Me); 2.40 (с, 3H, Me); 2.63 (с, 6H, Me); 2.91 (м, 2H,  $NCH_2CH_3$ ); 4.00 (с, 2H,  $NCH_2CH_2N$ ); 4.04 (с, 2H,  $NCH_2CH_2N$ ); 4.21 (с, 2H,  $NCH_2Ar$ ); 6.53 (д, 1H, Ar,  $J = 7.5$ ); 6.92 (д, 1H, Ar,  $J = 7.5$ ); 6.99 (с, 4H, Ar); 7.07 (м, 1H, Ar); 7.42 (м, 1H, Ar); 18.68 (с, 1H,  $Ru=CH$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ): 8.2, 18.3, 20.6, 21.0, 46.3, 50.7, 52.1, 58.6, 126.9, 128.3, 128.5, 129.3, 129.5, 130.5, 133.1, 134.9, 137.6, 137.8, 138.1, 138.8, 140.0, 148.4, 212.4 ( $Ru-C(N)_2$ ), 314.4 (д,  $J(C, Ru) = 49.2$ ,  $Ru=CH$ ). Найдено:  $m/z$  618.21877.  $C_{33}H_{43}Cl_2N_3Ru - Cl$ . Вычислено:  $M = 618.25435$ . Найдено:  $m/z$  582.24209.  $C_{33}H_{43}Cl_2N_3Ru - 2 Cl$ . Вычислено:  $M = 582.25194$ . Найдено:  $m/z$  736.26753.  $C_{33}H_{43}Cl_2N_3Ru - 2 Cl + C_7H_5O_4$ . Вычислено:  $M = 736.26995$ . УФ-спектр (толуол),  $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon$ ): 363 (15528).

**[1,3-бис-(2,6-диметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлоро(2-N,N-диэтиламинометилбензилиден)рутений (69b).**

Реакционную массу пропускали через слой силикагеля (толщина слоя 1 см, элюент – смесь дихлорметана с толуолом в соотношении 2:1). После удаления растворителя в вакууме осадок зеленого цвета суспендировали в 0.02 л гептана, фильтровали, промывали гептаном и сушили в вакууме при 45 °С. Выход 0.77 г (49.5 %). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/Гц$ ): 0.46 (т, 6H,  $NCH_2CH_3$ ,  $J = 7$ ); 1.99 (м, 2H,  $NCH_2CH_3$ ,  $J = 7$ ); 2.40 (с, 6H, Me); 2.70 (с, 6H, Me); 2.92 (м, 2H,  $NCH_2CH_3$ ,  $J = 7$ ); 4.08 (м, 4H,  $NCH_2CH_2N$ ); 4.20 (с, 2H,  $NCH_2Ar$ );

6.55 (д, 1H, Ar,  $J = 7.4$ ); 6.95 (д, 1H, Ar,  $J = 7.4$ ); 7.09 (м, 1H, Ar); 7.19 (м, 4H, Ar); 7.30-7.37 (с, 2H, Ar); 7.44 (м, 1H, Ar); 18.63 (с, 1H, Ru=CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 8.5, 18.6, 20.8, 46.3, 50.8, 52.2, 58.7, 127.0, 128.5, 129.0, 130.5, 133.2, 138.2, 140.3, 148.4, 212.8 (Ru-C(N) $_2$ ), 314.7 (д,  $J(\text{C}, \text{Ru}) = 49.3$ , Ru=CH). Найдено:  $m/z$  625.15831.  $\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Ru}$ . Вычислено:  $M = 625.16457$ . Найдено:  $m/z$  590.18787.  $\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Ru} - \text{Cl}$ . Вычислено:  $M = 590.19239$ . Найдено:  $m/z$  554.21088.  $\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Ru} - 2 \text{Cl}$ . Вычислено:  $M = 554.22059$ . УФ-спектр (толуол),  $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$  ( $\epsilon$ ): 363 (16932).

**[1,3-бис-(2,6-диметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлоро(2-(N-пиперидилметил)бензилиден)рутений (70б).**

В 0.06 л толуола растворяли 1.00 г (1.25 ммоль) комплекса **3e**, добавляли 0.63 г (3.13 ммоль) 2-(пипериди-1-илметил)стирола и перемешивали реакционную массу 3 ч при 75 °С, после чего смесь охлаждали. Выпавший осадок зеленого цвета фильтровали, промывали 0.01 л гептана и сушили в вакууме при 45 °С. Выход 0.42 г (52.7 %). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1.00 (м, 2H, N(CH $_2$ CH $_2$ ) $_2$ CH $_2$ ); 1.10-1.30 (м, 1H, N(CH $_2$ CH $_2$ ) $_2$ CH $_2$ ); 1.45 (м, 1H, N(CH $_2$ CH $_2$ ) $_2$ CH $_2$ ); 1.55 (м, 2H, N(CH $_2$ CH $_2$ ) $_2$ CH $_2$ ); 2.20-2.80 (м, 16H, N(CH $_2$ CH $_2$ ) $_2$ CH $_2$ , Me); 4.10 (с, 4H, NCH $_2$ CH $_2$ N); 4.48 (с, 2H, NCH $_2$ Ar); 6.63 (д, 1H, Ar,  $J = 7.4$ ); 6.98 (д, 1H, Ar,  $J = 7.4$ ); 7.08 (м, 1H, Ar); 7.20 (м, 4H, Ar); 7.28 (м, 2H, Ar); 7.41 (м, 1H, Ar); 18.49 (с, 1H, Ru=CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 19.4, 23.3, 50.6, 54.5, 126.4, 128.5, 128.6, 128.8, 131.0, 133.5, 148.6, 213.8(Ru-C(N) $_2$ ), 315.4 (д,  $J(\text{C}, \text{Ru}) = 48.6$ , Ru=CH). Найдено:  $m/z$  637.33392.  $\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Ru}$ . Вычислено:  $M = 637.16461$ . Найдено:  $m/z$  602.18616.  $\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Ru} - \text{Cl}$ . Вычислено:  $M = 602.19243$ . Найдено:  $m/z$  563.22113.  $\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Ru} - 2 \text{Cl}$ . Вычислено:  $M = 563.31565$ . УФ-спектр (толуол),  $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$  ( $\epsilon$ ): 361 (16024).

**Общая методика получения комплексов 70а, 71а, 71б.**

К раствору 1.20 ммоль комплекса **3г** или **3e** в 0.06 л толуола добавляли 6.03 г (3.00 ммоль) *N*-(2-винилбензил)пиперидина либо 6.09 г (3.00 ммоль) 2-(морфолинометил)стирола и перемешивали реакционную массу 3.5 ч при 80 °С, после чего смесь охлаждали и пропускали через слой силикагеля (толщина слоя

1 см). Растворитель вакуумировали; осадок зеленого цвета суспендировали в 0.02 л гептана, фильтровали, промывали гептаном и сушили в вакууме при 45 °С.

**[1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлоро(2-(N-пиперидилметил)бензилиден)рутений (70a).**

Элюент - смесь этилацетата с толуолом в соотношении 1:9. Выход 0.29 г (36.9 %). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1.00 (м, 2H,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ); 1.20 (м, 1H,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ); 1.55 (м, 1H,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ); 1.45 (м, 2H,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ); 2.20-2.70 (м, 22H,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ , Me (Ar)); 4.06 (с, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 4.48 (с, 2H,  $\text{NCH}_2\text{Ar}$ ); 6.62 (д, 1H, Ar,  $J = 7.5$ ); 6.97 (д, 1H, Ar,  $J = 7.5$ ); 7.00 (с, 4H, Ar); 7.08 (м, 1H, Ar); 7.40 (м, 1H, Ar); 18.67 (с, 1H,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 19.4, 21.0, 23.2, 50.7, 54.7, 126.0, 128.3, 128.5, 129.3, 130.9, 133.3, 138.3, 148.8, 213.6( $\text{Ru}-\underline{\text{C}}(\text{N})_2$ ), 315.8 (д,  $J(\text{C}, \text{Ru}) = 48.9$ ,  $\text{Ru}=\underline{\text{C}}\text{H}$ ). Найдено:  $m/z$  630.20336.  $\text{C}_{34}\text{H}_{43}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Ru} - \text{Cl}$ . Вычислено:  $M = 630.22381$ . Найдено:  $m/z$  594.22632.  $\text{C}_{34}\text{H}_{43}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Ru} - 2 \text{Cl}$ . Вычислено:  $M = 594.25196$ . Найдено:  $m/z$  783.26222.  $\text{C}_{34}\text{H}_{43}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Ru} - 2 \text{Cl} + \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ . Вычислено:  $M = 783.29478$ . УФ-спектр (толуол),  $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$  ( $\epsilon$ ): 361 (14856).

**[1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлоро(2-морфолинометилбензилиден)рутений (71a).**

Элюент - смесь этилацетата с толуолом в соотношении 1:8. Выход 0.23 г (28.0 %). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 2.05 (м, 2H,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ); 2.30-2.65 (м, 18H, Me); 3.05 (м, 2H,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ); 3.20 (м, 2H,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ); 3.50 (м, 2H,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ); 4.07 (с, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 4.11 (с, 2H,  $\text{NCH}_2\text{Ar}$ ); 6.55 (д, 1H, Ar,  $J = 7.4$ ); 6.95 (д, 1H, Ar,  $J = 7.4$ ); 7.02 (с, 4H, Ar); 7.12 (м, 1H, Ar); 7.38 (м, 1H, Ar); 18.87 (с, 1H,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 21.0, 53.0, 60.6, 62.7, 122.8, 128.2, 129.0, 129.4, 130.8, 131.4, 150.9, 150.9, 211.1( $\text{Ru}-\underline{\text{C}}(\text{N})_2$ ), 314.8 (д,  $J(\text{C}, \text{Ru}) = 48.1$ ,  $\text{Ru}=\underline{\text{C}}\text{H}$ ). Найдено:  $m/z$  661.19091.  $\text{C}_{33}\text{H}_{41}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{ORu}$ . Вычислено:  $M = 661.17025$ . Найдено:  $m/z$  632.18211.  $\text{C}_{33}\text{H}_{41}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{ORu} - \text{Cl}$ . Вычислено:  $M = 632.20303$ . Найдено:  $m/z$  596.20645.  $\text{C}_{33}\text{H}_{41}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{ORu} - 2 \text{Cl}$ . Вычислено:  $M =$

596.23120. Найдено:  $m/z$  785.24673.  $C_{33}H_{41}Cl_2N_3ORu - 2 Cl + C_{10}H_7O_3N$ .  
Вычислено:  $M = 785.27403$ . УФ-спектр (толуол),  $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon$ ): 362 (10793).

**[1,3-бис-(2,6-диметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлоро(2-морфолинометилбензилиден)рутений (71б).**

Элюент - смесь дихлорметана с толуолом в соотношении 2:1. Выход 0.35 г (46.2 %). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/Гц$ ): 2.10 (м, 2H,  $N(CH_2CH_2)_2O$ ); 2.61 (с, 12H, Me); 3.10 (м, 2H,  $N(CH_2CH_2)_2O$ ); 3.27 (м, 2H,  $N(CH_2CH_2)_2O$ ); 3.59 (м, 2H,  $N(CH_2CH_2)_2O$ ); 4.18 (с, 6H,  $NCH_2CH_2N$ ,  $NCH_2Ar$ ); 6.61 (д, 1H, Ar,  $J = 7.4$ ); 7.01 (д, 1H, Ar,  $J = 7.4$ ); 7.20 (м, 1H, Ar); 7.29 (м, 4H, Ar); 7.37 (м, 2H, Ar); 7.44 (м, 1H, Ar); 18.84 (с, 1H,  $Ru=CH$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ): 53.0, 60.6, 62.7, 123.1, 128.2, 128.8, 129.0, 129.1, 130.9, 131.3, 150.8, 211.7( $Ru-C(N)_2$ ), 314.5 (д,  $J(C, Ru) = 48.7$ ,  $Ru=CH$ ). Найдено:  $m/z$  639.13490.  $C_{31}H_{37}Cl_2N_3ORu$ . Вычислено:  $M = 639.14383$ . Найдено:  $m/z$  604.16246.  $C_{31}H_{37}Cl_2N_3ORu - Cl$ . Вычислено:  $M = 604.17165$ . Найдено:  $m/z$  568.18949.  $C_{31}H_{37}Cl_2N_3ORu - 2 Cl$ . Вычислено:  $M = 568.19985$ . УФ-спектр (толуол),  $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon$ ): 362 (7811).

**[1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден](N,N-дипиридил)изопентилиденрутенийдихлорид (75).**

Смесь 7.00 г комплекса **3г** с 0.02 л пиридина перемешивали 30 мин, после чего наслоили 0.03 л охлажденного пентана и оставили при 0 °С для кристаллизации. Через сутки осадок зеленого цвета отфильтровали, промыли 0.20 л охлажденного пентана и сушили в вакууме при 45 °С. Выход 5.92 г (99.0 %). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/Гц$ ): 1.10 (с, 3H, Me); 1.11 (с, 3H, Me); 2.29 (с, 3H, Me); 2.34 (с, 3H, Me); 2.38 (с, 6H, Me); 2.63 (с, 6H, Me); 4.00 (м, 2H,  $NCH_2CH_2N$ ); 4.17 (м, 2H,  $NCH_2CH_2N$ ); 6.84 (с, 2H, Ar); 6.98 (с, 2H, Ar); 7.00 – 7.35 (м, 4H,  $C_5H_5N$ ); 7.45 – 7.70 (м, 2H,  $C_5H_5N$ ); 7.78 (д, 1H,  $Ru=CH-CH$ ,  $J = 11$ ); 8.50 – 8.80 (м, 4H,  $C_5H_5N$ ); 19.24 (д, 1H,  $Ru=CH$ ,  $J = 11$ ).

**[1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлоро(о-N-метил-N-фениламинометилбензилиден)рутений (72а).**

В 0.02 л толуола растворяли 0.50 г (0.71 ммоль) комплекса **75**, добавляли 0.40 г (1.77 ммоль) 2-(N-метил-N-фениламинометил)стирола и перемешивали

2 ч при 40 °С. Затем смесь охлаждали, растворитель удаляли в вакууме, осадок зеленого цвета суспендировали в 0.02 л гексана, фильтровали, промывали гексаном, метанолом и сушили в вакууме при 45 °С. Выход 0.18 г (37.9 %). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1.95 (с, 3H, Me); 2.05 (с, 3H, Me); 2.18 (с, 3H,  $\text{NCH}_3$ ); 2.35 (с, 3H, Me); 2.40 (с, 3H, Me); 2.70 (с, 3H, Me); 2.83 (с, 3H, Me); 3.45 (д, 1H,  $\text{NCH}_2\text{Ar}$ ,  $J = 12.8$ ); 3.86-4.05 (м, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 6.11 (д, 1H,  $\text{NCH}_2\text{Ar}$ ,  $J = 12.8$ ); 6.66 (д, 1H, Ar,  $J = 7$ ); 6.68 (с, 1H, Ar); 6.86 (с, 1H, Ar); 7.00-7.20 (м, 9H, Ar); 7.49 (м, 1H, Ar); 18.82 (с, 1H,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 18.0, 18.8, 19.7, 20.5, 21.2, 48.9, 51.1, 52.1, 61.5, 119.9, 123.9, 127.0, 128.8, 129.2, 129.3, 129.8, 131.3, 132.9, 135.2, 138.8, 139.1, 148.1, 150.8, 211.2 ( $\text{Ru}-\text{C}(\text{N})_2$ ), 316.2 (д,  $J(\text{C}, \text{Ru}) = 46.7$ ,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ). Найдено:  $m/z$  652.18866.  $\text{C}_{36}\text{H}_{41}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Ru}-\text{Cl}$ . Вычислено:  $M = 652.20823$ . Найдено:  $m/z$  616.20941.  $\text{C}_{36}\text{H}_{41}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Ru} - 2 \text{Cl}$ . Вычислено:  $M = 616.23636$ . Найдено:  $m/z$  805.24630.  $\text{C}_{36}\text{H}_{41}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Ru} - 2 \text{Cl} + \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ . Вычислено:  $M = 805.27918$ . УФ-спектр (толуол),  $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$  ( $\epsilon$ ): 367 (15827).

**[1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлоро(2-N,N-диэтаноламинометилбензилиден) рутений (73a).**

В 0.02 л толуола растворяли 0.5 г (0.71 ммоль) комплекса **75**, добавляли 0.39 г (1.77 ммоль) 2-(N,N-бис(2-гидроксиэтил)аминометил)стирола и перемешивали 2 ч при 40 °С. Затем смесь охлаждали, пропускали через слой силикагеля (толщина слоя 1 см, элюент - смесь метанола с хлористым метиленом в соотношении 1:50). После удаления растворителя в вакууме осадок зеленого цвета суспендировали в 0.02 л пентана, фильтровали, промывали диэтиловым эфиром, пентаном и сушили в вакууме при 45 °С. Выход 65.6 мг (13.5 %). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1.55-1.70 (ушс, 2H,  $\text{OH}$ ); 1.68 (д, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $J = 10.2$ ); 1.95 (д, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $J = 10.2$ ); 2.25 (м, 1H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ); 2.36 (с, 6H, Me); 2.43 (с, 6H, Me); 2.47 (с, 6H, Me); 2.85 (д, 1H,  $\text{NCH}_2\text{Ar}$ ,  $J = 19.8$ ); 2.95 (м, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ); 4.01 (с, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 4.33 (д, 1H,  $\text{NCH}_2\text{Ar}$ ,  $J = 19.8$ ); 6.50 (д, 1H, Ar,  $J = 7.5$ ); 6.83 (д, 1H, Ar,  $J = 7.5$ ); 7.02 (с, 4H, Ar); 7.07 (м, 1H, Ar); 7.24 (м, 1H, Ar); 17.75 (с, 1H,

Ru=CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 18.7, 19.0, 21.2, 51.5, 55.7, 57.7, 61.1, 62.1, 123.3, 123.9, 125.4, 125.6, 129.1, 137.1, 138.3, 139.1, 147.2, 214.3(Ru-C(N)<sub>2</sub>), 316.8 (д,  $J(\text{C}, \text{Ru}) = 45.8$ , Ru=CH). Найдено:  $m/z$  648.17638.  $\text{C}_{33}\text{H}_{43}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Ru} - \text{Cl}$ . Вычислено:  $M = 648.21130$ . Найдено:  $m/z$  612.20428.  $\text{C}_{33}\text{H}_{43}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Ru} - 2 \text{Cl}$ . Вычислено:  $M = 612.24163$ . Найдено:  $m/z$  801.28430.  $\text{C}_{33}\text{H}_{43}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Ru} - 2 \text{Cl} + \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ . Вычислено:  $M = 801.28430$ . УФ-спектр (толуол),  $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$  ( $\epsilon$ ): 362 (25142).

**N<sup>1</sup>,N<sup>6</sup>-диметил-N<sup>1</sup>,N<sup>6</sup>-бис[дихлоро[1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилен](2-метилбензилиден)рутений]гексан-1,6-диамин (76)**

В 10 мл толуола растворяли 0.38 г (0.52 ммоль) комплекса **75**, добавляли 0.10 г (0.26 ммоль) N<sup>1</sup>,N<sup>6</sup>-диметил-N<sup>1</sup>,N<sup>6</sup>-бис(2-винилбензил)гексан-1,6-диамина. Реакционную массу перемешивали 5.5 ч при 25 °С, фильтровали. Осадок ярко-зеленого цвета промывали 20 мл пентана и сушили на воздухе. Выход 174.0 мг (50.1 %). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1.00-1.10 (м, 4H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N), 1.35-1.55 (м, 4H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N), 1.71 (с, 6H, NMe), 1.85-1.95 (м, 4H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N), 2.03 (с, 6H, Me), 2.36 (с, 6H, Me), 2.42 (с, 6H, Me), 2.48 (с, 6H, Me), 2.64 (с, 6H, Me), 2.82 (с, 6H, Me), 3.03 (д, 2H, NCH<sub>2</sub>Ar,  $J = 12$ ), 4.05 (с, 8H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 5.30 (д, 2H, NCH<sub>2</sub>Ar,  $J = 12$ ), 6.57 (д, 2H, Ar,  $J = 8$ ), 6.9-7.2 (м, 12H, Ar), 7.45 (т, 2H, Ar,  $J = 8$ ), 18.66 (с, 2H, Ru=CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 18.1, 18.9, 20.7, 21.5, 25.2, 26.8, 45.1, 51.1, 52.2, 61.5, 65.4, 96.3, 126.9, 128.5, 129.5, 130.7, 133.3, 137.8, 148.0, 213.2 (Ru-C(N)<sub>2</sub>), 315.6 (д,  $J(\text{C}, \text{Ru}) = 46.9$ , Ru=CH). Найдено:  $m/z$  1306.35634.  $\text{C}_{66}\text{H}_{84}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{O}_2\text{Ru}_2$ . Вычислено:  $M = 1306.39294$ . Найдено:  $m/z$  1269.39192.  $\text{C}_{66}\text{H}_{84}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{O}_2\text{Ru}_2 - \text{Cl}$ . Вычислено:  $M = 1269.41147$ . Найдено:  $m/z$  1234.41901.  $\text{C}_{66}\text{H}_{84}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{O}_2\text{Ru}_2 - 2 \text{Cl}$ . Вычислено:  $M = 1234.43725$ . УФ-спектр (толуол),  $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$  ( $\epsilon$ ): 363 (3683).

**[1,3-бис-(2,6-диметилфенил)-2-имидазолидинилен]дихлоро(2-метилмеркаптометил)бензилиден)рутений (77а).**

В 0.02 л толуола растворяли 0.50 г (0.71 ммоль) комплекса **75**, добавляли 0.17 г (1.06 ммоль) метил(2-винил)бензилмеркаптана и перемешивали реакционную массу 4 ч при 25 °С. Затем растворитель удаляли в вакууме,

осадок зеленого цвета суспендировали в 0.03 л пентана, фильтровали, промывали пентаном и сушили в вакууме при 45 °С. Выход 0.37 г (82.0 %). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1.50 (с, 3H, Me); 2.43 (с, 12H, Me); 2.62 (с, 6H, Me); 3.54 (м, 1H,  $\text{SCH}_2\text{Ar}$ ,  $J = 14.7$ ); 4.13 (с, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 5.03 (м, 1H,  $\text{SCH}_2\text{Ar}$ ,  $J = 14.7$ ); 6.58 (д, 1H, Ar,  $J = 7.6$ ); 7.00 (м, 2H, Ar); 7.05 (д, 1H, Ar,  $J = 7.6$ ); 7.11 (м, 2H, Ar); 7.14 (м, 1H, Ar); 7.48 (м, 1H, Ar); 19.01 (с, 1H,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 14.5, 19.4, 21.2, 37.9, 51.7, 96.2, 128.3, 129.0, 129.2, 129.5, 129.7, 132.4, 132.6, 138.5, 148.1, 211.7( $\text{Ru}-\underline{\text{C}}(\text{N})_2$ ), 315.9 (д,  $J(\text{C}, \text{Ru}) = 54.7$ ,  $\text{Ru}=\underline{\text{C}}\text{H}$ ). Найдено:  $m/z$  628.10731.  $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{SRu}$ . Вычислено:  $M = 628.10995$ . Найдено:  $m/z$  593.13282.  $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{SRu} - \text{Cl}$ . Вычислено:  $M = 593.3778$ . Найдено:  $m/z$  557.15665.  $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{SRu} - 2 \text{Cl}$ . Вычислено:  $M = 557.16598$ . Найдено:  $m/z$  783.21908.  $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{SRu} - 2 \text{Cl} + \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3$ . Вычислено:  $M = 783.22932$ . УФ-спектр (толуол),  $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$  ( $\epsilon$ ): 366 (15026).

**[1,3-бис-(2,6-диметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлоро(2-бутилмеркаптометил)бензилиден)рутений (776).**

В 0.02 л толуола растворяли 0.50 г (0.71 ммоль) комплекса **75**, добавляли 0.19 г (0.92 ммоль) бутил-2-винилбензилмеркаптана и перемешивали 5.5 ч при 25 °С. Затем смесь пропускали через слой силикагеля (толщина слоя 1 см, элюент - смесь толуола с хлористым метиленом в соотношении 1:1). После удаления растворителя в вакууме осадок зеленого цвета суспендировали в 0.03 л пентана, фильтровали, промывали пентаном и сушили в вакууме при 45 °С. Выход 0.10 г (21.3 %). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 0.69 (т, 3H,  $\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ,  $J = 7.3$ ); 0.71 (м, 2H,  $\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ); 1.00-1.50 (м, 4H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 2.20 (с, 12H, Me); 2.52 (с, 6H, Me); 3.83 (м, 1H,  $\text{SNCH}_2\text{Ar}$ ,  $J = 14.2$ ); 4.05 (с, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 4.65 (м, 1H,  $\text{SCH}_2\text{Ar}$ ,  $J = 14.2$ ); 6.48 (д, 1H, Ar,  $J = 7.3$ ); 6.92-7.08 (м, 6H, Ar); 7.38 (м, 1H, Ar); 18.89 (с, 1H,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 13.7, 19.4, 21.2, 21.9, 29.3, 30.1, 35.2, 51.7, 128.3, 128.9, 129.0, 129.6, 129.7, 132.1, 132.6, 138.5, 148.9, 211.8( $\text{Ru}-\underline{\text{C}}(\text{N})_2$ ), 315.2 (д,  $J(\text{C}, \text{Ru}) = 53.9$ ,  $\text{Ru}=\underline{\text{C}}\text{H}$ ). Найдено:  $m/z$  670.14895.  $\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{SRu}$ . Вычислено:  $M = 670.15703$ . Найдено:  $m/z$  635.18074.  $\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{SRu} - \text{Cl}$ . Вычислено:  $M = 635.18484$ .

Найдено:  $m/z$  825.26818.  $C_{33}H_{42}Cl_2N_2SRu - 2 Cl + C_{14}H_{10}O_3$ . Вычислено:  $M = 825.27634$ . УФ-спектр (толуол),  $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon$ ): 364 (13658).

#### **Методика проведения реакции метатезисной циклизации**

**диэтилдиаллилмалоната в присутствии комплексов 1в, 3в, 61а-61г, 54а, 54б, 69а-69а-74а, 69б-71б, 76, 77а, 77б.**

В атмосфере азота в виалу объемом 2 мл помещали 0.75 мкмоль испытуемого комплекса, добавляли 1.50 мл 0.1 М раствора диэтилдиаллилмалоната в хлористом метиле. Смесь выдерживали при 25 °С, состав смеси определяли с интервалом 7 мин методом ГХ. Результаты хроматографирования представлены в таблицах 6 и 7 и на рисунке 12 (см. Главу 4).

**Методика проведения реакции метатезисной полимеризации циклокта-1,5-диена в присутствии комплексов 1в, 3в, 61а-61г, 54а, 69а-69а-74а.**

В ампулу для ЯМР-исследований помещали 60 мкл вещества циклоокта-1,8-диена и 450 мкл дейтеробензола d-6, записывали спектр полученного раствора. После этого в ампулу добавляли 90 мкл раствора испытуемого комплекса в дейтеробензоле d-6. Спектры  $^1H$  ЯМР получали с периодичностью 1-2 мин при заданной температуре до прекращения протекания реакции. Результаты представлены в таблицах 5 и 8 и на рисунке 14 (см. Главу 4).

**Методика подготовка дициклопентадиена полимеризационной чистоты.**

Мономер подвергали трехстадийной очистке, включающей осушение над металлическим натрием, полимеризацию при температуре 175–185 °С с последующим нагреванием его при 165 °С в течение 1 ч. По данным ГХМС полученный мономер содержит 92–95 % ДЦПД и 5–8 % трициклопентадиена.

**Методика проведения реакции метатезисной полимеризации дициклопентадиена в присутствии катализаторов 54а, 69а-72а.**

Полимеризацию ДЦПД проводили в металлической форме (мольное соотношение катализатор:мономер, 1:70000) с поэтапным нагревом реакционной массы. Мономер с растворенным в нем катализатором загружали в форму, нагревали до 40-70 °С (в зависимости от катализатора), выдерживали

реакционную массу при указанной температуре в течение 15 мин, после чего нагревали ее до 180 °С со скоростью 10 °С/мин. После выдерживания полимеризата при 180 °С в течение 15 мин получали твердый ПДЦПД без запаха. Температуру стеклования определяли методом динамического механического анализа по ASTM E1640 – 1. Ударную вязкость по Изоду определяли по ГОСТ 19109-84. Размер стандартных образцов 80x10x4 мм. Модуль упругости при изгибе определяли по ГОСТ 9550-81. Результаты представлены на рисунке 15 и в таблице 10 (см. Главу 4).

#### **Методика проведения реакции кросс-метатезиса гекс-1-ена в присутствии комплексов 54а, 3в, 61а.**

Раствор 0,012 ммоль комплекса в 10,000 г гекс-1-ена нагревали при 80 °С на масляной бане до прекращения кипения. Смесь продуктов анализировали методом ГХ. Результаты представлены в таблице 11 и на рисунке 16 (см. Главу 4).

#### **Деструкция высокомолекулярных полимеров.**

Деструкцию осуществляли в реакторе объемом 5л. В реактор помещали 350.0 г набухшего в нефрасе высокомолекулярного СКД-НД из промышленного реактора полимеризации, содержание растворителя нефраса в набухшем полимере составляло 157.1 г, что соответствует массовой доле полимера 55.1 % (192.3 г). Затем в реактор последовательно при перемешивании и температуре 25-40°С помещали 4.4 л сухого растворителя нефраса, 10.0 г стирола и раствор 6.0 мг комплекса **54а** в 20.0 мл сухого растворителя нефраса. После чего реактор нагревали до 75 °С и выдерживали реакционную массу при постоянном перемешивании при заданной температуре 8 ч. Затем полученный раствор охлаждали, выгружали из реактора и определяли молекулярно-массовые характеристики. Результаты представлены в таблице 12 16 (см. Главу 4).

## ВЫВОДЫ

1. Разработан метод получения 1-(2-бромэтил)-2-(бромметил)бензола – ключевого продукта для получения *орто*-замещенных стиролов, заключающийся во взаимодействии изохромана с газообразным бромоводородом с последующей обработкой бромом в присутствии красного фосфора.

2. Показано, что 1-(2-бромэтил)-2-(бромметил)бензол легко вступает во взаимодействие с N-, O- и S- нуклеофильными реагентами с образованием соответствующих винилбензиловых аминов, эфиров и винилбензилсульфонатов – потенциальных лигандов для получения карбеновых комплексов рутения. При этом реакция с вторичными алифатическими аминами протекает под действием микроволнового облучения, обеспечивая высокие выходы соответствующих *орто*-замещенных стиролов.

3. Впервые показано, что синтезированные *орто*-винилбензилзамещенные амины и сульфиды могут быть успешно использованы в качестве хелатирующих лигандов для синтеза карбеновых комплексов рутения. Показано, что на выход комплексных соединений влияет как нуклеофильность гетероатома, так и пространственные эффекты заместителя у гетероатома.

4. Разработан новый одностадийный метод синтеза карбеновых комплексов рутения, ключевой стадией которого является генерирование карбена *in situ*. Метод носит общий характер и обеспечил получение семи ранее не известных комплексов рутения.

5. Впервые установлена каталитическая активность новых хелатных карбеновых комплексов, содержащих шестичленный хелатный цикл, как в реакции метатезисной полимеризации циклоолефинов, так и в реакции метатезисной циклизации. Наличие шестичленного хелатного цикла обеспечивает латентные свойства синтезированных каталитических систем.

6. Впервые показана способность комплекса  $[\text{H}_2\text{IMes}_2]\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CH}-o\text{-(NMe}_2\text{CH}_2\text{)}_6\text{H}_4$  вызывать изомеризацию двойной связи в процессе метатезиса

гекс-1-ена с образованием смеси углеводородов  $C_2$ - $C_{29}$ , что может быть использовано в SHOP-процессе при получении полиальфаолефиновых масел.

7. Впервые показано, что в присутствии нового катализатора  $[H_2IMes_2]Cl_2Ru=CH-o-(NMe_2CH_2)C_6H_4$  происходит деструкция высокомолекулярных полимеров, что имеет большой практический интерес для проведения очистки полимеризационного оборудования от образующихся в процессе производства отложений.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

---

- 1 Grubbs, R.H. Handbook of Metathesis / Grubbs, R.H. – Weinheim: Wiley-VCH. – 2003. – Vol. 1. – 204 с.
- 2 Ho, H.T. Tacticity and stereochemistry in the ring-opening polymerization of 5,5-dimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene initiated by metathesis catalysts / Ho, H.T.; Ivin, K.J.; Rooney, J.J. // J. Mol. Catal. – 1982. – 15. – P. 245-270.
- 3 Porri, L. Catalysts derived from ruthenium and iridium for the ring-opening polymerization of cycloolefins / Porri, L.; Diversi, P.; Lucherini, A.; Rossi, R. // Macromol. Chem. – 1975. – Vol. 176. – P. 3121-3125.
- 4 Porri, L. Ring-Opening polymerization of cycloolefins with catalysts derived from ruthenium and iridium / Porri, L.; Rossi, R.; Diversi, P.; Lucherini, A. // Macromol Chem. – 1974. – Vol. 175. – P. 3097-3115.
- 5 Rhinehart, R.E. The emulsion polymerization of the norbornene ring system catalyzed by noble metal compounds / Rhinehart, R.E.; Smith, H.P. // Polym. Lett. – 1965. – Vol. 3 – P. 1049-1052.
- 6 Novak, B.M. The ring opening metathesis polymerization of 7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ene derivatives: a new acyclic polymeric ionophore / Novak, B.M.; Grubbs, R.H. // J. Am. Chem. Soc. – 1988. – Vol. 110. – P. 960-961.
- 7 Novak, B.M. Catalytic organometallic chemistry in water: the aqueous ring-opening metathesis polymerization of 7-oxanorbornene derivatives / Novak, B.M.; Grubbs, R.H. // J. Am. Chem. Soc. – 1988. – Vol. 110. – P. 7542-7543.
- 8 McGrath, D.V. The mechanism of aqueous ruthenium (II)- catalyzed Olefin isomerization / McGrath, D.V.; Grubbs, R.H. // Organometallics. – 1994. – Vol. 13. – № 1. – P. 224-235.
- 9 Nguyen, S.T. Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene by a Group VIII carbene complex in protic media / Nguyen, S.T.; Johnson, L.K.; Grubbs, R.H.; Ziller, J.W. // J. Am. Chem. Soc. – 1992. – Vol. 114. – P. 3974-3975.
- 10 Nguyen, S.T. Syntheses and activities of new single-component, ruthenium-based olefin metathesis catalysts / Nguyen, S.T.; Grubbs, R.H.; Ziller, J.W. // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – Vol. 115. – № 21. – P. 9858-9859.
- 11 Cucullu, M.E. Thermochemical investigation of phosphine ligand substitution reactions involving trans-(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CH-CH=CPh<sub>2</sub> complexes / Cucullu, M.E.; Li, C.; Nolan, S.P.; Nguyen, S.T.; Grubbs, R.H. // Organometallics. – 1998. – Vol. 17. – № 25. – P. 5565-5568.

- 
- 12 Wilhelm, T.E. Reactivity of  $\text{Ru(H)(H}_2\text{)Cl (PCy}_3\text{)}_2$  with propargyl and vinyl chlorides / Wilhelm, T.E.; Belderrain, T.R.; Brown, S.N.; Grubbs, R.H. // *Organometallics*. – 1997. – Vol. 16. – № 18. – P. 3867-3869.
- 13 Schwab, P. Synthesis and applications of  $\text{RuCl}_2(\text{=CHR}')(\text{PR}_3)_2$ : the influence of the alkylidene moiety on metathesis activity / Schwab, P.; Grubbs, R.H.; Ziller, J.W. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 118. – № 1. – P. 100-110.
- 14 Brzezinska, K. Acyclic dienemetathesis (ADMET) polymerization using a well-defined ruthenium based metathesis catalyst / Brzezinska, K.; Wolfe, P.S.; Watson, M.D.; Wagener, K.B. // *Macromol. Chem. and Phys.* – 1996. – Vol. 197. – P. 2065-2074.
- 15 Watson, M.D. Tandem Homogeneous Metathesis/Heterogeneous Hydrogenation: Preparing Model Ethylene/ $\text{CO}_2$  and Ethylene/CO Copolymers / Watson, M.D.; Wagener, K.B. // *Macromolecules*. – 2000. – Vol. 33. – № 9. – P. 3196-3201.
- 16 Watson, M.D. Functionalized Polyethylene via Acyclic Diene Metathesis Polymerization: Effect of Precise Placement of Functional Groups / Watson, M.D.; Wagener, K.B. // *Macromolecules*. – 2000. – Vol. 33. – № 24. – P. 8963-8970.
- 17 Wagener, K.B. Acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization: synthesis of unsaturated polyethers / Wagener, K.B.; Brzezinska, K. // *Macromolecules*. – 1991. – Vol. 24. – № 19. – P. 5273-5277.
- 18 Hopkins, T.E. Chiral polyolefins bearing amino acids / Hopkins, T.E.; Pawlow, J.H.; Koren, D.L.; Deters, K.S.; Solivan, S.M.; Davis, J.A.; Gomez, F.J.; Wagener, K.B. // *Macromolecules*. – 2001. – Vol. 34. – № 23. – P. 7920-7922.
- 19 Brzezinska, K.R. Silicon-terminated telechelic oligomers by ADMET chemistry: Synthesis and copolymerization / Brzezinska, K.R.; Wagener, K.B.; Burns, G.T. // *J. Polym. Sci.: A: Polym. Chem.* – 1999. – Vol. 37. – P. 849-856.
- 20 Wagener, K.B. Kinetics of Acyclic Diene Metathesis (ADMET) Polymerization. Influence of the Negative Neighboring Group Effect / Wagener, K.B.; Brzezinska, K.; Anderson, J.D.; Younkin, T.R.; Steppe, K.; DeBoer, W. // *Macromolecules*. – 1997. – Vol. 30. – № 24. – P. 7363-7369.
- 21 Schrock, R.R. Synthesis of Molybdenum Imido Alkylidene Complexes and Some Reactions Involving Acyclic Olefins / Schrock, R.R.; Murdzek, J. S.; Bazan, G. C.; Robbins, J.; DiMare, M.; O'Regan, M. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – Vol. 112. – № 10. – p. 3875-3886.

- 
- 22 Sanford, M.S. New insights into the mechanism of ruthenium-catalyzed olefin metathesis reactions / Sanford, M.S.; Ulman, M.; Grubbs, R.H. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – Vol. 123. – № 4. – P. 749-750.
- 23 Scholl, M. Increased Ring Closing Metathesis Activity of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with Imidazolin-2-ylidene Ligands / Scholl, M.; Trnka, T.M.; Morgan, J.P.; Grubbs, R.H. // *Tetrahedron Lett.* – 1999. – Vol. 40. – P. 2247-2250.
- 24 Huang, J. Olefin metathesis-active ruthenium complexes bearing a nucleophilic carbene ligand / Huang, J.; Stevens, E.D.; Nolan, S.P.; Peterson, J.L. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – Vol. 121. – № 12. – P. 2674-2678.
- 25 Weskamp, T. Highly Active Ruthenium Catalysts for Olefin Metathesis: The Synergy of N-Heterocyclic Carbenes and Coordinatively Labile Ligands / Weskamp, T.; Kohl, F.; Hieringer, W.; Gleich, D.; Herrmann, W.A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1999. – Vol. 38. – P. 2416-2419.
- 26 Scholl, M. Synthesis and activity of a new generation of ruthenium – based Olefin metathesis catalysts coordinated with 1,3-dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene ligands / Scholl, M.; Ding, S.; Lee, C.W.; Grubbs, R.H. // *Org. Lett.* – 1999. – Vol. 1. – №6 – P. 953-956.
- 27 Arduengo, A.J. Looking for Stable Carbenes / Arduengo, A.J. // *Acc. Chem. Res.* – 1999. – Vol. 32. – № 11. – P. 913 - 921.
- 28 Bourisson, D. Stable Carbenes / Bourisson, D.; Guerret, O.; Gabray, F.P.; Bertrand, G. // *Chem. Rev.* – 2000. – Vol. 100. – P. 39-92.
- 29 Herrmann, W.A. N-Heterocyclic Carbenes / Herrmann, W.A.; Kocher, C. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1997. – Vol. 36. – P. 2162 – 2187.
- 30 Arduengo, A.J. A Stable Crystalline Carbene / Arduengo, A.J.; Harlow, R.L.; Kline, M. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – Vol. 113. P. 361-363.
- 31 Arduengo, A.J. Electronic Stabilization of Nucleophilic Carbenes / Arduengo, A.J.; Rasika Dias, H.V.; Harlow, R.L.; Kline, M. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – Vol. 114. – P. 5530-5534.
- 32 Arduengo, A.J. Imidazolylidenes, imidazolinyliidenes and imidazolidines / Arduengo, A.J.; Krafczyk, R.; Schmutzler, R.; Craig, H.A.; Goerlich, J.R.; Marshall, W.J.; Unverzagt, M. // *Tetrahedron.* – 1999. – Vol. 55. – P. 14523-14534.
- 33 Weskamp, T. A Novel Class of Ruthenium Catalysts for Olefin Metathesis / Weskamp, T.; Schattenmann, W.C.; Spiegler, M.; Herrmann, W.A. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1999. – Vol. 30. – P. 262-264.

- 
- 34 Furstner, A. Comparative investigation of ruthenium – based metathesis catalysts bearing N-heterocyclic carbene (NHC) ligands / Furstner, A.; Ackermann, L.; Gabor, B.; Goddard, R.; Lehmann, C.W.; Mynott, R.; Stelzer, F.; Thiel, O.R. // Chem. Eur. J. – 2001. – Vol. 7. – №15 – P. 3236-3253.
- 35 Garber, S.B. Efficient and Recyclable Monomeric and Dendritic Ru-Based Metathesis Catalysts / Garber, S.B.; Kingsbury, J.S.; Gray, B.L.; Hoveyda, A.H. // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – Vol. 122. – № 34. – P. 8168-8179.
- 36 Пат. Ru 2374269 С2. Афанасьев, В.В.; Низовцев, А.В.; Долгина, Т.М.; Беспалова, Н.Б. Рутениевый катализатор полимеризации дициклопентадиена и способ его получения (варианты). – 2009. – Бюл. № 33. – МПК C08F 32/08. – 8 с.
- 37 Sanford, M.S. A versatile precursor for synthesis of new ruthenium olefin metathesis catalysts / Sanford, M.S.; Love, J.A.; Grubbs, R.H. // Organometallics. – 2001. – Vol. 20. – № 25. – P. 5314-5318.
- 38 Love, J.A. A Practical and Highly Active Ruthenium-Based Catalyst that Effects the Cross Metathesis of Acrylonitrile / Love, J.A.; Morgan, J.P.; Trnka, T.M.; Grubbs, R.H. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2002. – Vol. 41. – № 21. – P. 4035-4037.
- 39 Trnka, T. M. Synthesis and Activity of Ruthenium Alkylidene Complexes Coordinated with Phosphine and N-Heterocyclic Carbene Ligands / Trnka, T. M.; Morgan, J. P.; Sanford, M. S.; Wilhelm, T. E.; Scholl, M.; Choi, T. L.; Ding, S. D.; Day, M. W.; Grubbs, R. H. // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – Vol. 125. – P. 2546-2558.
- 40 Love, J.A. Synthesis, Structure, and Activity of Enhanced Initiators for Olefin Metathesis / Love, J.A.; Sanford, M.S.; Day, M.W.; Grubbs, R. H. // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – Vol. 125. – P. 10103-10109.
- 41 Wang, D. Polymerization of Enantiomerically Pure *exo-N*-(Norborn-2-ene-5-carboxyl)-L-phenylalanine Ethyl Ester and *endo,endo-N,N*-(Norborn-5-ene-2,3-dicarbimido)-L-valine Ethyl Ester Using Novel Ruthenium 1,3-Dimesityl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidenes / Wang, D.; Yang, L.; Decker, U.; Findeisen, M.; Buchmeiser, M.R. // Macromol. Rapid Commun. – 2005. – Vol. 26. – P. 1757-1762.
- 42 Bai, C.X. Lewis-acid assisted cross metathesis of acrylonitrile with functionalized olefins catalyzed by phosphine-free ruthenium carbene complex / Bai, C.X.; Lu, X.B.; He, R.; Zhang, W.Z.; Feng, X. // J. Org. Biomol. Chem. – 2005. – Vol. 3. – P. 4139-4142.

- 
- 43 Baia, C.X. Highly active phosphine-free carbene ruthenium catalyst for cross-metathesis of acrylonitrile with functionalized olefins / Baia, C.X.; Zhanga, W.Z.; Hea, R.; Lua, X.B.; Zhang, Z.Q. // *Tetrahedron Lett.* – 2005. – Vol. 46. – P. 7225-7228.
- 44 Zhang, W.Z. Benzyldeneruthenium Complexes Bearing Pyridine-Based Ligands and Their Influence on the Formation of Mono- or Bis(pyridine) Complexes / Zhang, W.Z.; He, R.; Zhang, R. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2007. – P. 5345-5352.
- 45 Choi, T.L. Controlled Living Ring-Opening-Metathesis Polymerization by a Fast-Initiating Ruthenium Catalyst / Choi, T.L.; Grubbs, R.H. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2003. – Vol. 42. – P. 1743-1746.
- 46 Ung, T. Latent Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts That Contain an N-Heterocyclic Carbene Ligand / Ung, T.; Hejl, A.; Grubbs, R.H.; Schrodi, Y. // *Organometallics.* – 2004. – Vol. 23. – № 23. – P. 5399-5401.
- 47 Szadkowska, A. Initiation at snail's pace: design and applications of latent olefin metathesis catalysts featuring chelating alkylidene ligands / Szadkowska, A.; Grela, K. // *Curr. Org. Chem.* – 2008. – Vol. 12. – P. 1631-1647.
- 48 Stumpf, A.W. Ruthenium-based catalysts for the ring opening metathesis polymerisation of low-strain cyclic olefins and of functionalised derivatives of norbornene and cyclooctene / Stumpf, A.W.; Saive, E.; Demonceau, A.; Noels, A.F. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1995. – P. 1127-1128.
- 49 Priya, S. Half-sandwich Ruthenium(II) Complexes of Aminophosphines: Synthesis, Structures and Catalytic Applications in C-C Coupling Reactions between Styrenes and Diphenyldiazomethane / Priya, S.; Balakrishna, M.S.; Mobin, S.M.; McDonald, R. // *J. Organomet. Chem.* – 2003. – Vol. 688. – P. 227-235.
- 50 Simal, F. Kharasch addition and controlled atom transfer radical polymerization (ATRP) of vinyl monomers catalyzed by Grubb's ruthenium carbene complexes / Simal, F.; Demonceau, A.; Noels, A.F. // *Tetrahedron Lett.* – 1990. – Vol. 40. – P. 5689-5693.
- 51 Baratta, W. Convenient syntheses of novel ruthenium catalysts bearing N-heterocyclic carbenes / Baratta, W.; Herrmann, W.A.; Rigo, P.; Schwarz, J. // *J. Organomet. Chem.* – 2000. – Vol. 593-594. – P. 489-493.
- 52 Dragutan, V. NHC-Ru complexes – Friendly catalytic tools for manifold chemical transformations / Dragutan, V.; Dragutan, I.; Delaude, L.; Demonceau A. // *Coord. Chem. Rev.* – 2007. – Vol. 251. – P. 765-794.

- 
- 53 Opstal, T. Synthesis of enol esters and dimerization of terminal alkynes catalyzed by neutral and cationic vinylidene ruthenium complexes / Opstal, T.; Verpoort, F. // *Synlett.* – 2003. – P. 314–320.
- 54 Opstal, T. From atom transfer radical addition to atom transfer radical polymerisation of vinyl monomers mediated by ruthenium indenylidene complexes / Opstal, T.; Verpoort, F. // *New J. Chem.* – 2003. – Vol. 27. – P. 257–262.
- 55 Sanford, M.S. Mechanism and Activity of Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts / Sanford, M.S.; Love, J.A.; Grubbs, R.H. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – Vol. 123. – № 27. – P. 6543-6554.
- 56 Conrad, J.C. The First Highly Active, Halide-Free Ruthenium Catalyst for Olefin Metathesis / Conrad, J.C.; Amoroso, D.; Czechura, P.; Yap, G.P.A.; Fogg, D.E. // *Organometallics.* – 2003. – Vol. 22. – P. 3634-3636.
- 57 Conrad, J.C. Highly Efficient Ru–P pseudohalide Catalysts for Olefin Metathesis / Conrad, J.C.; Parnas, H.H.; Snelgrove, J.L.; Fogg, D.E. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127. – P. 11882-11883.
- 58 Monfete, S. Ruthenium Metathesis Catalysts Containing Chelating Aryloxy Ligands / Monfete, S.; Fogg, D.E. // *Organometallics.* – 2006. – Vol. 25. – № 8. – P. 1940-1944.
- 59 Conrad, J.C. Ruthenium aryloxy catalysts: Synthesis and applications in ring-closing metathesis / Conrad, J.C.; Snelgrove, J.L.; Eelman, M.D.; Hall, S.; Fogg, D.E. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2006. – Vol. 254. – №.1-2. – P. 105-110.
- 60 Conrad, J.C. Ruthenium-Catalyzed Ring-Closing Metathesis: Advances, Limitations, and Opportunities / Conrad, J.C.; Fogg, D.E. // *Curr. Org. Chem.* – 2006. – Vol. 10. – P. 185-202.
- 61 Zhang, Y. Novel Initiators for Thermally and UV-Triggered ROMP / Zhang, Y.; Wang, D.; Lonneck, P.; Scherzer, T.; Buchmeiser, M.R. // *Macromol. Symp.* – 2006. – Vol. 236. – P. 30-37.
- 62 Buchmeiser, M.R. Novel Ru (II) N-Heterocyclic Carbene Complexes as Catalyst Precursors for the Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) of Enantiomerically Pure Monomers: X-ray Structures, Reactivity and Quantum Chemical Considerations / Buchmeiser, M.R.; Wang, D.; Zhang, Y.; Naumov, S.; Wurst, K. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2007. – P. 3988-4000.
- 63 Wang, D. Cationic Ru<sup>II</sup> Complexes with N-Heterocyclic Carbene Ligands for UV-Induced Ring-Opening Metathesis Polymerization / Wang, D.; Wurst, K.; Knolle, W.; Decker, U.; Prager, L.; Naumov, S.; Buchmeiser, M.R. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – Vol. 47. – P. 3267-3270.
- 64 Harrity, J.P.A. Chromenes through Metal-Catalyzed Reactions of Styrenyl Ethers. Mechanism and Utility in Synthesis / Harrity, J.P.A.; La, D.S.; Cefalo, D.R.; Visser, M.S.; Hoveyda, A.H. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – Vol. 120. – P. 2343-2351.

- 
- 65 Kingsbury, J.S. A recyclable Ru-based metathesis catalyst / Kingsbury, J.S.; Harrity, J.P.A.; Bonitatebus, P.J.; Hoveyda, A.H. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – Vol. 121. – № 4. – P. 791 – 799.
- 66 Dias, E.L. Synthesis and investigation of homo- and heterobimetallic ruthenium olefin metathesis catalysts exhibiting increased activities / Dias, E.L.; Grubbs, R.H. // *Organometallics*. – 1998. – Vol. 17. – № 13. – P. 2758 – 2767.
- 67 Gessler, S. Synthesis and metathesis reactions of a phosphine-free dihydroimidazole carbene ruthenium complexes / Gessler, S.; Randl, S.; Blechert, S. // *Tetrahedron Lett.* – Vol. 41. – 2000. – P. 9973–9976.
- 68 Garber, S.B. Tandem Catalytic Asymmetric Ring-Opening Metathesis/Ring-Closing Metathesis / Garber, S.B.; Kingsbury, J.S.; Gray, B.L.; Hoveyda, A.H. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – Vol. 120. – № 34. – P. 1828.
- 69 Wakamatsu, H. A new highly efficient ruthenium metathesis catalyst / Wakamatsu, H.; Blechert, S. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – Vol. 41. – P. 2403-2405.
- 70 Wakamatsu, H. A highly activity and air-stable ruthenium complex for Olefin metathesis / Wakamatsu, H.; Blechert, S. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – Vol. 41. – P. 794 – 796.
- 71 Dunne, A.M. A highly efficient olefin metathesis initiator: improved synthesis and reactivity study / Dunne, A.M.; Mix, S.; Blechert, S. // *Tetrahedron Lett.* – 2003. – P. 44. – P. 2733-2736.
- 72 Zaja, M. Ruthenium olefin metathesis catalysts with modified styrene ethers: influence of steric and electronic effects / Zaja, M.; Connon, S. J.; Dunne, A. M.; Rivard, M.; Buschmann, N.; Jiricek, J.; Blechert, S. // *Tetrahedron*. – 2003. – Vol. 59. – P. 6545-6558.
- 73 Maechling, S. Unexpected Results of a Turnover Number (TON) Study Utilising Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts / Maechling, S.; Zaja, M.; Blechert, S. // *Adv. Synth. Catal.* – 2005. – Vol. 347. – P. 1413-1422.
- 74 Grela, K. A highly efficient ruthenium catalyst for metathesis reactions / Grela, K.; Harutyunyan, S.; Michrowska, A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – Vol. 41. – № 21. – P. 4038-4040.
- 75 Michrowska, A. Nitro-substituted Hoveyda-Grubbs ruthenium carbenes: enhancement of catalyst activity through electronic activation / Michrowska, A.; Bujok, R.; Harutyunyan, S.; Sashuk, V.; Dolgonos, G.; Grela, K. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126. – № 30. – P. 9318-9325.
- 76 Ettari, R. Chloro-substituted Hoveyda-Grubbs ruthenium carbene investigation of electronic effects / Ettari, R.; Micale, N.J. // *Organomet. Chem.* – 2007. – Vol. 692. – P. 3574-3576.
- 77 Grela, K. A Good Bargain: an Inexpensive, Air-Stable Ruthenium Metathesis Catalyst Derived from  $\alpha$ -Asarone / Grela, K.; Kim, M. // *Eur. J. Org. Chem.* – 2003. Vol. 2003. – № 6. – P. 963-966.

- 
- 78 Bujok, R. Ortho- and Para-Substituted Hoveyda-Grubbs Carbenes. An Improved Synthesis of Highly Efficient Metathesis Initiators / Bujok, R.; Bieniek, M.; Masnyk, M.; Michrowska, A.; Sarosiek, A.; Stepowska, H.; Arlt, D.; Grela, K. // *J. Org. Chem.* – 2004. – Vol. 69. – P. 6894-6896.
- 79 Bieniek, M. A practical larger scale preparation of second-generation Hoveyda-type catalysts / Bieniek, M.; Michrowska, A.; Gulajski, L.; Grela, K. // *Organometallics*. – 2007. – Vol. 26. – № 4. – P. 1096-1099.
- 80 Gulajski, L. New Tunable Catalysts for Olefin Metathesis: Controlling the Initiation through Electronic Factors / Gulajski, L.; Michrowska, A.; Bujok, R.; Grela, K. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2006. – Vol. 254. – P. 118-123.
- 81 Bieniek, M. Advanced fine tuning of Grubbs-Hoveyda olefin metathesis catalysts: a further step toward an optimum balance between antinomic properties / Bieniek, M.; Bujok, R.; Cabaj, M.; Lugan, N.; Lavigne, G.; Arlt, D.; Grela, K. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128. – P. 13652-13653.
- 82 Gawin, R. Dormant Ruthenium Catalyst Bearing Chelating Carboxylate Ligand: In Situ Activation and Application in Metathesis Reactions / Gawin, R.; Makal, A.; Wozniak, K.; Mauduit, M.; Grela, K. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – Vol. 46. – P. 7206-7209.
- 83 Bieniek, M. New air-stable ruthenium olefin metathesis precatalysts derived from bisphenol S / Bieniek, M.; Bujok, R.; Stepowska, H.; Jacobi, A.; Hagenkotter, R.; Arlt, D.; Jarzemska, K.; Makal, A.; Wozniak, K.; Grela, K. // *J. Organomet. Chem.* – 2006. – Vol. 691. – P. 5289-5297.
- 84 Barbasiewicz, M. Probing of the Ligand Anatomy: Effects of the Chelating Alkoxy Ligand Modifications on the Structure and Catalytic Activity of Ruthenium Carbene Complexes / Barbasiewicz, M.; Bieniek, M.; Michrowska, A.; Szadkowska, A.; Makal, A.; Wozniak, K.; Grela, K. // *Adv. Synth. Catal.* – 2007. – Vol. 349. – № 1-2. – P. 193-203.
- 85 Rix, D. Aminocarbonyl Group Containing Hoveyda-Grubbs-Type Complexes: Synthesis and Activity in Olefin Metathesis Transformations / Rix, D.; Caijo, F.; Laurent, I.; Boeda, F.; Clavier, H.; Nolan, S.P.; Mauduit, M. // *J. Org. Chem.* – 2008. – Vol. 73. – № 11. – P. 4225-4228.
- 86 Barbasiewicz, M. Is the Hoveyda-Grubbs complex a vinylogous fischer-type carbene? Aromaticity-controlled activity of ruthenium metathesis catalysts / Barbasiewicz, M.; Szadkowska, A.; Makal, A.; Jarzemska, K.; Wozniak, K.; Grela, K. // *Chem. Eur. J.* – 2008. – Vol. 14. – P. 9330-9337.
- 87 Barbasiewicz, M. A Missing Relative: A Hoveyda-Grubbs Metathesis Catalyst Bearing a Peri-Substituted Naphthalene Framework / Barbasiewicz, M.; Grudzien, K.; Malinska, M. // *Organometallics*. – 2012. – Vol. 31. P. 3171-3177.

- 
- 88 Solans-Monfort, X. DFT Mechanistic Study on Diene Metathesis Catalyzed by Ru-Based Grubbs–Hoveyda-Type Carbenes: The Key Role of  $\pi$ -Electron Density Delocalization in the Hoveyda Ligand / Solans-Monfort, X.; Pleixats, R.; Sodupe, M. // *Chem. Eur. J.* – 2010. – Vol. 16. – P. 7331-7343.
- 89 Grudzien, K. Synthesis and Properties of Bimetallic Hoveyda Grubbs Metathesis Catalysts / Grudzien, K.; Malinska, M.; Barbasiewicz, M. // *Organometallics.* – 2012. – Vol. 31. – P. 3636–3646.
- 90 Furstner, A. Study Concerning the Effects of Chelation on the Structure and Catalytic Activity of Ruthenium Carbene Complexes / Furstner, A.; Thiel, O.R.; Lehmann, C. // *Organometallics.* – 2002. – Vol. 21. – P. 331-335.
- 91 Slugovc, C. Second generation ruthenium carbene complexes with a cis-dichloro arrangement / Slugovc, C.; Perner, B.; Stelzer, F.; Mereiter, K. // *Organometallics.* – 2004. – Vol. 23. – № 15. – P. 3622-3626.
- 92 Krause, J.O. Synthesis and Reactivity of Homogeneous and Heterogeneous Ruthenium-Based Metathesis Catalysts Containing Electron-Withdrawing Ligands / Krause, J.O.; Nuyken, O.; Wurst, K.; Buchmeiser, M.R. // *Chem. Eur. J.* – 2004. – Vol. 10. – P. 777-784.
- 93 Halbach, T.S. Novel ruthenium-based metathesis catalysts containing electron-withdrawing ligands: Synthesis, immobilization, and reactivity / Halbach, T.S.; Mix, S.; Fisher, D.; Maechling, S.; Krause, J. O.; Sievers, C.; Blechert, S.; Nuyken, O.; Buchmeiser, M.R. // *J. Org. Chem.* – 2005. – Vol. 70. – P. 4687.
- 94 Ben-Asuly, A. A Thermally Switchable Latent Ruthenium Olefin Metathesis Catalyst / Ben-Asuly, A.; Tzur, E.; Diesendruck, C.E.; Sigalov, M.; Goldberg, I.; Lemcoff, N.G. // *Organometallics.* – 2008. – Vol. 27. P. 811-813.
- 95 Kost, T. Latent Sulfur Chelated Ruthenium Catalysts: Steric Acceleration Effects on Olefin Metathesis / Kost, T.; Sigalov, M.; Goldberg, I.; Ben-Asuly, A.; Lemcoff, N.G. // *J. Organomet. Chem.* – 2008. – Vol. 693. – P. 2200-2203.
- 96 Szadkowska, A. Ruthenium Olefin Metathesis Initiators Bearing Chelating Sulfoxide Ligands / Szadkowska, A.; Makal, A.; Wozniak, K.; Kadyrov, R.; Grela, K. // *Organometallics.* – 2009. Vol. 28. – № 9. – P. 2693-2700.
- 97 Szadkowska, A. Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts Containing Six-Membered Sulfone and Sulfonamide Chelating Rings / Szadkowska, A.; Zukowska, K.; Pazio, A.E.; Wozniak, K.; Kadyrov, R.; Grela, K. // *Organometallics.* – 2011. – Vol. 30. – № 5. – P. 1130-1138.

- 
- 98 Ginzburg, Y. Widening the Latency Gap in Chelated Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts / Ginzburg, Y.; Anaby, A.; Vidavsky, Y.; Diesendruck, C.E.; Ben-Asuly, A.; Goldberg, I.; Lemcoff, N.G. // *Organometallics*. – 2011. – Vol. 30. – P. 3430-3437.
- 99 Diesendruck, C.E. Latent and Switchable Olefin Metathesis Catalysts / Diesendruck, C.E.; Iliashevsky, O.; Ben-Asuly, A.; Goldberg, I.; Lemcoff, N.G. // *Macromol. Symp.* – 2010. – Vol. 293. – P. 33-38.
- 100 Barbasiewicz, M. Structure and Activity Peculiarities of Ruthenium Quinoline and Quinoxaline Complexes: Novel Metathesis Catalysts / Barbasiewicz, M.; Szadkowska, A.; Bujok, R.; Grela, K. // *Organometallics*. – 2006. – Vol. 25. – P. 3599-3604.
- 101 Gstrein, X. Ruthenium Quinoline and Quinoxaline Complexes: Thermally Triggered Initiators for Ring Opening Metathesis Polymerization / Gstrein, X.; Burtscher, D.; Szadkowska, A.; Barbasiewicz, M.; Stelzer, F.; Grela, K.; Slugovc, C. // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2007. – Vol. 45. – P. 3494-3500.
- 102 Slugovc, C. Thermally Switchable Olefin Metathesis Initiators Bearing Chelating Carbenes / Slugovc, C.; Burtscher, D.; Stelzer, F.; Mereiter, K. // *Organometallics*. – 2005. – Vol. 24. – P. 2255-2258.
- 103 Hejl, A. Latent Olefin Metathesis Catalysts Featuring Chelating Alkylidenes / Hejl, A.; Day, M.W.; Grubbs, R.H. // *Organometallics*. – 2006. – Vol. 25. – P. 6149-6154.
- 104 Denk, K. N-heterocyclic carbenes / Denk, K.; Fridgen, J.; Herrmann, W. A. // *Adv. Synth. Catal.* – 2002. – 344. – P. 666-670.
- 105 Jordaan, M. Ruthenium catalysts with a chelating pyridinyl-alcoholato ligand for application in linear alkene metathesis / Jordaan, M.; Vosloo, H.C.M. // *Adv. Synth. Catal.* – 2007. – Vol. 349. – P. 184-192.
- 106 Chang, S. Synthesis and Characterization of New Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with Bidentate Schiff-Base Ligands / Chang, S.; Jones, L.; Wang, C.; Henling, L.M.; Grubbs R.H. // *Organometallics*. – 1998. – Vol. 17. – P. 3460-3465.
- 107 Pat. WO9929701A1. Van Der Schaaf, P.A.; Muhlbach, A.; Hafner, A.; Kolly, R. Heterocyclic Ligand Containing Ruthenium and Osmium Catalysts. – 1999. – *Int.Cl. C07C1/207*. – 39 p.
- 108 De Clercq, B. Activity of a new class of ruthenium based ring-closing metathesis and ring-opening metathesis polymerization catalysts coordinated with a 1,3-dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene and a Schiff base ligand / De Clercq, B.; Verpoort, F. // *Tetrahedron Lett.* – 2002. – Vol. 43. – P. 9101-9104.

- 
- 109 De Clercq, B. Synthesis and evaluation of a new class of ruthenium-based catalytic systems for atom transfer radical addition and enol ester synthesis / De Clercq, B.; Verpoort, F. // *J. Organomet. Chem.* – 2003. – Vol. 672. – P. 11-16.
- 110 Allaert, B. Synthesis and activity for ROMP of bidentate Schiff base substituted second generation Grubbs catalysts / Allaert, B.; Dieltiens, N.; Ledoux, N.; Vercaemst, C.; van der Voort, P.; Stevens, C.V.; Linden, A.; Verpoort, F. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2006. – Vol. 260. – P. 221-226.
- 111 Ledoux, N. In situ generation of highly active olefin metathesis initiators / Ledoux, N.; Allaert, B.; Schaubroeck, D.; Monsaert, S.; Drozdak, R.; van der Voort, P.; Verpoort, F.J. // *Organomet. Chem.* – 2006. – 691. – P. 5482-5486.
- 112 Monsaert, S. Enhanced catalyst performance through activity control latent ruthenium catalysts in Ring-Opening Metathesis Polymerisation reactions / Monsaert, S.; Drozdak, R.; Verpoort, F. // *Today.* – 2008. – Vol. 26. – P. 93-96.
- 113 Pat. US 20050261451 A1. Grubbs, R.; Hejl, A.; Sanders, D.; Schrodi, Y.; Trimmer, M.; Ung, T.. Latent, high-activity olefin metathesis catalysts containing an N-heterocyclic carbene ligand. – 24.11.2005. – Int.Cl. C08F4/80. – 36 p.
- 114 Погосян Г.М. Синтез и полимеризация некоторых 2-аминометилстиролов и гидрохлоридов / Погосян Г.М. // *Армянский химический журнал.* – 1975. – №1. – С. 62-66.
- 115 Reiche, A. Ringöffnung und Ringschluß bei Isochroman- Abkömmlingen. Zwei neue Umlagerungen (I. Mitteil. über Isochroman) / Reiche, A.; Schmitz, E. // *Chem.Ber.* – 1956. – Vol. 89. - № 5. – P. 1254-1262.
- 116 Colonge J. Recherches dans la serie de l'isochromanne / Colonge J., Boisdé P. // *Bull.Soc.Chim.France.* – 1956. – P. 1337-1344.
- 117 Dias, E.L. Well-Defined Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts: Mechanism and Activity / Dias, E.L.; Nguyen, S.T.; Grubbs, R.H. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – Vol. 119. – P. 3887-3897.
- 118 Ritter, T. A Standard System of Characterization for Olefin Metathesis Catalysts / Ritter, T.; Hejl, A.; Wenzel, A.G.; Funk, T.W.; Grubbs, R.H. // *Organometallics.* – 2006. – Vol. 25. – № 24. – P. 5740-5745.
- 119 Шмид, Р. Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций / Шмид, Р.; Сапунов, В.Н. // *Пер.с Англ.* – М.:Мир. – 1985. – 264 с.
- 120 Lehmann, S.E. Olefin isomerization promoted by olefin metathesis catalysts / Lehmann, S.E.; Schwendeman, J.E.; O'Donnell, P.M.; Wagener, K.B. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2003. – 345. – P. 190-198.

- 
- 121 Mol, J.C. Industrial applications of olefin metathesis / Mol, J.C. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2004. – 213. – P.39-45
- 122 Campbell, M.J. Asymmetric Synthesis of (+)-Polyanthellin A / Campbell, M.J.; Johnson, J.S. // J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 10370-10371.
- 123 Pat. US 20050261451 A1. Grubbs, R.; Hejl, A.; Sanders, D.; Schrodi, Y.; Trimmer, M.; Ung, T.. Latent, high-activity olefin metathesis catalysts containing an N-heterocyclic carbene ligand. – 24.11.2005. – Int.Cl. C08F4/80. – 36 p.
- 124 Pat. US5446102. Oziomek, J.; Hergenrother, W.; Hamm, D.; Bouton, T. Olefin metathesis catalysts for degelling polymerization reactors. – 29.08.1995. – Int.Cl. C08C19/08, C08F8/50. – 8 p.
- 125 Pat. US 7132503. Pawlow J.H., Roggeman D.M., Graves D., Hergenrother W., Oziomek J. Removing gelled unsaturated elastomers from polymerization equipment associated with their production., 07.11.2006.
- 126 Пат. 2010134139А. В.Д. Колесник, Р.В. Аширов, Н.М. Щеглова, Р.В. Якимов, М.Н. Богомолова, С.С. Галибеев, Н.А. Авдеенко, В.Л. Золотарев, В.Н. Дричков Способ очистки полимеризационного оборудования от труднорастворимых отложений высокомолекулярного полимера (варианты). – 2012. - Бюл.№5. – C08C19/00. – 3 стр.
- 127 Armarego, W.L.F. Purification of Laboratory Chemicals / Armarego, W.L.F.; Chai, C.L.L. // Great Britain: MPG Books Ltd. – 2003.
128. Карякин, Ю.В. Чистые химические вещества / Карякин, Ю.В.; Ангелов, И.И. // М.: Химия. – 1974. – с. 165.
129. Hori, M. Cyclic Selenonium- $\eta$ -Ylides(3,4-Dihydro-1H-2-benzoselenin-2-yl) methanides: Syntheses and Reactions / Hori, M.; Kataoka, T.; Shimizu, H.; Tsutsumi, K.; Hu, Y.Z.; Nishigiri, M. // J.Chem. Soc. Perkin Trans. – 1990. – № 1. – P. 39-45.
130. Hirao, A. Living Anionic Polymerization of Monomers with Functional Groups / Hirao, A.; Negishi, Y.; Hayashi, M.; Sako, K.; Ryu, W.S.; Loykulnant, S.; Matsuo, A.; Sugiyama, K. // Macromol. Chem. Phys. 2001. – Vol. 202. – № 18. – P. 3590-3605.
131. Holiman, F.G. The synthetic application of *o*- $\beta$ -bromoethylbenzyl bromide. Part V. The preparation and properties of thioisochroman, selenoisochroman, telluroisochroman, and of their optically active derivatives / Holiman, F.G.; Mann, F.G. // J. Chem. Soc. – 1945. – P. 37-44.
132. Oppolzer, W. 1-Substituted 1,3-Dihydroisothianaphthen-2,2-dioxides: Preparation and Use as *ortho*-Quinodimethane Precursors in Intramolecular Cycloadditions. Preliminary communication / Oppolzer, W.; Roberts, D.A.; Bird, T.G. // Helv. chim. Acta. – 1979. – Vol. 62. – 6. – P. 2017-2021.

**ПРИЛОЖЕНИЕ А. Структура орто-замещенных стиролов**

Таблица А.1 – Структура орто-винилбензилзамещенных эфиров

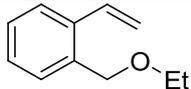
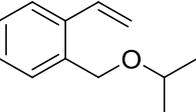
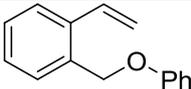
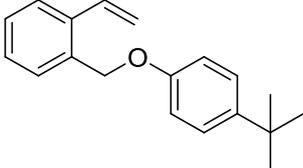
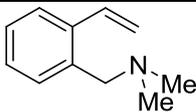
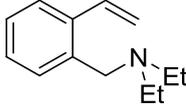
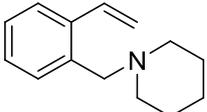
Обозначение	Структурная формула	Название
<b>58а</b>		о-(Этоксиметил)стирол
<b>58б</b>		о-(Изопропоксиметил)стирол
<b>58в</b>		о-(Феноксиметил)стирол
<b>58г</b>		о-(4-третбутилфеноксиметил)стирол

Таблица А.2 – Структура орто-винилбензилзамещенных аминов

Обозначение	Структурная формула	Название
1	2	3
<b>57и</b>		о-(N,N-диметиламинометил)стирол
<b>57а</b>		о-(N,N-диэтиламинометил)стирол
<b>57б</b>		N-(2-винилбензил)пиперидин

Продолжение таблицы А.2

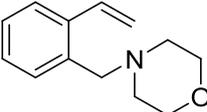
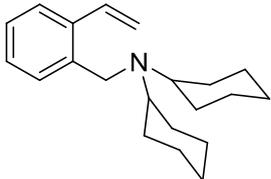
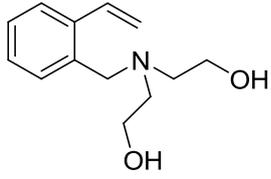
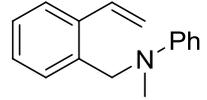
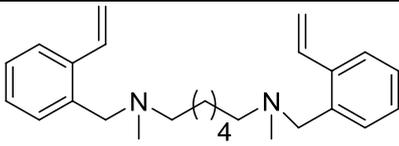
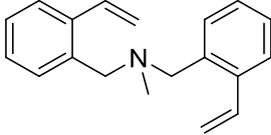
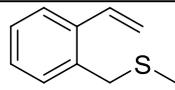
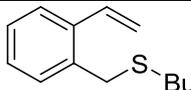
Обозначение	Структурная формула	Название
1	2	3
57в		N-(2-винилбензил)морфолин
57г		о-(N,N-дициклогексиламинометил)стирол
57д		о-(N,N-бис(2-гидроксиэтил)аминометил)стирол
57е		о-(N-метил-N-фениламинометил)стирол
57ж		N <sup>1</sup> ,N <sup>6</sup> -диметил-N <sup>1</sup> ,N <sup>6</sup> -бис(2-винилбензил)гексан-1,6-диамин
57з		Метил-бис(2-винилбензил)амин

Таблица А.3 – Структура орто-винилбензилзамещенных сульфидов

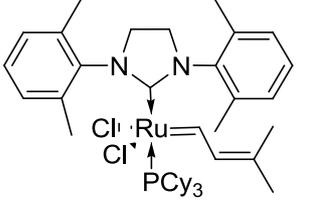
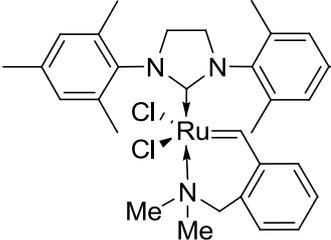
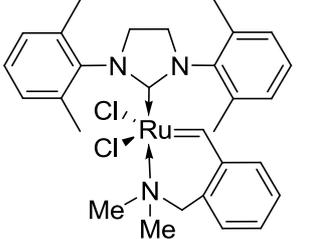
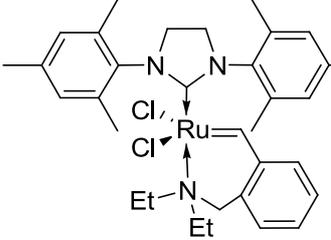
Обозначение	Структурная формула	Название
59а		Метил(2-винилбензил)сульфид
59б		Бутил(2-винилбензил)сульфид

**ПРИЛОЖЕНИЕ Б.** Структура карбеновых комплексов рутения

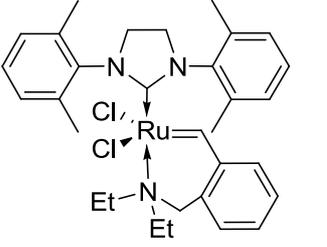
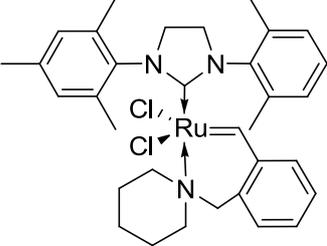
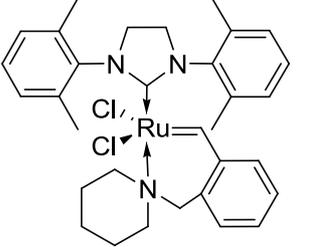
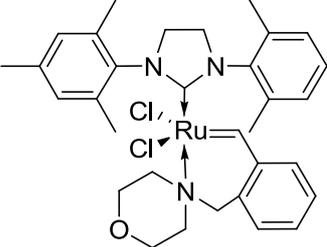
Таблица Б.1 – Структура *орто*-винилбензилзамещенных эфиров

Обозначение	Структурная формула	Название
1	2	3
<b>61a</b>		(Трициклогексилфосфин)дихлоро[2-(N,N-диметиламинометил)фенилметиле]н]рутеный
<b>61б</b>		(Трициклогексилфосфин)дихлоро[2-(N-пиперидилметил)фенилметиле]н]рутений
<b>61в</b>		(Трициклогексилфосфин)дихлоро[2-(N-морфолинометил)фенилметиле]н]рутений
<b>61г</b>		(Трициклогексилфосфин)дихлоро[2-(N-метил-N-фениламинометил)фенилметиле]н]рутений
<b>3г</b>		[1,3-Бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилен] (трициклогексилфосфин) изопентиленрутеныйдихлорид (

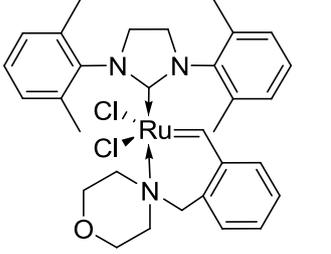
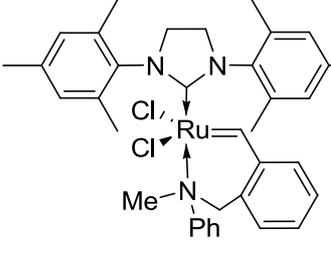
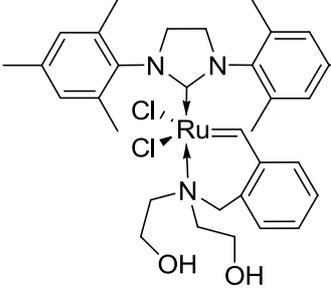
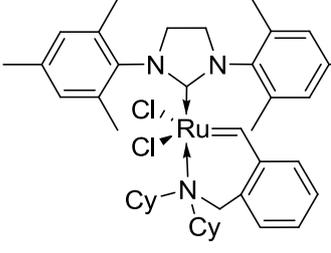
Продолжение таблицы Б.1

Обозначение	Структурная формула	Название
1	2	3
3e		[1,3-Бис-(2,6-диметилфенил)-2-имидазолидинилиден] (трициклогексилфосфин) изопентиленрутенийдихлорид (
75		[1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден](N,N-дипиридил)изопентиленрутенийдихлорид
54a		[1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлоро(2-N,N-диметиламинометилбензилиден)рутений
54б		[1,3-бис-(2,6-диметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлоро(2-N,N-диметиламинометилбензилиден)рутений
69a		[1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлоро(2-N,N-диэтиламинометилбензилиден)рутений

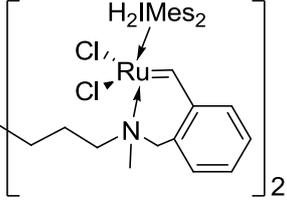
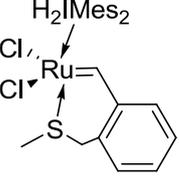
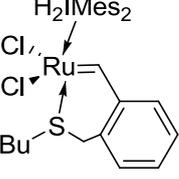
Продолжение таблицы Б.1

Обозначение	Структурная формула	Название
1	2	3
<b>696</b>		[1,3-бис-(2,6-диметилфенил)-2-имидазолидинилен]дихлоро(2-N,N-диэтиламинометилбензилиден)рутений
<b>70a</b>		[1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилен]дихлоро(2-(N-пиперидилметил)бензилиден)рутений
<b>706</b>		[1,3-бис-(2,6-диметилфенил)-2-имидазолидинилен]дихлоро(2-(N-пиперидилметил)бензилиден)рутений
<b>71a</b>		[1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилен]дихлоро(2-морфолинометилбензилиден)рутений

Продолжение таблицы Б.1

Обозначение	Структурная формула	Название
1	2	3
716		[1,3-бис-(2,6-диметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлоро(2-морфолинометилбензилиден)рутений
72a		[1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлоро(o-N-метил-N-фениламинометилбензилиден)рутений
73a		[1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлоро(2-N,N-диэтаноламинометилбензилиден)рутений
74a		[1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлоро(2-N,N-дициклогексиламинометилбензилиден)рутений

Продолжение таблицы Б.1

Обозначение	Структурная формула	Название
1	2	3
76		N1,N6-диметил-N1,N6-бис[дихлоро[1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилен](2-метилбензилен)рутений]гексан-1,6-диамин
77a		[1,3-бис-(2,6-диметилфенил)-2-имидазолидинилен]дихлоро(2-(метилмеркаптометил)бензилен)рутеный
77б		[1,3-бис-(2,6-диметилфенил)-2-имидазолидинилен]дихлоро(2-(бутилмеркаптометил)бензилен)рутеный