УДК 541.49+546.96

Гомоаннулярно дизамещенные рутеноцены, содержащие трифторметил(тетраметил)циклопентадиенильный лиганд

С. В. Сафронов,^{а*} А. А. Павлов,^а В. И. Соколов,^а А. А. Коридзе^б

^аИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Российская Федерация, 119991 Москва, ул. Вавилова, 28. Факс: (499) 135 5085. E-mail: sergiosfr-hcc@mail.ru ^бИнститут металлоорганической химии, Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили, Грузия, 0128 Тбилиси, просп. Чавчавадзе, 3. Факс: (995 32) 22 5107

Взаимодействие комплексов двухвалентного рутения $[Cp^FRuCl]_n$ и $[Cp^FRu(MeCN)_3]PF_6$ с замещенными пентафульвенами 1,2-(Me₂NCH)(CO₂Et)C₅H₃ и 1,3-(Me₂NCH)(CO₂Et)C₅H₃ с последующим гидролизом приводит к образованию новых гомоаннулярно дизамещенных рутеноценов {1,2-(CO₂Et)(CHO)C₅H₃}RuCp^F и {1,3-(CO₂Et)(CHO)C₅H₃}RuCp^F (Cp^F = C₅Me₄CF₃) соответственно.

Ключевые слова: металлоцены, рутений, рутеноцены, гомоаннулярный, гетероаннулярный, восстановление, циклопентадиенил, пентаметилциклопентадиенил, (трифторметил)тетраметилциклопентадиенил, формил, этоксикарбонил, пентафульвен, лиганд, сэндвичевый комплекс.

Гомоаннулярно дизамещенные металлоцены с легко трансформируемыми функциональными группами находят широкое применение в металлоорганической химии в качестве исходного сырья для синтеза разнообразных соединений. На основе 1,2-дизамещенных металлоценов, содержащих различные гетероатомы (P,P, P,N, P,O и др.), создан широкий класс перспективных асимметрических лигандов, находящих применение в металлокомплексном катализе¹⁻³. В то же время металлоцены, содержащие заместители в положениях 1 и 3 циклопентадиенильного кольца, являются наиболее труднодоступными соединениями и используются для получения бисфосфиновых хелатирующих лигандов, циклометаллирование которых подходящими реагентами позволяет получать пинцетные комплексы переходных металлов. Так, нашей группой недавно синтезированы первые комплексы родия⁴, иридия⁵⁻⁷, палладия⁸⁻¹² и рутения¹³⁻¹⁵ с пинцетными лигандами на основе металлоценов. Интерес к таким системам обусловлен их способностью активировать малые молекулы и углеводородные субстраты, катализировать ряд реакций.

Известно, что прямое введение двух заместителей в металлоценовое ядро с помощью реакций электрофильного замещения в подавляющем большинстве случаев приводит к гетероаннулярным 1,1'-производным. Поэтому поиск путей синтеза гомоаннулярно дизамещенных металлоценов представляет собой актуальную задачу. Существует два основных подхода для ее решения. Первый подход включает в себя методы, основанные на последовательном введении

© 2018 «Известия Академии наук. Серия химическая»

заместителей в циклопентадиенильное кольцо. Второй путь основан на взаимодействии подходящих железо- и рутенийсодержащих субстратов с функционализированными пентафульвенами, которое приводит к образованию гомоаннулярно 1,2- или 1,3-дизамещенных металлоценов. Ранее для получения предшественников пинцетных лигандов на основе ферроцена^{4,16}, рутеноцена^{6,14,16} и пентаметилрутеноцена¹¹ был использован второй путь. Существуют редкие примеры методов синтеза гомоаннулярно дизамещенных металлоценов, которые основаны на использовании циклопентадиенов и циклопентадиенид-анионов^{17,18}. Известно, что введение пяти метильных групп в циклопентадиенильный лиганд заметно увеличивает его стерический объем и донорную способность по отношению к центральному атому металла в сравнении с незамещенным Ср-лигандом (Ср = C_5H_5). Замена одной из метильных групп в Ср*-лиганде (Ср* = C_5Me_5) на трифторметильную группу ($Cp^F = C_5Me_4CF_3$) немного увеличивает объем пятичленного кольца, но при этом сохраняет электронный эффект лиганда на уровне незамещенного циклопентадиенила¹⁹. По этой причине синтез замещенных рутеноценов с Cp^F-лигандом также представляет определенный интерес.

Настоящая работа посвящена синтезу двух новых гомоаннулярно дизамещенных рутеноценов, в которых один из циклопентадиенильных фрагментов содержит четыре метильных и трифторметильную группу в качестве заместителей, а другой — этоксикарбонильную и формильную группы в положениях 1, 2 и 1, 3 соответственно.

Обсуждение полученных результатов

В качестве источника фрагмента Cp^FRu был использован димерный хлорид [Cp^FRuCl₂]₂^{19,20} (1), легко получаемый в одну стадию из хлорида рутения(III) и применяемый для получения сэндвичевых комплексов рутения.

Взаимодействием комплексов двухвалентного рутения $[Cp^FRuCl]_n$ (2a) и $[Cp^FRu(MeCN)_3]PF_6$ (2b) с замещенными пентафульвенами 1,2-(Me₂NCH)(CO₂Et)C₅H₃ (3a) и 1,3-(Me₂NCH)-(CO₂Et)C₅H₃ (3b) с последующим гидролизом мы осуществили синтез дизамещенных рутеноценов 1,2-(CO₂Et)(CHO)(C₅H₃)RuCp^F (4a) и 1,3-(CO₂Et)-(CHO)(C₅H₃)RuCp (4b) (схемы 1 и 2).

Схема 1





R¹ = CHO, R² = H (**4a**); R¹ = H, R² = CHO (**4b**)

Реагенты: *i*. [Red] (Red = (1) Zn, (2) LiBEt₃H, (3) SnCl₂), THF; *ii*. За или Зb; *iii*. KOH, H₂O/EtOH.



Первоначально раствор комплекса 1 в тетрагидрофуране обрабатывали цинковой пудрой при слабом нагревании до 35 °C, после чего добавляли пентафульвены **За** или **3b**, полученные по известной ме-

тодике¹⁶. Затем реакционную смесь перемешивали при нагревании несколько часов. Последующие стадии щелочного гидролиза и хроматографической очистки привели к образованию металлоценов 4а и 4b с выходами 46 и 48% соответственно. Мы предполагаем, что выход металлоценов может зависеть от природы восстановителя, влияющей на эффективность восстановления и образование побочных продуктов реакции; от реакционной способности промежуточно образующегося комплекса Ru^{II} по отношению к пентафульвенам и от потерь на стадии щелочного гидролиза иминиевых солей, получающихся в результате координации пентафульвенов к фрагменту Cp^FRu. Отметим, что пентаметильный 1,3-дизамещенный аналог соединения 4b, полученный в сходных условиях¹¹, выделен с выходом 65%. Ранее²¹, изучая взаимодействие 1,3-диформилиндена с комплексом 1 в присутствии цинка, мы предположили, что восстановление димера $[Cp^{F}RuCl_{2}]_{2}$ (1) в тетрагидрофуране приводит к образованию соединения двухвалентного рутения приблизительного состава $[Cp^FRuCl]_n$ (2a), похожего по строению на полученный в аналогичных условиях перметилированный аналог [Cp*RuCl]_n (см. лит.^{22,23}). Предпринятые нами попытки выделить предполагаемый комплекс 2а потерпели неудачу. Вместе с тем известно, что помимо цинка эффективным реагентом для восстановления перметилированного димера [Cp*RuCl₂]₂ является триэтилборогидрид лития в растворе ТГФ^{24,25}. Поэтому мы решили модифицировать синтез, выбрав в качестве реагентов для восстановления димера 1 помимо цинка триэтилборгидрид лития в ТГФ, а также безводный хлорид олова(п). Эксперименты показали, что использование LiBEt₃H в ТГФ дало незначительное увеличение выхода металлоценов 4а и 4b до 53 и 56% соответственно, однако отчасти затруднило очистку конечных продуктов от микропримесей. Наибольшие выходы рутеноценов 4а и 4b были получены в случае применения SnCl₂: 60 и 63% соответственно. Отметим, что цинк и хлорид олова были взяты с избытком по отношению к димеру 1, а LiBEt₃H в растворе $T\Gamma \Phi$ — в эквимольном относительно рутения количестве. Быстрее всего димерный комплекс $[Cp^FRuCl_2]_2$ (1) восстанавливается под действием LiBEt₃H, при этом нами отмечено выделение газа, предположительно молекулярного водорода, медленнее всего — цинковой пудрой.

Нам удалось поднять выходы рутеноценов **4a** и **4b** до 80 и 81% соответственно, использовав в качестве исходного соединения в реакции с пентафульвенами трисацетонитрильный комплекс двухвалентного рутения $[Cp^FRu(CH_3CN)_3]PF_6$ (**2b**)²⁶, содержащий лабильные ацетонитрильные лиганды (схема 2).

Реакция протекает гладко в растворе ацетонитрила при 40 °C за 3 ч. Первоначально образующиеся иминиевые соли с анионом PF_6 не выделяли, а сразу подвергали гидролизу. Процедура очистки и выделения продуктов полностью аналогичны таковым для реакции с участием $[Cp^FRuCl]_n$. Этот способ получения гомоаннулярно дизамещенных рутеноценов





Реагенты: *i*. За или Зь, MeCN; *ii*. КОН, H₂O/EtOH.

4	R ¹	R ²	Выход (%)
а	CHO	Н	80
b	н	CHO	81

предпочтительнее с точки зрения выхода, однако в целом более трудоемкий ввиду ограниченной доступности комплекса 2b. Строение металлоценов 4a и **4b** подтверждено данными спектроскопии ЯМР ¹Н, 19 F, 13 C $\{^{1}$ H $\}$, а также элементным анализом. Отнесение основных сигналов в спектрах ${}^{1}H$ и ${}^{13}C{}^{1}H$ проведено с привлечением методов корреляционной двумерной спектроскопии ЯМР ¹Н—¹³С НМQС и НМВС. Однако полное соответствие сигналов в спектрах ¹³С рутеноценов 4а и 4b установлено лишь для дизамещенного циклопентадиенильного фрагмента. Нумерация атомов для соединений 4a и 4b приведена на схеме 2. Отметим, что использованные в работе методы двумерной спектроскопии в нашем случае не дают возможности однозначно соотнести между собой химические сдвиги неэквивалентных ядер общим обозначением α' и α" Ср^F-лиганда в спектрах ЯМР ¹Н, ¹³С. Также мы не смогли точно соотнести между собой химические сдвиги группы атомов углерода С(7'), С(7") и С(8'), С(8").

Экспериментальная часть

Реакции проводили в атмосфере аргона с использованием абсолютированных по стандартным методикам растворителей. Операции, связанные с выделением продуктов реакций, осуществляли на воздухе. Использовали следующие коммерчески доступные реагенты: цинковую пудру, хлорид олова(II), триэтилборогидрид лития в ТГФ (1 *M*). Исходные соединения — [Cp^FRuCl₂]₂ (1)^{19,20}, $[Cp^{F}Ru(MeCN)_{3}]PF_{6}$ (2b)²⁶, 1,2-(Me₂NCH)(CO₂Et)C₅H₃ (**3a**) и 1,3-(Me₂NCH)(CO₂Et)C₅H₃ (**3b**)¹⁶ — получали по известным методикам. Пентафульвен 3b использовали в виде неразделимой смеси *E*- и *Z*-изомеров (*E*/*Z* ≈ 1.3 : 1). Спектры ЯМР ¹Н регистрировали на спектрометрах «Bruker Avance-400» и «Bruker Avance-600» (400.13 и 600.22 МГц соответственно) при комнатной температуре. Спектры ЯМР ${}^{13}C{}^{1}H$, двумерные спектры ${}^{1}H{-}{}^{13}C$ HMQC и HMBC регистрировали на спектрометре «Bruker Avance-600» (при 150.93 МГц для ${}^{13}C{}^{1}H$) при комнатной температуре. Химические сдвиги ЯМР ¹Н и ${}^{13}C{}^{1}H$ приведены в δ -шкале, в качестве внутреннего стандарта использовались остаточные сигналы дейтерированного растворителя (CDCl₃). Спектры ЯМР ¹⁹F зарегистрированы при комнатной температуре на спектрометре «Bruker Avance-400», приведены в δ-шкале и измерены относительно внешнего стандарта CFCl₃ при 376.50 МГц. Элементный анализ выполнен в лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН.

1. Получение η^5 -[1-(этоксикарбонил)-2-(формил)циклопентадиенил]- η^5 -[1'-(трифторметил)-2',3',4',5'-(тетраметил)циклопентадиенил]рутения(III) (4a)

1.1. Восстановление [Cp^FRuCl₂]₂ с помощью цинковой пудры и дальнейшее взаимодействие с 1-(этоксикарбонил)-6-(диметиламино)пентафульвеном (За). К суспензии $[(C_5Me_4CF_{-3})RuCl_2]_2$ (360 мг, 0.50 ммоля) в 8 мл абс. тетрагидрофурана добавили цинковую пудру (200 мг, 3.08 ммоля) при 35 °C и реакционную смесь перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 2 ч. При этом после прибавления реактива цвет раствора в течение 30 мин постепенно менялся с красно-коричневого на зелено-синий, а еще через 1.5 ч — на оранжево-коричневый. Затем к реакционной массе прибавили 195 мг (1.01 ммоля) 1-(этоксикарбонил)-6-(диметиламино)пентафульвена (За) в 4 мл ТГФ. Смесь перемешивали в течение 3 ч при 40 °С, затем отфильтровали от избытка цинка. Раствор упарили. К остатку прибавили 8 мл 0.5 М (4.0 ммоля) раствора КОН в воде, 12 мл этанола и 15 мл дихлорметана. Смесь перемешивали 2 ч при комнатной температуре. Затем слои разделили и водно-спиртовой слой многократно экстрагировали дихлорметаном до бесцветной вытяжки. Объединенные органические фракции промыли насыщенным водным раствором хлорида натрия, затем сушили над MgSO₄. Раствор упарили. Остаток нанесли на хроматографическую колонку длиной 10 см, заполненную силикагелем. Смесью гексан-дихлорметан (от 5:1 до 3:1) элюировали светло-желтую полосу. Раствор упарили в вакууме, остаток перекристаллизовали из гексана. Продукт сушили в вакууме при комнатной температуре. Получили светложелтый кристаллический порошок. Выход 4а составил 210 мг (46%). Спектр ЯМР $^1 H$ (CDCl₃, δ , м.д., \textit{J}/Γ ц): 1.34 (т, 3 H, CH₂C<u>H</u>₃, 'J_{H,H} = 7.1); 1.80, 1.81 (оба с, по 3 H, С(10')<u>Н</u>₃, С(10")<u>Н</u>₃); 1.92, 1.93 (оба м, по 3 H, С(9')<u>Н</u>₃, С(9")<u>Н</u>₃); 4.26—4.27 (оба д.к, по 1 Н, С<u>Н</u>НСН₃, СН<u>Н</u>СН₃, $J_{H,H} = 7.1, "J_{H,H} = 11.0$; 4.84 (вирт.т, 1 H, C₅H(4), $J_{\rm H,H} = 2.7$; 5.13 (д.д. 1 H, C₅H(3), $J_{\rm H,H} = 1.4$, " $J_{\rm H,H} =$ = 2.7); 5.23 (д.д. 1 H, C₅H(5), $'J_{H,H}$ = 1.4, $''J_{H,H}$ = 2.7); 10.22 (с, 1 H, CHO). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, δ , м.д., J/Γ ц): -53.75 (с, 3 F, CF₃). Спектр ЯМР ¹³С{¹H} (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 10.47, 10.66 (оба с, по 1 С, С(10')H₃, , С(10")H₃); 10.87, 11.18 (оба м, по 1 С, С(9')Н₃, С(9")Н₃); 14.41 (с, 1 С, CO₂CH₂<u>C</u>H₃); 60.92 (c, 1 C, CO₂<u>C</u>H₂CH₃); 75.73 (c, 1 C, C(3)); 78.51 (c, 1 C, C(4)); 78.72 (c, 1 C, C(1)); 80.23 (c, 1 C, C(5)); 80.68 (κ , 1 C, C(6), $J_{C,F}$ = 36.3); 85.27 (c, 1 C, C(2)); 87.10, 87.21 (оба с, по 1 С, С(8'), С(8") или С(7'), С(7")); 90.76, 90.80 (оба с, по 1 С, С(8'), С(8") или С(7'), С(7")); 126.83 (к, 1 С, <u>С</u>F₃, *J*_{С,F} = 270.3); 167.80 (с, 1 С, <u>С</u>O₂Et); 191.74 (с, 1 С, СНО). Найдено (%): С, 50.27; Н, 4.72; F, 12.41. С₁₉H₂₁F₃O₃Ru. Вычислено (%): С, 50.11; Н, 4.65; F, 12.51.

1.2. Восстановление [Cp^FRuCl₂]₂ с помощью LiBEt₃H и дальнейшее взаимодействие с пентафульвеном За. К охлажденной до 5 °C суспензии $[(C_5Me_4CF_3)RuCl_2]_2$ (435 мг, 0.60 ммоля) в 15 мл абс. тетрагидрофурана внесли через шприц 1.2 мл 1 M (1.2 ммоля) раствора LiBEt₃H в ТГФ и реакционную смесь перемешивали при этой температуре в течение 15 мин и затем еще 15 мин при комнатной температуре. После прибавления реактива раствор потемнел, оставаясь красно-коричневым. Реакция сопровождалась выделением газа. К реакционной массе прибавили 235 мг (1.22 ммоля) соединения За в 5 мл ТГФ. Смесь перемешивали в течение 3 ч при 40 °С, затем упарили. К остатку прибавили 10 мл 0.5 М (5.0 ммолей) раствора КОН в воде, 15 мл этанола и 20 мл дихлорметана. Смесь интенсивно перемешивали 2 ч при комнатной температуре. Затем слои разделили и водно-спиртовой слой многократно экстрагировали дихлорметаном. Объединенные органические фракции промыли насыщенным водным раствором хлорида натрия, затем высушили над MgSO₄. Раствор упарили в вакууме. Остаток нанесли на хроматографическую колонку длиной 15 см, заполненную силикагелем. Светло-желтую полосу элюировали бензолом и далее смесью бензол-диэтиловый эфир (5:1). Растворитель удалили в вакууме. Остаток перекристаллизовали из гексана. Если продукт содержал микропримеси, то его повторно хромато-графировали на окиси алюминия; элюент - смесь гексан-дихлорметан (от 3 : 1 до 1 : 1). Выход За составил 290 мг (53%).

1.3. Восстановление [Cp^FRuCl₂]₂ с помощью SnCl₂ и дальнейшее взаимодействие с пентафульвеном За. К суспензии [(C₅Me₄CF₃)RuCl₂]₂ (500 мг, 0.69 ммоля) в 10 мл абс. тетрагидрофурана прибавили безводный SnCl₂ (400 мг, 2.11 ммоля) при комнатной температуре и реакционную смесь перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 1 ч. При этом сразу после прибавления реактива цвет раствора изменился с красно-коричневого на зеленосиний, а еще через 15-20 мин - на оранжево-коричневый. Затем к реакционной массе прибавили 270 мг (1.40 ммоля) 1-(этоксикарбонил)-6-(диметиламино)пентафульвена (3а) в 5 мл ТГФ. Смесь перемешивали в течение 3 ч при 40 °C, после чего отогнали в вакууме большую часть растворителя. К остатку добавили 20 мл 0.5 М (10 ммолей) раствора КОН в воде, 30 мл этанола и 50 мл дихлорметана. Смесь перемешивали 2 ч при комнатной температуре. Затем слои разделили и водно-спиртовую фракцию многократно экстрагировали дихлорметаном до бесцветной вытяжки. Объединенные органические фракции промыли насыщенным водным раствором хлорида натрия, затем высушили над MgSO₄. Раствор упарили в вакууме. Остаток нанесли на хроматографическую колонку длиной 10 см, заполненную силикагелем. Светложелтую полосу элюировали бензолом и далее смесью бензол-дихлорметан (5:1). Раствор упарили в вакууме. Остаток перекристаллизовали из гексана. Продукт высушили в вакууме при комнатной температуре. Получили светложелтый кристаллический порошок. Выход 4а составил 380 мг (60%).

1.4. Взаимодействие [Cp^FRu(MeCN)₃]PF₆ с пентафульвеном **3а.** К раствору [Cp^FRu(CH₃CN)₃]PF₆ (700 мг, 1.25 ммоля) в 50 мл ацетонитрила прибавили 245 мг (1.27 ммоля) пентафульвена **3а.** Реакционную смесь перемешивали

в течение 3 ч при 40 °C, затем упарили. К остатку прибавили 10 мл 0.5 M раствора КОН (5 ммолей) в воде, 15 мл этанола и 20 мл дихлорметана. Смесь перемешивали 1 ч при комнатной температуре. Затем слои разделили и водноспиртовой слой экстрагировали дихлорметаном (4×20 мл), объединенные органические фракции промыли насыщенным водным раствором хлорида натрия, затем сушили над MgSO₄. Раствор упарили в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке длиной 10 см с силикагелем; светложелтую полосу элюировали смесью гексан—дихлорметан (2 : 1). Раствор упарили, остаток перекристаллизовали из гексана. Выход **4a** составил 455 мг (80%).

2. Получение η^5 -[1-(этоксикарбонил)-3-(формил)циклопентадиенил]- η^5 -[1'-(трифторметил)-2',3',4',5'-(тетраметил)циклопентадиенил]рутения(11) (4b)

2.1. Восстановление [Cp^FRuCl₂]₂ с помощью цинковой пудры и дальнейшее взаимодействие с 2-(этоксикарбонил)-6-(диметиламино)пентафульвеном (3b). Использованы те же загрузки реагентов, что и в разделе 1.1. Реакция, стадии гидролиза и экстракции проведены так же, как в разделе 1.1. Остаток после процедур выделения нанесли на хроматографическую колонку длиной 10 см, заполненную силикагелем. Продукт элюировали смесью гексан-дихлорметан (от 3 : 1 до 1 : 1). Раствор упарили в вакууме. Остаток перекристаллизовали из гексана. Получили желтый кристаллический порошок. Выход 4b составил 220 мг (48%). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, δ, м.д., *J*/Гц): 1.32 (т, 3 H, CH₂C<u>H₃</u>, $J_{\text{H,H}} = 7.15$; 1.81, 1.83 (оба с, по 3 H, C(10')<u>H</u>₃, C(10'')<u>H</u>₃); $1.88{-}1.89\,(\text{m}, 6~\text{H}, \text{C}(9^{\prime})\underline{\text{H}}_{3}, \text{C}(9^{\prime\prime})\underline{\text{H}}_{3}); 4.23~(\text{K}, 2~\text{H}, \text{C}\underline{\text{H}}_{2}\text{C}\text{H}_{3},$ $J_{\rm H,H} = 7.15$); 5.03 (д.д, 1 H, C₅H(4), $J_{\rm H,H} = 1.2$, $J_{\rm H,H} = 1.2$ = 2.7); 5.19 (д.д, 1 H, C₅H(5), $J_{H,H}$ = 1.1, $J_{H,H}$ = 2.7); 5.40 (вирт.т, 1 H, C₅H(2), 'J_{H,H} = 1.2); 9.53 (с, 1 H, CHO). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, δ, м.д., *J*/Гц): –53.68 (с, 3 F, CF₃). Спектр ЯМР ¹³С{¹H} (CDCl₃, δ, м.д., *J*/Гц): 10.52 (с, 1 С, С(10′)H₃ или C(10")H₃); 10.67, 10.73 (оба м, по 1 C, C(9')H₃, C(9")H₃); 10.75 (с, 1 С, С(10')Н₃ или С(10")Н₃); 14.39 (с, 1 С, CO₂CH₂CH₃); 60.83 (c, 1 C, CO₂CH₂CH₃); 75.24 (c, 1 C, С(2)); 75.69 (с, 1 С, С(4)); 78.61 (с, 1 С, С(5)); 80.47 (к, 1 С, C(6), $J_{C,F}$ = 36.3); 82.39 (c, 1 C, C(1)); 87.04 (c, 2 C, C(7'), С(7") или С(8'), С(8")); 87.58 (с, 1 С, С(3)); 90.59 (с, 2 С, С(7'), С(7") или С(8'), С(8")); 126.83 (к, 1 С, <u>С</u>F₃, J_{С.F} = = 270); 166.73 (с, 1 С, <u>С</u>О₂Еt); 189.18 (с, 1 С, СНО). Найдено (%): С, 50.28; Н, 4.78, F, 12.38. С₁₉Н₂₁F₃O₃Ru. Вычислено (%): С, 50.11; Н, 4.65; F, 12.51.

2.2. Восстановление $[Cp^FRuCl_2]_2$ с помощью LiBEt₃H и дальнейшее взаимодействие с пентафульвеном 3b. Использованы те же загрузки реагентов, что и в разделе 1.2. Реакция, стадии гидролиза и выделения проведены так же, как описаны в разделе 1.2. Выход 4b составил 305 мг (56%).

2.3. Восстановление $[Cp^FRuCl_2]_2$ с помощью SnCl_2 и дальнейшее взаимодействие с пентафульвеном 3b. Использованы те же загрузки реагентов, что и в разделе 1.3. Реакция, стадии гидролиза и экстракции проведены аналогично описанным выше (см. раздел 1.3). Остаток после процедур выделения нанесли на хроматографическую колонку длиной 10 см, заполненную силикагелем. Продукт элюировали смесью гексан—дихлорметан (от 3 : 1 до 1 : 1). Раствор упарили в вакууме. Остаток перекристаллизовали из гексана. Выход 4b составил 395 мг (63%).

2.4. Взаимодействие [Cp^FRu(MeCN)₃]PF₆ с пентафульвеном 3b. К раствору [Cp^FRu(MeCN)₃]PF₆ (1.4 г, 2.51 ммоля) в 75 мл ацетонитрила прибавили 485 мг (2.51 ммоля) пентафульвена 3b. Реакционную смесь перемешивали в течение 3 ч при 40 °C, затем упарили. К остатку прибавили 20 мл 0.5 *М* раствора КОН (10 ммолей), 15 мл этанола и 30 мл дихлорметана. Смесь перемешивали 1 ч при комнатной температуре. Затем слои разделили, водно-спиртовой слой экстрагировали дихлорметаном (4×30 мл), объединенные органические фракции промыли насыщенным водным раствором хлорида натрия, затем высушили над MgSO₄. Раствор упарили в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке длиной 5 см с силикагелем; светложелтую полосу элюировали смесью гексан—дихлорметан (2 : 1). Раствор упарили, остаток перекристаллизовали из гексана. Выход **4b** составил 925 мг (81%).

Строение полученных соединений изучено с использованием оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-00361а).

Список литературы

- 1. A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes: homogeneous catalysis, organic synthesis, materials science*, VCH-Wiley, Weinheim, Germany, 1995.
- P. Barbaro, C. Bianchini, G. Giambastiani, S. L. Parisel, Coord. Chem. Rev., 2004, 248, 2131.
- R. C. J. Atkinson, V. C. Gibson, N. J. Long, *Chem. Soc. Rev.*, 2004, 33, 313.
- А. А. Коридзе, А. М. Шелоумов, С. А. Куклин, В. Ю. Лагунова, И. И. Петухова, Ф. М. Долгушин, М. Г. Езерницкая, П. В. Петровский, А. А. Мачарашвили, Р. В. Чедиа, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2002, 988 [А. А. Koridze, А. М. Sheloumov, S. A. Kuklin, V. Yu. Lagunova, I. I. Petukhova, F. M. Dolgushin, M. G. Ezernitskaya, P. V. Petrovskii, A. A. Macharashvili, R. V. Chedia, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.*), 2002, **51**, 1077].
- А. А. Коридзе, А. М. Шелоумов, С. А. Куклин, В. Ю. Лагунова, И. И. Петухова, П. В. Петровский, Изв. АН. *Сер. хим.*, 2003, 492 [А. А. Koridze, А. М. Sheloumov, S. A. Kuklin, V. Yu. Lagunova, I. I. Petukhova, P. V. Petrovskii, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2003, **52**, 516].
- 6. S. A. Kuklin, A. M. Sheloumov, F. M. Dolgushin, M. G. Ezernitskaya, A. S. Peregudov, P. V. Petrovskii, A. A. Koridze, *Organometallics*, 2006, 25, 5466.
- A. V. Polukeev, P. V. Petrovskii, A. S. Peregudov, M. G. Ezernitskaya, A. A. Koridze, *Organometallics*, 2013, 32, 1000.
- A. A. Koridze, S. A. Kuklin, A. M. Sheloumov, F. M. Dolgushin, V. Yu. Lagunova, I. I. Petukhova, M. G. Ezernitskaya, A. S. Peregudov, P. V. Petrovskii, E. V. Vorontsov, M. Baya, R. Poli, *Organometallics*, 2004, 23, 4585.
- 9. А. А. Коридзе, С. А. Куклин, А. М. Шелоумов, М. В. Кондрашов, Ф. М. Долгушин, А. С. Перегудов, П. В. Петровский, Изв. АН. Сер. хим., 2003, 2607 [А. А. Koridze, S. A. Kuklin, А. М. Sheloumov, М. V. Kondrashov, F. M. Dolgushin, A. S. Peregudov, P. V. Petrovskii, Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.), 2003, 52, 2754].
- А. А. Коридзе, С. А. Куклин, А. М. Шелоумов, М. В. Кондрашов, Ф. М. Долгушин, М. Г. Езерницкая, П. В. Петровский, Е. В. Воронцов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2003,

2610 [A. A. Koridze, S. A. Kuklin, A. M. Sheloumov, M. V. Kondrashov, F. M. Dolgushin, M. G. Ezernitskaya, P. V. Petrovskii, E. V. Vorontsov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2003, **52**, 2757].

- С. А. Куклин, Ф. М. Долгушин, П. В. Петровский, А. А. Коридзе, Изв. АН. Сер. хим., 2006, 1879 [S. A. Kuklin, F. M. Dolgushin, P. V. Petrovskii, A. A. Koridze, Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.), 2006, 55, 1950].
- 12. A. M. Sheloumov, P. Tundo, F. M. Dolgushin, A. A. Koridze, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 572.
- А. М. Шелоумов, Ф. М. Долгушин, М. В. Кондрашов, П. В. Петровский, Х. А. Барбакадзе, О. И. Лекашвили, А. А. Коридзе, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2007, 1695 [А. М. Sheloumov, F. M. Dolgushin, M. V. Kondrashov, P. V. Petrovskii, Kh. A. Barbakadze, O. I. Lekashvili, A. A. Koridze, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2007, **56**, 1757].
- 14. С. В. Сафронов, А. М. Шелоумов, А. З. Крейндлин, А. А. Камышова, Ф. М. Долгушин, А. Ф. Смольяков, П. В. Петровский, М. Г. Езерницкая, А. А. Коридзе, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2010, 1694 [S. V. Safronov, A. M. Sheloumov, A. Z. Kreindlin, A. A. Kamyshova, F. M. Dolgushin, A. F. Smolyakov, P. V. Petrovskii, M. G. Ezernitskaya, A. A. Koridze, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.*), 2010, **59**, 1740].
- A. A. Koridze, A. V. Polezhaev, S. V. Safronov, A. M. Sheloumov, F. M. Dolgushin, M. G. Ezernitskaya, B. V. Lokshin, P. V. Petrovskii, A. S. Peregudov, *Organometallics*, 2010, **29**, 4360.
- 16. P. Bickert, B. Hildebrandt, K. Hafner, *Organometallics*, 1984, **3**, 653.
- Д. В. Муратов, А. С. Романов, А. Р. Кудинов, Изв. АН. Сер. хим., 2014, 2485 [D. V. Muratov, A. S. Romanov, A. R. Kudinov, Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.), 2014, 63, 2485].
- D. S. Perekalin, A. R. Kudinov, *Coord. Chem. Rev.*, 2014, 276, 153.
- O. V. Gusev, M. A. Ievlev, T. A. Peganova, M. G. Peterleitner, P. V. Petrovskii, Yu. F. Oprunenko, N. A. Ustynyuk, J. Organomet. Chem., 1998, 551, 93.
- 20. O. V. Gusev, M. A. Ievlev, K. A. Lyssenko, P. V. Petrovskii, N. A. Ustynyuk, P. M. Maitlis, *Inorg. Chim. Acta*, 1998, 280, 249.
- 21. С. В. Сафронов, А. М. Шелоумов, П. В. Петровский, М. Г. Езерницкая, А. А. Коридзе, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2012, 2048 [S. V. Safronov, A. M. Sheloumov, P. V. Petrovskii, M. G. Ezernitskaya, A. A. Koridze, *Russ. Chem. Bull.* (*Int. Ed.*), 2012, **61**, 2065].
- B. Chaudret, F. A. Jalon, M. Perez-Manrique, F. Lahoz, F. J. Plou, R. A. Sanches-Delgado, *N. J. Chem.*, 1990, 14, 331.
- 23. B. Chaudret, F.A. Jalon, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1988, 711.
- 24. P. J. Fagan, M. D. Ward, J. C. Calabrese, J. Am. Chem. Soc., 1989, 111, 1698.
- 25. P. J. Fagan, W. S. Mahoney, J. C. Calabrese, I. D. Williams, Organometallics, 1990, 9, 1843.
- 26. J. K. Evju, K. R. Mann, Organometallics, 2002, 21, 993.

Поступила в редакцию 6 июня 2017; после доработки — 31 октября 2017; принята к публикации 10 ноября 2017