ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

P3346/97

Stanisław KROMPIEC

IZOMERYZACJA ALKENÓW I ICH FUNKCYJNIE PODSTAWIONYCH POCHODNYCH KATALIZOWANA KOMPLEKSAMI RUTENU

CHEMIA z. 136

GLIWICE 1997

POLITECHNIKA ŚLĄSKA ZESZYTY NAUKOWE Nr 1367

Stanisław KROMPIEC

IZOMERYZACJA ALKENÓW I ICH FUNKCYJNIE PODSTAWIONYCH POCHODNYCH KATALIZOWANA KOMPLEKSAMI RUTENU

3346/97

OPINIODAWCY Dr hab. Jacek Guliński Dr hab. Anna Trzeciak

KOLEGIUM REDAKCYJNE

_

_

—

- REDAKTOR NACZELNY REDAKTOR DZIAŁU
- Prof. dr hab. inż. Jan Bandrowski Dr hab. Jerzy Ciba -Prof. Politechniki Śląskiej Mgr Elżbieta Lesko

SEKRETARZ REDAKCJI

REDAKCJA Mgr Kazimiera Szafir

REDAKCJA TECHNICZNA Alicja Nowacka

Wydano za zgodą Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0372-9494

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej ul. Kujawska 3, 44 - 100 Gliwice

 Nakl. 110 + 83
 Ark. wyd. 14
 Ark. druk. 11
 Papier offset. kl. III 70 x 100, 80 g

 Oddano do druku 17.09.1997
 Podpis. do druku 17.09.1997
 Druk ukończ. w październiku 1997

Fotokopie, druk i oprawę wykonał "ROLEK", Gliwice, ul. Kazimierza Wielkiego 4

SPIS	TREŚCI

	str.
1. WPROWADZENIE	7
Wykaz stosowanych skrótów	10
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA	11
2.1. Wstęp	11
2.2. Izomeryzacja układów allilowych nie zawierających dodatkowych podstawników	w
allilowym fragmencie cząsteczki	12
2.2.1. Wstęp	12
2.2.2. Izomeryzacja 3-C funkcyjnie podstawionych 1-propenów	13
2.2.3. Izomeryzacja 3-N funkcyjnie podstawionych 1-propenów	16
2.2.4. Izomeryzacja 3-O funkcyjnie podstawionych 1-propenów	17
2.3. Izomeryzacja układów allilowych zawierających dodatkowe podstawniki w allilow	/ym
fragmencie cząsteczki	20
2.4. Indukcja asymetryczna i stereoróżnicowanie kinetyczne w reakcjach izomeryzacji	33
2.5. Reakcje uboczne, towarzyszące migracji wiązania podwójnego	34
2.6. Układy allilowe, których izomeryzacji nie badano wobec kompleksów rutenu	37
2.7. Związki pomiędzy strukturą a reaktywnością w reakcjach układów allilowych	ı z
kompleksami rutenu	38
2.7.1. Wstęp	38
2.7.2. Wpływ grupy funkcyjnej Q na kierunek i szybkość reakcji pomiędzy układem allilow	ym
a kompleksem rutenu	38
2.7.3. Wpływ podstawników obecnych w allilowym fragmencie cząsteczki na kierune	k i
szybkość reakcji układu allilowego z kompleksem rutenu	40
2.7.4. Struktura kompleksu rutenu a jego aktywność i selektywność katalityczna w reakcj	ach
izomeryzacji	42
2.7.5. Wpływ rozpuszczalników na szybkość i kierunek reakcji pomiędzy układem allilowy	ma
kompleksem rutenu	45
2.8. Mechanizmy katalizowanej przez kompleksy rutenu migracji wiązania podwójneg	o i
izomeryzacji E-Z	48
3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ WŁASNYCH	. 62
3.1 Wstep: dorobek naukowy autora związany tematycznie z rozprawa	62
שניין אין אין אין אין אין אין אין אין אין	

3.3. Izomeryzacja układów allilowych nie zawierających dodatkowych podstawników	w
allilowym fragmencie cząsteczki	66
3.3.1. Izomeryzacja 3-C funkcyjnie podstawionych 1-propenów	67
3.3.2. Izomeryzacja 3-Si, 3-Ge i 3-Sn funkcyjnie podstawionych 1-propenów	74
3.3.3. Izomeryzacja 3-N funkcyjnie podstawionych 1-propenów	77
3.3.4. Izomeryzacja 3-O funkcyjnie podstawionych 1-propenów	82
3.3.5. Izomeryzacja 3-B, 3-P i 3-S funkcyjnie podstawionych 1-propenów	90
 Izomeryzacja układów allilowych, zawierających dodatkowe podstawniki w allilowyr fragmencie cząsteczki. 	n 92
3.5. Indukcja asymetryczna i stereoróżnicowanie kinetyczne w reakcjach izomeryzacji	104
3.6. Układy allilowe, które ulegały głównie innym przemianom niż izomeryzacja, lu pozostawały niezmienione	. 104
3.7 Reakcie uboczne towarzyczące migracji wiazania podwójnoco	. 106
3.8 Związki pomiedzy struktura a reakturnościa w reakciech ultat (111	. 109
komplekcemi nitenu	Z
3 8 1 Weten	. 116
3.8.2 Writer grupy furkavinei O na kierwalt i zwillout zwill a 11 1 11	. 116
a kompleksem rutenu	n . 116
3.8.3. Wpływ podstawników obecnych w allilowym fragmencie cząsteczki na kierunek	i
szybkość reakcji układu allilowego z kompleksem rutenu	. 123
3.8.4. Struktura kompleksu a jego aktywność i selektywność katalityczna	. 124
3.8.5. Wpływ rozpuszczalników na szybkość i kierunek reakcji pomiędzy układem allilowym a kompleksem rutenu	a 120
3.9 Mechanizmy katalizowanych przez komplekcy zutenu miczosii usiczonia podustia or	: 130
izomeryzacji E.7	1
3 10 Możliwości wykorzystania uzyników badań w cynteria orzeniernej w tewnowy	136
5.10. Mozhwoser wykorzystania wynikow oadan w syntezie organicznej - podsumowanie	144
4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI	150
5. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	156
5.1. Wstęp	156
5.2. Układy allilowe i inne reagenty stosowane w badaniach	156
5.3. Kompleksy rutenu - prekursory katalizatorów	159
5.4. Metodyka prowadzenia reakcji izomeryzacji	159
5.5. Analiza składu mieszanin poreakcyjnych i wydzielanie produktów izomeryzacji	160
LITERATURA	161
STDESZOZENIE	
STRESZCZENIE	171

CONTENTS	
CONTENTS	
	р.
INTRODUCTION	
And and the second s	
List of Abbreviations	
2. LITERATURE REVIEW	
2.1. Introduction	
2.2. Isomerization of allyl systems without additional substituents in allyl molecule	l function of 12
2.2.1. Introduction	
2.2.2. Isomerization of 3-C functionally substituted 1-propenes	
2.2.3. Isomerization of 3-N functionally substituted 1-propenes	
2.2.4. Isomerization of 3-O functionally substituted 1-propenes	
2.3. Isomerization of allyl systems containing additional substituents in ally	l function of
molecule	
2.4. Asymmetric induction and kinetic stereoselection in isomerization reactions	
2.5. Side reactions accompanying double bond migration	
2.6. Allyl systems for which isomerization in the presence of ruthenium comp examined	lexes was not
2.7. Relationships between structure and reactivity in the reactions of allyl	systems with
ruthenium complexes	
2.7.1. Introduction	
2.7.2. Influence of the functional group Q on the course and rate of the reactions	between allyl
system and ruthenium complex	
2.7.3. Influence of the substituents present in allyl function of molecule on the c	ourse and rate
of the reactions between allyl system and ruthenium complex	
2.7.4. Structure of ruthenium complex versus its activity and catalytic	selectivity in
isomerization reactions	
2.7.5. Influence of solvents on the rate and course of the reactions between all	yl system and
ruthenium complex	
2.8. Mechanisms of ruthenium complexes-catalyzed double bond migrat	ion and E-Z
isomerization	
3. RESULTS AND DISCUSSION	
3.1. Introduction, scientific output of author relevant to the dissertation	
3.2. Ruthenium complexes - precursors of the catalysts of isomerization	

3.3. Isomerization of allyl systems without additional substituents in allyl function of
molecule
3.3.1. Isomerization of 3-C functionally substituted 1-propenes
3.3.2. Isomerization of 3-Si, 3-Ge and 3-Sn functionally substituted 1-propenes
3.3.3. Isomerization of 3-N functionally substituted 1-propenes
3.3.4. Isomerization of 3-O functionally substituted 1-propenes
3.3.5. Isomerization of 3-B, 3-P and 3-S functionally substituted 1-propenes
3.4. Isomerization of allyl systems containing additional substituents in allyl function of
molecule
3.5. Asymmetric induction and kinetic stereoselection in isomerization reactions 104
3.6. Allyl systems undergoing mainly processes other than isomerization or remaining
unaltered
3.7. Side reactions accompanying double bond migration
3.8. Relationships between structure and reactivity in the reactions of allyl systems with
ruthenium complexes
3.8.1. Introduction
3.8.2. Influence of the functional group Q on the course and rate of the reactions between allyl
system and ruthenium complex116
3.8.3. Influence of the substituents present in allyl function of molecule on the course and rate
of the reactions between allyl system and ruthenium complex 123
3.8.4. Structure of ruthenium complex versus its activity and catalytic selectivity
3.8.5. Influence of solvents on the rate and course of the reactions between allyl system and
ruthenium complex
3.9. Mechanisms of ruthenium complexes-catalyzed double bond migration and E-Z
isomerization
3.10. Possibility of utilization of the results in organic synthesis - recapitulation
4. CONCLUSION
5. EXPERIMENTAL
5.1. Introduction
5.2. Allyl systems and other reagents used in the study
5.3. Ruthenium complexes - precursors of the catalysts
5.4. Methodology for the isomerization reactions
5.5. Analysis of the composition of post-reaction mixtures and separation of the products of
isomerization
REFERENCES
SUMMARY

1. WPROWADZENIE

Przedmiotem niniejszej rozprawy jest izomeryzacja alkenów i ich funkcyjnie podstawionych pochodnych katalizowana kompleksami rutenu. Obiektem rozważań jest więc proces ustalania się równowagi pomiędzy układem allilowym i 1-propenylowym (ogólnie - winylowym). Badaną reakcję przedstawia następujący schemat:

(Ru) Q WWCH3

lub bardziej ogólnie:



Q = Et, Ph, CH₂=CH, CH₂=CHCH₂, PhC=C, MeC(O), Me₃Si, Ph₃Si, Me₂((Me₂CH)₂N)Si, (Me₃Si)₂N, PhC(O)NR (R = H, Me, Me₃C, Ph, Allil), 9-karbazolil, N-ftaloimidolil, PhS, Me₃CS, Ph₃CS, Allil₂P, Ph₂P, HO, AllilO, EtO, PhO, MeCOO, (EtO)₃SiO, (AllilO)₃SiO, [Ru] - kompleks rutenu

 $R^1 - R^4 = H$, Me, Et, Ph, OH, OMe, Me₃Si, CN, MeOCO,

Istotą badanego procesu jest migracja jednego atomu wodoru, wraz z towarzyszącą jej migracją wiązania podwójnego. Należy dodać, iż migracji wiązania towarzyszą też często zmiany konfiguracji - a więc izomeryzacja E-Z i niekiedy także R-S. Warto jednak wyraźnie zaznaczyć, że najwięcej uwagi poświęcono w niniejszej rozprawie tym reakcjom izomeryzacji, w których równowaga jest zdecydowanie przesunięta w stronę pochodnej winylowej. Ponadto izomeryzacja E-Z była obiektem zainteresowań w niniejszej pracy o tyle, o ile towarzyszyła migracji wiązania podwójnego w badanych układach allilowych.

Zdaniem Otsuki i Tani [1] migracja wiązania podwójnego w alkenach i ich funkcyjnie podstawionych pochodnych jest jedną z najintensywniej badanych reakcji katalitycznych. Zainteresowanie izomeryzacją alkenów i ich funkcyjnie podstawionych pochodnych wynika z kilku powodów. Po pierwsze, jest to wygodna metoda syntezy takich układów winylowych, jak: enaminy, azadieny, etery enoli, dieny sprzężone, winylosilany - trudniej dostępnych w inny sposób niż w wyniku izomeryzacji. Po wtóre, migracja wiązania podwójnego i izomeryzacja E-Z towarzyszą często tak ważnym reakcjom, jak; uwodornienie, oligomeryzacja i hydroformylacja alkenów, metateza alkenów i winylosilanów. Stąd też wynika konieczność badania izomeryzacji w kontekście do wyżej wymienionych przemian alkenów. Migracja wiązania podwójnego jest także kluczowym etapem procesu uwalniania grup funkcyjnych takich jak OH lub NH2, zabezpieczonych ugrupowaniem allilowym. Katalizatorami migracji wiązania podwójnego są: kwasy, zasady, metale i ich tlenki, glinokrzemiany, oraz kompleksy metali przejściowych. Wśród katalizatorów izomeryzacji szczególną pozycję zajmują właśnie kompleksy metali przejściowych. Ta ich szczególna pozycja wynika z następujących powodów:

- są bardzo uniwersalne, toteż pozwalają na izomeryzację wielu różnych układów allilowych;
- bardzo często są niezwykle selektywne, co pozwala na otrzymanie jednego tylko produktu migracji spośród kilku teoretycznie możliwych;
- katalizowane przez nie reakcje przebiegają często w bardzo łagodnych warunkach (czasami w temperaturze od -20 do +20°C);
- łatwa modyfikacja katalizatora (modyfikacja sfery koordynacyjnej atomu metalu) umożliwia sterowanie przebiegiem reakcji.

W literaturze opisano katalityczne właściwości w zastosowaniu do reakcji izomeryzacji, kompleksów prawie wszystkich metali przejściowych - zwłaszcza zaś metali grup 8 - 10. Zdecydowanie najwięcej prac dotyczy katalitycznych właściwości kompleksów rodu, rutenu i żelaza. Mimo iż zagadnieniu migracji wiązania podwójnego, katalizowanej przez kompleksy metali przejściowych, poświęcono ponad 400 prac (w tym ponad 80 dotyczy rutenu), wiele problemów pozostaje nierozwiązanych. W odniesieniu do rutenu dotyczy to zwłaszcza określenia obszaru zastosowań tych kompleksów do izomeryzacji różnorodnych układów allilowych. W literaturze opisano bowiem izomeryzację zaledwie kilku typów układów allilowych: alkenów, pochodnych allilobenzenu, alkoholi i eterów allilowych, niektórych acetali, pojedyńcze przykłady układów N-allilowych. Brak jest natomiast szerszej dyskusji nad związkami pomiędzy strukturą a reaktywnością w reakcjach migracji wiązania podwójnego, katalizowanych przez kompleksy rutenu. Chodzi tu głównie o określenie, na możliwie dużej grupie układów allilowych, wpływu struktury układu allilowego na kierunek i szybkość reakcji z kompleksem metalu. Brak również szerszej dyskusji wpływu struktury kompleksu metalu na przebieg jego reakcji z układem allilowym.

Jako katalizatory badanych reakcji stosowano w niniejszej pracy kompleksy rutenu z różnymi ligandami. Wybór rutenu, jako metalu centralnego, w badanych prekursorach katalizatorów wynikał z następujących przesłanek:

- ruten tworzy kompleksy na niskich i wysokich stopniach utlenienia, co ma podstawowe znaczenie w katalizie homogenicznej [2,3];
- cechuje go łatwość zmian stopnia utlenienia, co najczęściej warunkuje aktywność katalityczną w takich reakcjach, jak: migracja wodoru i podwójnego wiązania [2,3];
- ruten jest aktualnie najtańszym metalem szlachetnym wśród metali VIII grupy (5 razy tańszy od irydu, 20 razy od osmu i aż 30 razy od rodu);
- z moich dotychczasowych badań wynika, iż w przeciwieństwie do kompleksów, np. rodu lub irydu, kompleksy rutenu są często mało wymagające, gdy chodzi o warunki prowadzenia izomeryzacji; nie wymagają stosowania ściśle bezwodnego i beztlenowego środowiska reakcji;
- zamierzałem również pokazać, iż praktycznie wszystkie znane i wiele nowych reakcji izomeryzacji układów allilowych można zrealizować stosując kompleksy tylko jednego metalu; dlatego też nie badałem kompleksów z innymi atomami centralnymi; trudności w przeprowa-

dzeniu niektórych izomeryzacji starałem się pokonać modyfikując sferę koordynacyjną rutenu lub grupę funkcyjną układu allilowego;

 kompleksy rutenu są w ostatnich latach intensywnie badane jako katalizatory między innymi izomeryzacji związków acetylenowych [4÷9], asymetrycznego uwodornienia wiązań C=O i C=C [10 ÷ 13] i metatezy winylosilanów [14 ÷ 22], a uzyskane wyniki są często spektakularnie atrakcyjne; stwarza to nadzieję, iż uda się również znaleźć nowe możliwości wykorzystania kompleksów rutenu w reakcjach migracji wiązania podwójnego.

Wybór układów allilowych do badań podyktowany był następującymi względami:

- atrakcyjność produktu izomeryzacji z punktu widzenia dalszych zastosowań w syntezie organicznej;
- substrat i produkt migracji wiązania ważne w innych przemianach alkenów np metatezie lub hydroformylacji;
- substrat i produkt izomeryzacji ważne ze względu na dyskusję nad związkami pomiędzy strukturą a reaktywnością lub w badaniach nad mechanizmem izomeryzacji;

Wobec powyższego główne cele pracy przedstawiają się następująco:

- pokazanie nowych możliwości wykorzystania izomeryzacji układów allilowych, katalizowanej przez kompleksy rutenu do syntezy pochodnych 1-propenylowych (ogólnie winylowych);
- przeprowadzenie szerokich badań poświęconych związkom pomiędzy strukturą a reaktywnością w reakcjach kompleksów rutenu z funkcyjnie podstawionymi alkenemi.

W ramach badań nad związkami pomiędzy strukturą a reaktywnością:

- określenie wpływu grupy funkcyjnej Q i podstawników R¹ + R⁴ na kierunek i szybkość reakcji pomiędzy alkenem a kompleksem metalu;
- zbadanie wpływu struktury kompleksu (formalnego stopnia utlenienia atomu centralnego, rodzaju ligandów) na przebieg reakcji pomiędzy alkenem a kompleksem;

- zaproponowannie mechanizmów migracji wiązania podwójnego katalizowanej przez wybrane kompleksy rutenu.

A problem in a second secon

8

Wykaz stosowanych skrótów i oznaczeń

τ	-	czas reakcji
3	-	stopień konwersji
(S)-(-)-BINAP	-	2,2'-bis(difenylofosfino)-1,1'-binaftyl
(S,S)-(+)-DPPMC	-	(1S,2S)-1,2-bis(difenylofosfinometylo)cykloheksan
(S,S)-(+)-NORPHOS	-	(2S,3S)-2,3-bis(difenylofosfino)-bicyklo-[2.2.1]hept-5-en
(S,S)-(-)-CHIRAPHOS	-	(2S,3S)-2,3-bis(difenylofosfino)butan
(S,S)-(-)-DIOP	-	(4S,5S)-4,5-bis(difenylofosfinometylo)-2,2-dimetylo-1,3-dioksolan
1,3,5-COT	-	1,3,5-cyklooktatrien
1,4-COD	-	1,4-cyklooktadien
1,5-COD	-	1,5-cyklooktadien
acac	-	CH3COCHCOCH3, ligand 2,4-pentanodionianowy
PhH	-	benzen
Bn	-	benzyl
CB	-	cynamonian benzylu
Ср	-	cyklopentadienyl
e.e.	-	nadmiar enancjomeryczny
i-Pr	-	izopropyl
i-PrOH	-	alkohol i-propylowy (2-propanol)
L	-	ligand
lt	-	literatura
MeOH	-	metanol
MesH	-	mezytylen (1,3,5-trimetylobenzen)
n-Pr	-	propyl
NBD	-	bicyklo[2.2.5]hept-2,5-dien, (norbornadien)
rfx	-	reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia
rt	-	temperatura pokojowa
So	-	rozpuszczalnik
t	-	temperatura reakcji
tfacac	-	CF3COCHCOCH3, ligand 1,1,1-trifluoro-2,4-pentanodionianowy
PhMe	-	toluen
t-BuOH	-	alkohol t-butylowy (2-metylo-2-propanol)
TCE	-	tetrachloroeten
THF	-	tetrahydrofuran
TosO	-	anion p-toluenosulfonianowy
У	-	wydajność produktu migracji wiązania
Z/E	-	proporcie izomerów konfiguracyjnych Z i E

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

2.1. Wstęp

Badania nad migracją wiązania podwójnego w alkenach i ich funkcyjnie podstawionych pochodnych, katalizowaną przez kompleksy metali przejściowych, prowadzone są od czasu prac Wilkinsona, a więc od lat pięćdziesiątych. Na przestrzeni tych 40 lat zbadano aktywność katalityczną w reakcjach izomeryzacji co najmniej 200 kompleksów prawie wszystkich metali przejściowych. Szczególnym zainteresowaniem cieszyły się oczywiście kompleksy rodu, dalej rutenu, żelaza, tytanu i irydu. Do chwili obecnej ukazało się ponad 400 prac z tej tematyki, z czego ponad 80 poświęconych jest reakcjom izomeryzacji katalizowanym przez kompleksy rodu i niewiele mniej przez kompleksy rutenu. W części literaturowej niniejszej rozprawy omówiłem praktycznie wszystkie dostępne prace poświęcone migracji wiązania podwójnego w alkenach i ich funkcyjnie podstawionych pochodnych oraz izomeryzacji E-Z, katalizowanej przez kompleksy rutenu. Tam, gdzie uznałem to za niezbędne, przytaczałem również prace poświęcone kompleksom innych metali - szczególnie strukturalnie podobnym do omawianych kompleksów rutenu.

Jak wynika ze spisu treści niniejszej rozprawy, wszystkie związki organiczne, których izomeryzację opisano w literaturze oraz te, które sam badałem, traktuję jako pochodne 1-propenu. Wszystkie one zawierają grupę funkcyjną Q przy węglu C-3, a niektóre z nich jeszcze dodatkowe podstawniki przy węglach C-1, C-2 i C-3. Przyjęcie tych zasad nomenklaturowych pozwala podzielić wszystkie alkeny i ich pochodne na klasy, w zależności od rodzaju atomu związanego z węglem C-3 1-propenu. Jest to nie tylko formalnie, ale także chemicznie uzasadnione. Rodzaj atomu związanego z węglem C-3 1-propenu ma bowiem prawie zawsze wpływ (często decydujący) na kierunek i szybkość reakcji funkcyjnie podstawionego propenu z kompleksem metalu.

Wobec tego, 1-heksen to 3-C funkcyjnie podstawiony 1-propen (Q = CH₃CH₃CH₂-), z węglem C-3 związany jest atom węgla, a alkohol alliłowy to pochodna 3-O podstawiona (Q = OH), z węglem C-3 związany jest atom tlenu. Klasyfikację tę stosowałem konsekwentnie także wówczas, gdy alken zawierał kilka podstawników - w granicznym przypadku mógł zawierać nawet 4 podstawniki i tylko jeden atom wodoru w pozycji alliłowej w stosunku do grupy Q. A więc np. związek (a) to 3-O funkcyjnie podstawiony 1-propen (Q = OH), zawierający dodatkowe podstawniki przy węglach C-1, C-2 i C-3. Jeśli propen zawierał dwie grupy funkcyjne - jak w związku (b) - traktowałem go jako pochodną 3-O podstawioną, ponieważ tlen ma większą liczbę atomową niż węgiel.



Wyjaśnienia wymagają również przyczyny, dla których badane związki nazywałem 3funkcyjnie podstawionymi pochodnymi 1-propenu, a nie po prostu propenu - skoro nie istnieje 2propen. Otóż szereg układów allilowych badanych w niniejszej pracy, to dość złożone związki organiczne, jak np. związki (c) i (d).



Trudno jest w strukturze związku (c) dostrzec od razu układ 3-O funkcyjnie podstawionego propenu, zawierającego dwa dodatkowe podstawniki przy węglu C-1, a w strukturze związku (d) 3-C funkcyjnie podstawionego propenu z podstawnikami przy węglach C-1 i C-2. Jednakże nazwanie ich pochodnymi 1-propenu wskazuje, iż numeracja atomów węgla w cząsteczkach badanych układów allilowych jest taka, jak to zaznaczono we wzorach związków (c) i (d). Zaczyna się zawsze od podwójnego wiązania, a kończy na allilowym atomie węgla, bez względu na inne elementy struktury cząsteczki.

Przedstawioną powyżej klasyfikację alkenów stosowałem głównie wówczas, gdy omawiałem związki pomiędzy strukturą a reaktywnością, w reakcjach pomiędzy kompleksem metalu a funkcyjnie podstawionym propenem. W niektórych komentarzach posługiwałem się również klasyfikacją zgodną z zasadami nomenklatury grupowo - funkcyjnej. Dotyczyło to głównie zastosowania izomeryzacji układów allilowych do syntezy różnych klas związków organicznych (układów winylowych). Dlatego piszę często o syntezie dienów sprzężonych, eterów enoli, enamin i enamidów w reakcjach izomeryzacji odpowiednich układów allilowych, a nie tylko o izomeryzacji 3-C, 3-O i 3-N funkcyjnie podstawionych 1-propenów.

2.2. Izomeryzacja układów allilowych nie zawierających dodatkowych podstawników w allilowym fragmencie cząsteczki

2.2.1. Wstęp

W rozdziale 2.2 przedstawiono, w formie tabelarycznej, znane z literatury przykłady zastosowania kompleksów rutenu do izomeryzacji układów allilowych typu Q-CH₂CH=CH₂. Chodziło tu przede wszystkim o pokazanie opisanych w literaturze możliwości wykorzystania migracji wiązania podwójnego, katalizowanej przez kompleksy rutenu, w syntezie organicznej. Przedstawiono więc szereg prac poświęconych izomeryzacji 3-C i 3-O funkcyjnie podstawionych 1-propenów oraz trzy prace poświęcone 3-N podstawionym pochodnym. Jak dotąd nie opisano izomeryzacji (katalizowanych przez kompleksy rutenu) innych pochodnych propenu - np. 3-B, 3-S lub 3-P podstawionych.

2.2.2. Izomeryzacja 3-C funkcyjnie podstawionych 1-propenów

Analiza stanu literatury wskazuje, iż najwięcej prac poświęconych migracji wiązania podwójnego dotyczy izomeryzacji 3-O oraz 3-C funkcyjnie podstawionych alkenów. Opisane w dostępnej literaturze reakcje izomeryzacji alkenów, pochodnych allilobenzenu, dienów izolowanych i innych 3-C podstawionych układów allilowych zebrałem w tablicy 2.2.2. Szereg dalszych przykładów izomeryzacji 3-C funkcyjnie podstawionych propenów zawierających dodatkowe podstawniki w allilowym fragmencie cząsteczki przedstawiłem w rozdziałe 2.3.

Dane zawarte w tablicy 2.2.2 (a także w rozdziale 2.3) pokazują, iż szereg kompleksów Ru(0) i Ru(II) to bardzo dobre katalizatory migracji wiązania podwójnego w prostych alkenach, dienach i pochodnych allilobenzenu.

Należy także dodać, iż izomeryzacja 3-C funkcyjnie podstawionych 1-propenów była najczęściej wykorzystywaną reakcją modelową w badaniach nad mechanizmem migracji wiązania podwójnego i izomeryzacji E-Z, katalizowanej przez kompleksy metali przejściowych (w tym także rutenu).

Tablica 2.2.2

Izomeryzacja 3-C funkcyjnie podstawionych 1-propenów wobec kompleksów rutenu

0.1			Vatalizator	Se l	modukt	1+
Substrat	τ	τ	Katalizator	30	produkt	п.
Q	[°C]	[h]	(% mol.)		(y [%]; Z/E)	-
Me	100	2	$[RuCl(CO)_3(\eta^3-C_3H_5)]$ (0,17)	PhMe ^{a)}	(67)	23
Ме	26	- 1	[RuH ₂ (PPh ₃) ₄]	PhMe	(m.r.)	24
Et	25	90	$[H_2Ru_4(CO)_{13}]$ (0,5)	PhMe	(46,1; 2,47)	25
Et	25	40	$[H_2Ru_4(CO)_{13}]$ (0,5)	PhMe	(51,8; 2,92)	25
			+ hu (355 nm)		1000	
Et	80	24	[Ru ₃ (µ-H ₂)(CO) ₉ (µ ₃ -PPh)]	CH ₂ Cl ₂		26
Et	rfx		[Ru ₃ (CO) ₁₂]	b)	(97; 0,3)	27
Et	70	3	[Ru ₃ (CO) ₁₂]	PhMe	(97; 0,3)	27
Et	70		[H2Ru4(CO)13]	PhMe	(E + Z)	28
Et	70		[HRu ₃ (CO) ₉ (PhMe)]	PhMe	(E + Z)	28
n-C ₃ H ₇	35	24	[Ru(H ₂ O) ₆](TosO) ₂ (~1)	c)	(87; 100%-(E))	29
n-C ₃ H ₇	25		[Ru(1-3,5-6-η-C ₈ H ₁₁)L ₃] ⁺			30
			L = 1,3,5-COT			
n-C ₃ H ₇	r.t.	-	$[RuH(C_8H_{11})]BF_4$ (0,1)	CH ₂ Cl ₂		31
n-C ₃ H ₇	50	25	$[Ru(O_2CMe)_2(\eta^6-C_6H_6)]^*H_2O$	i-PrOH	(49; 3,6)	32

13

Tablica 2.2.2 c.d.

14

Tablica 2.2.2 c.d.

Izomeryzacja 3-C funkcyjnie podstawionych 1-propenów wobec kompleksów rutenu

Substrat		-	Katalizator	50	modulet	1+
Subsitat	1001		(a) (mail)	30		n.
Q		[n]	(% mol.)		(y [%]; Z/E)	_
n-C ₃ H ₇			[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ /FPS] d)		and second a	33
n-C ₃ H ₇			[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ /FKP] ^{e)}			34
n-C3H7	20	2	$[Ru(\eta^{6}-C_{10}H_{8})(\eta^{4}-1,5-COD)]$	THF f)	(100; 0,33)	35
	- 24	-	(1,3) + MeCN		100 C 10	-
n-C ₃ H ₇	90	0,1	[Ru ₃ (CO) ₁₂] (0,1)	a, g)	(96; 0,3)	36
n-C4H9	100		[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] (0,75)	h)	(74; 0,48)	14
n-C5H11	100		[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] (0,75)	i)	(71; 0,39)	14
n-C5H11	60		[Ru ₃ (CO) ₁₂] + HSi(OEt) ₃		(100% -(E))	37
n-C5H11	70		[Ru ₃ (CO) ₁₂] + MeCN		(100% -(E))	38
n-C5H7	60		$[Ru_3(CO)_{12}] + Si(EtO)_3H$		(100% -(E))	39
Ph	60	5	$[Ru(PPh_3)_4(\pi-MeCN)]^*(MeCN)$	MeCN	(98; 19)	40
			(1)			
Ph	160	0,5	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] (0,1)	-	(99; 0,11)	41
Ph	100	13	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]		(99; 0,05)	42
	140	1,5	[P-RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] ^{j)}	MesH	(98,9; 0,1)	43
Ch30	215	I	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] (0,1)	-	(99; 0,12)	41
		-				
NO	35	24	$[Ru(H_2O)_6](TosO)_2$ (~1)	c)	(>99)	29
			[Ru(acac) ₃]			-
МеО	130	4	- West and	-	(99,4)	44
McO	35	24	[Ru(H ₂ O) ₆](TosO) ₂ (~1)	c)	(>99)	29
			(- 124)		1.1.2	-
MeO		-				
_			[mitThel]	-	11	
OR	1.3		- Alter	4.0	6 halle	1779
\sim	140	4	$[\mathbf{R}_{\mathbf{u}}\mathbf{C}]_{2}(\mathbf{PPh}_{2})_{2}]$ (0.1)		(~100·7+E)	45
_	140	-			(-100, Z+E)	45
//			1-1 month and the	10 100		
R = Me, Et			Transferrence and a second	15		

Izomeryzacja 3-C funkcyjnie podstawionych 1-propenów wobec kompleksów rutenu

Q	t	τ	Katalizator		produkt	lt.
	[°C]	[h]	(% mol.)	So	(y [%]; Z/E)	
R = Me, Et	140	8	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] (0,1)		(~100; Z+E)	45
n = 6, 8	140	8	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] (0,1)		(~100; Z+E)	45
HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ -	35	24	[Ru(H ₂ O) ₆](TosO) ₂ (~1)	c)	(85)	29
Ĵ	82	1,2	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] (0,1) [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] (0,1)	t-BuOH f)	(70; 1,3)	46
Me CH ₂	82	0,2 5		i-PrOH	(70; 6,0)	46
n = 6, 8	140	8	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] (0,1)	-	(~100; Z+E)	45
PhCH ₂	180	1	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] (0,1)	-	(26 ^k); 25)	41
CH ₂ =CH-	110	0,7	[Ru ₂ (CO) ₆ (µ-PPh ₂) ₂]	1)	(56,4; 100%-(Z))	47
CH ₂ =CH-	120	0,7	[Ru ₃ (CO) ₉ (PPh ₃) ₃]	1)	(57,7; 100%-(Z))	47
CH ₂ =CH-	120	0,7	[Ru ₃ (CO) ₁₂]	_ f)	(38,9) ¹)	48

a) - reakcja w atmosferze wodoru;

b) - reakcja w heksanie;

c) - reakcja w D₂O + EtOH, atmosfera argonu;

d) - immobilizowany na fosfmowanym polistyrenie;

 e) - immobilizacja na fosfinowanym, makroporowatym kopolimerze diwinylobenzenu i chlorometylowanego polistyrenu;

f) - atmosfera argonu;

g) - reakcja w heptanie;

- h) reakcja w mieszaninie benzenu i 1,4-dioksanu;
- i) reakcja w mieszaninie benzenu i heptanu;
- j) immobilizowany na fosfinowanym kopolimerze styren-diwinylobenzen;
- k) głównym produktem był PhCH=CHEt (72%; 100% -(E));
- l) reakcja w oktanie.
- powstaje także 6,5% 1-pentenu produktu uwodornienia;
- m.r. mieszanina równowagowa;
- rfx ogrzewano do wrzenia;
- TosO anion p-toluenosulfonianowy;
- PhH benzen; PhMe toluen; MesH mezytylen, 1,3,5-trimetylobenzen; t-BuOH - t-butanol, 2-metylo-2-propanol; i-PrOH - izopropanol, 2-propanol;

2.2.3. Izomeryzacja 3-N funkcyjnie podstawionych 1-propenów

W dostępnej literaturze opisano tylko trzy przykłady izomeryzacji 3-N funkcyjnie podstawionych 1-propenów (nie zawierających dodatkowych podstawników w allilowym fragmencie cząsteczki), wobec kompleksów rutenu:

Tablica 2.2.3

Izomeryzacja 3-N funkcyjnie podstawionych 1-propenów wobec kompleksów rutenu

Substrat Q	t [°C]	τ [h]	Katalizator (% mol.)	So	Produkt (y [%]; Z/E)	Lt.
AcNH-	80 110	40 15	[RuHCl(PPh ₃) ₃] (0,5) [RuHCl(PPh ₃) ₃] (0,5)	PhH PhMe	(100; 100% (Z)) (100; 0,5)	49
Et ₂ N-	80	10	[Ru(1,5-COD)(1,3,5-COT)] (1)	-	(70; 100% (E))	50
	150	a)	[RuCl ₂ (PPh ₃)3] (1)	-	(~100%; 100% (E))	51

a) - kilka godzin.

W rozdziale 2.3. zamieszczono jeszcze trzy inne przykłady reakcji izomeryzacji ukłaów 3-N podstawionych, zawierających jednak dodatkowe podstawniki w alliłowym fragmencie cząsteczki.

W literaturze opisano ponadto szereg reakcji izomeryzacji układów N-allilowych, katalizowanych przez kompleksy innych metali przejściowych. Wymienić tu należy prace poświęcone izomeryzacji N-alliloamin, katalizowanej przez kompleksy rodu [1,52÷60], żelaza [61], chromu [62], molibdenu [63], kobaltu [64,65] i tytanu [66] oraz izomeryzacji N-alliloamidów wobec kompleksów żelaza [67,68], kobaltu [64] i rodu [49,67,69,70], a także N-alliloimidów wobec kompleksów żelaza [71÷74] i N-alliloimin wobec kompleksów rodu [75,76].

2.2.4. Izomeryzacja 3-O funkcyjnie podstawionych 1-propenów

Z danych literaturowych wynika, że kompleksy rutenu są szczególnie dobrymi katalizatorami izomeryzacji 3-O funkcyjnie podstawionych propenów. Opisano szereg reakcji izomeryzacji alkoholi allilowych (zwłaszcza drugorzędowych) do aldehydów i ketonów, eterów allilowych do eterów enoli oraz acetali O-allilowych do acetali O-winylowych. Znane z literatury przykłady izomeryzacji tego typu układów zamieszczono w tablicy 2.2.4. Ponadto w rozdziale 2.3 przytoczono szereg dalszych przykładów izomeryzacji 3-O funkcyjnie podstawionych propenów, zawierających dodatkowe podstawniki w allilowym fragmencie cząsteczki.

Tablica 2.2.4

Izomeryzacja 3-O funkcyjnie podstawionych 1-propenów katalizowana kompleksami rutenu

Substrat	t	τ	katalizator (% mol)	So	Produkt	lt.
Q	[°C]	[h]			(y [%]; Z/E)	
	120	a)	[RuCl ₃ * 3 H ₂ O]	_b)	(84 ^c))	77
and an and a state of the	22,5	72	d)	THF	(90 c))	78
HO-	120	a)	[RuCl ₃ * 3 H ₂ O]	_ e)	(84 ^c))	77
a ball the state of the second s	rt		[Ru(H ₂ O) ₆ (TosO) ₂] e)	H ₂ O	c)	79
RO-	120	2	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] (0,05)	_ b)	(~100)	80
R = decyl; R = dodecyl	120	2	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] (0,05)	_ b)	(~100)	80
Me-Q	80		[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	PhH	(~100; 3)	81
DI CILI O	160	2	[RuH2(PPh3)4]	-	(>95)	82
PhCH ₂ O- PhOCH ₂ CH ₂ O-	120	-1	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] (0,05)	-	(~100)	83
n=2.4.6.8.10	120	2	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] (0,05)	-	(~100 ^f); E+Z)	80
n = 2, 4, 0, 6, 10 $n = (CH_2-CH_20)n^{-}CH_2-CH_2-0$ n = 1, 2, 3	120	2	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] (0,05)	-	(~100 ^f); E+Z)	80
CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₃	120	2	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] (0,05)	0.5	(~100 ^f); E+Z)	80

Tablica 2.2.4 c.d.

Izomeryzacja 3-O funkcyjnie podstawionych 1-propenów katalizowana kompleksami rutenu

			1			_
Substrat Q	t [°C]	τ [h]	katalizator (% mol)	So	Produkt (y [%]; Z/E)	lt.
CH ₂ O	120	2	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] (0,05)	-	(~100 ^f); E+Z)	80
$ \begin{pmatrix} CH_2O - \\ (CH_2O -)_n \\ CH_2O -)_n \end{pmatrix} $	120	2	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] (0,05)	-	(~100 ^f); E+Z)	80
$RO_{-}e,h)$	120	1	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] (0,1)	-	(~100)	83
PhO	35	24	[Ru(H ₂ O) ₆](OTos) ₂ (~1)	h)	(>99; E + Z)	29
$R^{1} = Me, Ph, t-Bu, Me, Ph$ $R^{2} = t-Bu, t-Bu, t-Bu, i-Pr, i-Pr$	70	12 15 2 3	[RuCl ₂ (PPh ₃)3] + NaBH4	EtOH	(65-95; 0,22-0,67) (88-90 ¹); 0,82-8,1 ⁱ))	84
$EtO \qquad R = Ph \\ R = Me \\ R = Et$	150 150 150		[RuH ₂ (PPh ₃) ₄] [RuH ₂ (PPh ₃) ₄] [RuH ₂ (PPh ₃) ₄]	• • •	(>95; ~1) (>95; ~1) (>95; ~1)	82 82 82
	160 150	2 4	[RuH ₂ (PPh ₃) ₄] (0,5) [RuH ₂ (PPh ₃) ₄] (0,5)	-	(75; 2,3) (80; 1,6)	85 85
MeO Me O Me	150		[RuH ₂ (PPh ₃) ₄]		(>95; ~1)	82
$ \begin{array}{c} OCH_2Ph \\ Et - C - O \\ H \\ \end{array} $	160	2	[RuH2(PPh3)4]		(>95; ~1)	82

Tablica 2.2.4 c.d.

Izomeryzacja 3-O funkcyjnie podstawionych 1-propenów katalizowana kompleksami rutenu

Substra	ıt	t [°C]	τ [h]	katalizator (% mol)	So	Produkt (y [%]; Z/E)	lt.
R Me EtO O O-	R = H $R = Me$	150 150	4	[RuH ₂ (PPh ₃) ₄] (1) [RuH ₂ (PPh ₃) ₄] (1)	-	(100) (100)	86 86
\mathcal{D}	_	160	2	[RuH ₂ (PPh ₃) ₄] (0,5)		(85; 1,6)	85
		150	2	[RuH ₂ (PPh ₃) ₄] (0,5)		(90; 2,1)	85

a) - produkt oddestylowywano w miarę powstawania;

b) - reakcja w atmosferze azotu;

c) - produktem był EtCHO - tautomer MeCH=CHOH;

d) - $[HRu_3(CO)_{11}][K(18-crown-6)](0,1);$

e) - reakcja w atmosferze argonu;

f) - wszystkie grupy allilowe izomeryzują do 1-propenylowych;

h) - D₂O + EtOH-d₆; atmosfera argonu;
i) - reakcja w temperaturze 0°C;

rt - temperatura pokojowa;

TosO - anion p-toluenosulfonianowy;

Jak widać, najczęściej stosowanymi katalizatorami izomeryzacji O-allilowych układów typu Q-CH₂CH=CH₂ były fosfinowe kompleksy Ru(II) - [RuCl₂(PPh₃)₃], [RuH₂(PPh₃)₄] i [RuHCl(PPh₃)₃]. Jak się wydaje, kompleksy rutenu są szczególnie dobrymi katalizatorami izomeryzacji tego typu układów.

Katalizatorami reakcji izomeryzacji układów O-allilowych były również kompleksy innych metali przejściowych. Opisano izomeryzację alkoholi allilowych, katalizowaną przez kompleksy rodu [87÷100], irydu [99,101,102], molibdenu [63,103], niklu [104,105], platyny [106÷108], kobaltu [109] i żelaza [110÷116] oraz eterów allilowych wobec kompleksów rodu [1,93,95,117÷ 122], irydu [123,124], palladu [125÷128], chromu [129], molibdenu [63,130], żelaza [110,111,113÷ 115,131,132] i platyny [106,108]. Są też wzmianki o izomeryzacji estrów allilowych wobec karbonylków żelaza [113÷115]. Analiza prac poświęconych izomeryzacji O-allilowych pochodnych wskazuje ponadto, iż częściej, niż w przypadku układów 3-C i 3-N podstawionych migracji wiązania podwójnego towarzyszą inne reakcje (patrz rozdział 2.5). Niekiedy nie obserwuje się produktów migracji wiązania podwójnego, a jedynie produkty innych reakcji katalizowanych przez kompleks metalu przejściowego.

Tablica 2.3a c.d.

2.3. Izomeryzacja układów allilowych zawierających dodatkowe podstawniki w allilowym fragmencie cząsteczki

W niniejszym rozdziale przedstawiono - w formie tabelarycznej - znane z literatury przykłady zastosowania kompleksów rutenu do izomeryzacji układów allilowych, zawierających dodatkowe podstawniki w allilowym fragmencie cząsteczki. Układy allilowe podzielono na klasy - w zależności od ilości i położenia podstawników w allilowym fragmencie cząsteczki. Praktycznie wszystkie opisywane w tym rozdziale układy allilowe należą do 3-C i 3-O funkcyjnie podstawionych 1-propenów, zawierających dodatkowe podstawniki głównie przy węglach C-1 i C-3.

Analiza tych danych wskazuje, iż wprowadzanie podstawników do allilowego fragmentu cząsteczki izomeryzowanego związku powoduje obniżenie szybkości migracji wiązania podwójnego. Dotyczy to w szczególności układów zawierających 2 podstawniki - tu temperatury reakcji izomeryzacji są o kilkadziesiąt stopni wyższe niż w przypadku układów typu Q-CH₂CH=CH₂. W literaturze brak przykładów izomeryzacji układów allilowych zawierających 3 lub 4 podstawniki w allilowym fragmencie cząsteczki, katalizowanych przez kompleksy rutenu. Analiza literatury wskazuje, że w reakcjach izomeryzacji wielopodstawionych układów allilowych znacznie aktywniejsze są kompleksy rodu. Bardzo aktywnym katalizatorem izomeryzacji układów allilowych zawierających od 2 do 4 podstawników w allilowym fragmencie cząsteczki jest np. [RhCl₃*3H₂O] [133÷ 137]. Reakcje katalizowane przez hydrydowy kompleks, powstały *in situ* z tego prekursora, przebiegają w roztworze etanolu w umiarkowanych temperaturach (80 - 100°C).

Tablica 2.3a

Izomeryzacja układów allilowych typu Q-CH(R)CH=CH2 wobec kompleksów rutenu

Sul	ostrat	t [°C]	τ [h]	Katalizator (% mol.)	So	Produkt (y [%	6]; Z/E)	lt.
HO		120	a)	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	CB	0	(85)	90
		130	a)	RuCl ₃ *3 H ₂ O			(84)	77
N	/le	140	a)	RuH ₂ (PPh ₃) ₄ (0,7)	CB	Ме	(84)	90
participant of		140	a)	RuH ₂ (PPh ₃) ₄ (0,7)	CB		(94)	90
0001000							100210	
но .	$R=n-C_3H_7$	120	1,5	[Ru] ^{b)}	c)	(1) (1) calls	(59)	138
in the	$R = n - C_5 H_{11}$	65	3	[Ru] ^{d)}	THF	0	(99)	139
R	$R = n - C_5 H_{11}$	65	0,5	[Ru] ^{e)}	THF	Y-	(99)	139
and part of	$R = n - C_7 H_{15}$	120	1,5	[Ru] ^{b)}	c)	R	(54)	138
ampe de	$R = n - C_7 H_{15}$	140	0,6	P-RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ f)	MesH		(35)	43
IT Species	R = Me	120	a)	RuH ₂ (PPh ₃) ₄	CB		(97)	140
							_	

Izomeryzacja układów allilowych typu Q-CH(R)CH=CH2 wobec kompleksów rutenu

Substrat	t [°C]	τ [h]	Katalizator (% mol.)	So	Produkt (y [%]; Z/E)	lt.
HO R = Me R = Et $R = n-C_3H_7$ $R = n-C_4H_9$ $R = n-C_4H_1$	110	1	[RuHCl(PPh ₃) ₃]	N ₂	0 R (91-93)	141
$R = n - C_3 H_7$ $R = Et$	85 22,5	0,5 72	[Ru ₃ O(OOCMe) ₇] [Ru] ⁱ⁾ (0,1)	g) THF	(98) ^{h)} (90)	141 78
$R = PhCH_2CH_3$ $R = Me(CH_2)_{10}$ $R = Cy$ $R = CH_2=CH(CH_2)_8$ $R = HO(CH_2)_{10}$ $R = MeCH(OH)(CH_2)_8$ $R = Me, Et$	rfx r.t.	1- 2,5	[RuClCp(PPh ₃) ₂] (5) + NEt ₃ * HPF ₆ (10) [Ru(H ₂ O) ₆ (TosO) ₂]	j) N2 k)	$ \begin{array}{c} (74) \\ (91) \\ (92) \\ (87) \\ R \\ (52) \\ (90) \\ (100) \end{array} $	142 143 79
$DO \xrightarrow{R}$ R = Me, Et, n-C ₃ H ₇ , i-C ₃ H ₇	100 + 130	0,2 5 ÷ 0,5	[Ru(acac) ₃] (1)	N ₂	о Ме (60-90) j)	144
OH OH	rfx 120 120 140 120 rfx	a) a) a) a) a) a)	[RuCl ₃ * 3H ₂ O] [RuH ₂ (PPh ₃) ₄] [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] [RuCl ₃ * 3H ₂ O] [RuHCl(PPh ₃) ₃] [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	CB CB CB	(70) (94) (95) (70) (60) (70)	145 90 90 77 90 146
$HO \qquad R^{1} = Ph, R^{2} = H$ $R^{1} = Ph, R^{2} = H$	140	a)	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] [RuHCl(PPh ₃) ₃]	CB	$HO \qquad R^{1} \qquad Me \qquad (95) \qquad (00)$	90
$R^{1} = 2$ -Fu, $R^{2} = H$ $R^{1} = 2$ -Fu, $R^{2} = H$ $R^{1} = Me$, $R^{2} = Vi$ $R^{1} = Ph$, $R^{2} = H$ $R^{1} = 2$ -Fu, $R^{2} = H$	130 130 135	a) a) a) a) a) a)	[Rufl2(PPh3)3] [Rufl2(PPh3)3] [Rufl2(PPh3)3] [Rufl2(PPh3)3] [Rufl2(PPh3)3] [Rufl2(PPh3)3]	CB CB CB	(96) (95) (64) (95) (50) (40)	90 90 90 146 146

Tablica 2.3a c.d

Izomeryzacja układów allilowych typu Q-CH(R)CH=CH2 wobec kompleksów rutenu

22

Substrat	t [°C]	τ [h]	Katalizator (% mol.)	So	Produkt (y [%]; Z/E)	lt.
Me. OH HO	130	a)	[RuH ₂ (PPh ₃) ₄] (0,7)	СВ	Me(94)	90
$R \rightarrow OH R = Ph$	140	a)	[RuH ₂ (PPh ₃) ₄]		R_OH (96)	90
HO R=2-Fu	130	a)	[RuH ₂ (PPh ₃) ₄]		0 (90)	90
MeO Me Me Me Me	140	32	[RuH ₂ (PPh ₃) ₄] (0,7)	-	MeO Me Me Me Me Me (67; 1,1)	85
$EO_{1}O_{2}$ $R = Me$	150	24	$[RuH_2(PPh_3)_4](0,5)$	-	Ex0 0 80; 1,0	85
$\int_{Me} \int_{R} \int_{R} R = Et$	150	4	[RuH2(PPh3)4] (0,5) [RuHCl(PPh3)3] (0,7)	PhMe	Me R 71; 1,2	82 85
\bigcirc	90	165	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	- ł)	Me (92)	147 148
∇	70	20	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	ł)	CHEt (79)	149
$\bigcirc -$	80	4,2	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	ł) ł)	(99)	147 150
1.	rfx	19	[Ru] ⁿ⁾	_m)	Me	151
\square	95	66	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	-	(93; 1,2)	147
	95	24	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	p)	(99; 1,2)	147
Carlo Cara	80	6,5	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	ł)	(97; 1,2)	147
			[RuCla(PPha)a]	Ð		152

Tablica 2.3a c.d.

Izomeryzacja układów allilowych typu Q-CH(R)CH=CH2 wobec kompleksów rutenu

Substrat	t [°C]	τ [h]	Katalizator (% mol.)	So	Produkt (y [%]; Z/E)	lt.
			[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	ł)		153

a) - reakcja w atmosferze azotu, a produkt oddestylowywany w miarę powstawania;

 $- [Ru] = [Ru_3O(OOCMe)_6(H_2O)_3][MeCOO] + bromek heksadecylometyloamoniowy;$

c) - heptan + woda;

b)

g)

h)

i)

1)

d) $- [Ru] = [RuCl_2(p-cymen)]_2 (1) + K_2CO_3;$

e) - katalizatorem był (0,2% mol.):

- f) kompleks immobilizowany na kopolimerze: fosfinowany styren diwinylobenzen;
 - podobny wynik uzyskano, gdy rozpuszczalnikem był DMF;
 - podobne rezultaty otrzymano dla R = Me, Et, n-Bu, n-Pn;

- [Ru] = [K(18-Crown-6)][HRu₃(CO)₁₁]; atmosfera argonu;

j) - 1,4-dioksan;

- k) D₂O + EtOH-d₆; atmosfera argonu;
 - nie stwierdzono deuteru przy węglu β;
- benzen + etanol;
- m) reakcja w atmosferze tlenku węgla;
- n) $[Ru] = [RuCl_2(PPh_3)_2(substrat)];$
- p) N,N-dimetyloacetamid;
- Cy cykloheksyl;
- TosO anion p-toluenosulfonianowy;
- So rozpuszczalnik;
- lt literatura;
- CB cynamonian benzylu;
- 2-Fu 2-furyl;
- MesH mezytylen;

Tablica 2.3b,

Izomeryzacja układów allilowych typu Q-CH₂C(R¹)=CH₂ wobec kompleksów rutenu

Substrat	t [°C]	τ [h]	Katalizator (% mol.)	So	Produkt (y [%]; Z/E)	lt.
CH2	35	24	[Ru(H ₂ O) ₆](TosO) ₂ (~1)	a)	Me (40)	29
AcN H Me	120	22	[RuHCl(PPh ₃) ₃] (0,5)	PhMe	AcN H Me (95)	49
	150	100	[Ru4H4(CO)12]	_	CH ₅ -CH ₃	51
HOR	rfx	3,5	[RuClCp(PPh ₃) ₃] (5) + NEt ₃ *HPF ₆ (10)	b) (N ₂)	H (68) Me (68)	142
$R = Me(CH_2)_8CH_2$	150	c)	[RuCl ₃ *3H ₂ O]	-	R (84)	77
Me ₃ SiO Me	150	17	[RuH2(PPh3)4]	PhH d)	Me ₃ SiO Me Me (92)	154

a) - D_2O + EtOH-d₆; atmosfera argonu;

b) - reakcję prowadzono w 1,4-dioksanie;
 nia; d) - reakcja w atmosferze powietrza;

c) - produkt oddestylowywano w miarę powstawania;

Tablica 2.3c.

Substrat	t [°C]	τ [h]	Katalizator (% mol.)	So	Produkt (y [%]; Z/E)	lt.
Me	35	24	[Ru(H ₂ O) ₆](TosO) ₂ (~1)	a)	Me (38)	29
Me	35	24	[Ru(H ₂ O) ₆](TosO) ₂ (~1)	a)	Me Me (41)	29

Izomeryzacja układów allilowych typu Q-CH2CH=CHR1 wobec kompleksów rutenu

Tablica 2.3c c.d.

Izomeryzacja układów allilowych typu Q-CH2CH=CHR¹ wobec kompleksów rutenu

Substrat	t [°C]	τ [h]	Katalizator (% mol.)	So	Produkt (y [%]; Z/E)	lt.
-CH=CHCH2CH=CH-b)					-CH=CHCH=CHCH2- e)	
	155	0,5	$[RuCl_3*3H_2O](0,1)^{(0,1)}$	d)	(46) ^f)	155
10 000 1	80	4	[Ru ₃ (CO) ₁₂]	g)	(58)f)	156
AL	80	16	[H4Ru4(CO)12]	g)	(44) ^f)	156
1 1 100 month 1	rfx	16	[Ru] ^{h)}	THF	(40) ^f)	156
PhCH ₂ CH=CHMe ⁱ⁾	180	1	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] (0,1)	-	PhCH=CHCH ₂ Me (72; 100%-(E))	41
PhPh	185	2	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] (1)	-	PhPh (92,5; 0,07)	41
$Ar \longrightarrow Ph$			[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] (1)	-	Arph	41
						157
	80					157
1,5-COD	40		[Ru] ^{j)}		1,4-COD (69) ^{k)}	158
	20	4	[Ru] i) (1 3)	THE	100	35
	20	2.5	$[Ru]^{1}(1,3)$	THF	100	35
	45	1.5	[Ru] m)	THF	100	159
A. 146	50	0,3	$[Ru]^{m}$ + HBF ₄	THF	100	159
1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1	50	2	$[Ru]^{n} + HBF_4$	THF	100	159
			[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	p)	A	76
	85	45	[a-Ru4H4(CO)12]	q)		160
	125	8	[Ru ₃ (CO) ₁₂]	r)	(86)	161
			[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	s)	$\langle \rangle \rangle$	162

25

Tablica 2.3c c.d.

Izomeryzacja układów allilowych typu Q-CH₂CH=CHR¹ wobec kompleksów rutenu

Substrat	t	τ	Katalizator	So	Produkt (y [%]; Z/E)	lt.
	[°C]	[h]	(% mol.)	114	021	
	rfx	48	[RuHCl(PPh3)3] (0,4)	t)	(60)	49
COOEt	100	72	$[Ru_4H_4(CO)_{12}]$ (3,2)	_ a)	N-COOEt (90)	163
COOEt	100	8	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] (3,2)	_ a)	N_COOEt (93,2)	163
HOCH ₂ CH=CHMe					MeCH ₂ CH ₂ CHO	
In Laboration	130		[RuCl ₃ *3H ₂ O]	_ u)	(80)	77
	r.t.		$[Ru(H_2O)_6](TosO)_2$	H ₂ O	(100)	79
	22,5	72	[Ru] w ⁾	THF	(~100)	78
PhCH=CHCH ₂ OH	rfx	8	[RuClCp(PPh ₃) ₂]	x)	PhCH ₂ CH ₂ CHO (90)	94
			$(5) + NEt_3 * HPF_6$ (10)		1000	
Me ₃ SiOCH ₂ CH=CHR			The CRUTCH CH		Me ₃ SiOCH=CHCH ₂ R	
R = Me	150	20	[RuH ₂ (PPh ₃) ₄] (0,2)	PhH	(100; 0,9)	
Ph	150	13	y)	PhH	(71; 0,5)	154
CH ₂ =CH	150	17		PhH	(85; ^{z)})	
Me ₃ SiOCH ₂	110	1		THF	(100; 0,8)	
Me ₃ SiOCH ₂	140	4		-	(100; 0,8)	
Me ₃ SiOCH ₂	150	1,5		PhH	(100; 0,6)	
\bigcirc	105		[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	aa) N ₂	\bigcirc	164

27

Tablica 2.3c c.d.

Izomeryzacja układów allilowych typu Q-CH2CH=CHR¹ wobec kompleksów rutenu

Substrat	t [°C]	τ [h]	Katalizator (% mol.)	So	Produkt (y [%]; Z/E)	lt.
$\begin{array}{c} & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ a) R^{1} = Me Ft n=C_{2}H_{2} \\ \end{array}$						
i-C ₃ H ₇ , n-Bu, n-C ₅ H ₁₁ , i-C ₅ H ₁₁ , n-C ₆ H ₁₃ , Ph;	100	1	[RuH ₂ (PPh ₃)4] (1)	-	(~100)	165
R ² = H b) $R^1 = R^2 = Et$ c) $R^1R^2 = -(CH_2)$	rfx	2	[RuH ₂ (CO)(PPh ₃) ₃] (0,23)	PhH	(~100)	-
n = 4, 5	rfx	2	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	PhH	(~100)	
d) $R^1 = MeCOCH_2$ $R^2 = Me$	rfx	2	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	PhH	(~100)	
O H Me H H Me	50	3	[RuCl ₂ (PPh ₃)3] (0,2) + NaBH4	bb)	H O H (91)	166
Me H Me	50	3	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] (0,2) + NaBH ₄	bb)	H H Me O H H (87) Me (87)	166
H Me H Me	50	3	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] (0,2) + NaBH ₄	bb)	Me H (86)	166
$\begin{array}{c} MeO, \\ EtO \\ R = Me, Ph \end{array}$	150		[RuH ₂ (PPh ₃) ₄]		MeO. EtO	82

provide the

Tablica 2.3c c.d.

Izomeryzacja układów allilowych typu Q-CH₂CH=CHR¹ wobec kompleksów rutenu

Substrat	t [°C]	τ [h]	Katalizator (% mol.)	So	Produkt (y [%]; Z/E)	lt.
MeO B Me Me	150 150 150	15 15 15 4	[RuH ₂ (PPh ₃) ₄] (3) [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] (3) [RuH ₂ (CO)(PPh ₃) ₃] (3) [RuHCl(PPh ₃) ₃] (3)	- - aa)	Meo (24-73; 0,9-1,5) (24-73; 0,9-1,5) Me	167

- a) D₂O + EtOH d₆, atmosfera argonu;
- b) fragment cząsteczki linoleinianu metylu;
- c) % wagowy;
- d) 1-heksanol;
- e) fragment cząsteczki linoleinianu metylu po izomeryzacji;
- f) mieszanina izomerów konfiguracyjnych głównie (E,E);
- g) 2-propanol;
- h) [Ru₃H₃(CO)₁₂] zakotwiczony na anionicie;
- i) produkt pośredni; rzeczywistym substratem był PhCH₂CH₂CH=CH₂; mieszanina poreakcyjna (mieszanina równowagowa), zawierała 25% substratu i 26% (E)- i (Z)-PhCH₂CH=CHMe;
- j) [Ru₃(CO)₁₂]/SiO₂;
- k) powstaje również 27% 1,5-COD;
- l) $[Ru] = [Ru(\eta^{6}-C_{10}H_8)(\eta^{4}-1,5-COD)] + MeCN; [Ru]/MeCN = 1:3; w argonie;$
- i) $-[Ru] = [Ru(\eta^{6}-C_{10}H_8)(\eta^{4}-1,5-COD)] + MeCN; [Ru]/MeCN = 1:20; w argonie;$
- m) [Ru] = [Ru₂(1,5-COD)(O₂CCF₃)₂(μ -O₂CCF₃)₂(μ -OH₂)];
- n) $[Ru] = [Ru_2(1,5-COD)(O_2CCCl_3)_2(\mu-O_2CCCl_3)_2(\mu-OH_2)];$
- p) anizol;
- q) cykloheksan;
- r) oktan;
- s) benzen + etanol;
- t) ksylen;
- u) reakcja w atmosferze azotu;
- w) [Ru] = K(18-crown-6){HRu₃(CO)₁₁] (0,1); reakcja w argonie;
- x) 1,4-dioksan
- y) reakcje prowadzono w atmosferze powietrza;
- z) produktem byl MeCH=CHCH=CHOSiMe3; składu izomerycznego nie określono;
- aa) toluen;
- bb) metanol;

Izomeryzacja układów allilowych typu Q	-CH(R^1)C(R^1)=CH ₂ wobec kompleksów rutenu
--	--

Substrat	t [°C]	τ [h]	Katalizator (% mol.)	So	Produkt (y [%]; Z/E)	lt.
HO Me Me	160 140	a) a)	[RuHCl(PPh3)3] [RuH2(PPh3)4]	b) b)	Me 0 Me (60) Me (79)	90 90
но	130	a)	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	b)	но (95)	
номе	130	a)	[RuH2(PPh3)4]	b)	0 Me (84)	90
04	120	-		1		
1 On	130	a)	[RuCi2(PPn3)3]	D)	Me (95)	90
	140	a)	[RuHCI(PPh3)3]	0)	Me (52)	90
HU	130	a)	[KuH ₂ (PPh ₃) ₄]	b)	(78)	90
Ме	rfx	a)	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	-	Me (70)	146

a) - produkt oddestylowywano w miarę powstawania;

b) - cynamonian benzylu; atmosfera azotu;

Tablica 2.3e

Tablica 2.3d.

Izomeryzacja układów allilowych typu Q-CH(\mathbb{R}^1)CH=CH(\mathbb{R}^2) i Q-CH₂C(\mathbb{R}^1)=CH \mathbb{R}^2 wobec kompleksów rutenu

Substrat	t [°C]	τ [h]	Katalizator (% mol.)	So	Produkt (y [%]; Z/E)	lt.
Номе	140 160 140	a) a) a)	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] [RuHCl(PPh ₃) ₃] [RuH ₂ (PPh ₃) ₄]	CB,N ₂ CB,N ₂ CB,N ₂	Me (90) Me (70) (94)	90 90 140
MeCH=CHCH(OH)Me b)	110	2,5	[RuHCl(PPh ₃) ₃]		MeCH ₂ CH ₂ COMe >90	141

Tablica 2.3e c.d.

Izomeryzacja układów allilowych typu Q-CH(\mathbb{R}^1)CH=CH(\mathbb{R}^2) i Q-CH₂C(\mathbb{R}^1)=CH \mathbb{R}^2 wobec kompleksów rutenu

Substrat	t [°C]	τ [h]	Katalizator (% mol.)	So	Produkt (y [%]; Z/E)	lt.
Me OH Me Me	20 ÷ 45		[Ru]e)	MeO H	Ис Ме	12
Me OH Me	130	0,1	[RuCl ₃ - NaOH] (3)	-	Me Me (50)	168
но-	110 100	2,5 24	[RuHCl(PPh ₃) ₃] (0,1) [RuClCp(PPh ₃) ₃] + Et ₃ N*HPF ₆	- N2 d)	0=(~90) (77)	141 139
но	rfx		[RuClCp(PPh ₃) ₂] (5) + NEt ₃ *HPF ₆ (10)	d) N2	0 (31)	142
R R=H R=H OH R=OH R=OAc	100	24 24 4 3	[RuClCp(PPh ₃) ₂] [RuCl(Ind)(PPh ₃) ₂] ^e) [RuCl(Ind)(PPh ₃) ₂] ^e) [RuCl(Ind)(PPh ₃) ₂] ^e)	d) d) d) d)	R (84) (87) O (35) (86)	143
о стори	100	6,5	[RuCl(Ind)(PPh ₃) ₂] e)	d)	0 (28)	143
HO HO Me	150 135 120 rfx	b) b) b) b)	[RuCl ₃ * 3H ₂ O] [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] [RuH ₂ (PPh ₃) ₄] [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	-,N2 CB CB -, N2	0 Me (75) (95) 0 Me (97) (80)	145 90 90 146

Tablica 2.3e c.d. Izomeryzacja układów allilowych typu Q-CH(\mathbb{R}^1)CH=CH(\mathbb{R}^2) i Q-CH₂C(\mathbb{R}^1)=CH \mathbb{R}^2 wobec kompleksów rutenu

		_				
Substrat	t [°C]	τ [h]	Katalizator (% mol.)	So	Produkt (y [%]; Z/E)	lt.
HO HO Me	rfx 130 130 rfx	a) a) a) a)	[RuCl ₃ * 3H ₂ O] [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] [RuH ₂ (PPh ₃) ₄] [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	-,N2 CB CB -, N2	Me (60) (95) (95) Me (97) (85)	145 90 90 146
HO HO $R^{1} = Me, R^{2} = CH=CH_{2}$ $R^{1} = H, R^{2} = 2$ -Furyl $R^{1} = H, R^{2} = 2$ -Furyl	153 rfx 155 130 130	a) a) a) a) a)	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] [RuCl ₃ * 3H ₂ O] [RuH ₂ (PPh ₃) ₄] [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] [RuH ₂ (PPh ₃) ₄]	CB -,N2 CB CB CB THF	HO R^{1} R^{2} (70) (95) (94) (95) (88)	90 77 90 90 90
ho	0.5	1,5] ^{e)} (0,4)			1.57
EtO O Me	150	48	[RuHCl(PPh ₃) ₃] (1)	f)	EtOEt (60; 1,5)	85
$\begin{array}{c} MeO \\ R \\ O \\ O$	150	8÷ 24	[RuHCl(CO)L ₃] L = PPh ₃ (0,28 ÷ 0,83)	MeOH	(80 - 100) ^a	149

a) - produkt oddestylowywano w miarę powstawania;

 b) - substrat podany w tabeli to produkt przejściowy; rzeczywistym substratem był MeCH=CHCH(OH)Me;

c) - Ru - [RuCl₂((S)-(-)-tol-binap)]*NEt₃; tol-binap = 2,2'-bis(p-tolilo)-1,1-binaftyl;

d) - 1,4-dioksan;

e) - ligand indenylowy - wzór w p. 2.7.4; f) - toluen

 g) - produkt przejściowy, do którego przyłącza się MeOH, a więc z mieszaniny poreakcyjnej wydzielono RC(OMe)₂CH₂CH₂COOMe;

CB - cynamonian benzylu; atmosfera azotu;

Tablica 2.3f.

Izomeryzacja układów allilowych typu Q-CH₂CH=CR¹R² wobec kompleksów rutenu

Substrat	t [°C]	τ [h]	Katalizator (% mol.)	So	Produkt (y [%]; Z/E)	lt.
	150	a)	[RuCl ₃ *3H ₂ O]	_b)	O CH2 (84)	77
Me OH Me Me	150	a)	[RuCl3*3H2O]	_b)	Me (84) Me Me	77
HO HO H OEt			[RuH2(PPh3)4]		HO HO HO H OEI	169
OSiMe ₃	150		[RuH ₂ (PPh ₃) ₄] (2)	c)	Me OSiMe ₃ (58; 1,9)	154
Me		-			Me Mė	

a) - produkt oddestylowywano w miarę powstawania;

- b) reakcja w atmosferze azotu;
- c) benzen;
- TBS (t-Bu)Me₂Si-;

Wpływ podstawników obecnych w allilowym fragmencie cząsteczki na szybkość migracji wiązania podwójnego przedyskutowano w rozdziale 2.7.3.

2.4. Indukcja asymetryczna i stereoróżnicowanie kinetyczne w reakcjach izomeryzacji

W literaturze są tylko cztery prace zajmujące się zagadnieniem indukcji asymetrycznej w reakcjach migracji wiązania podwójnego, katalizowanych przez kompleksy rutenu. Pierwsza z nich dotyczy izomeryzacji chiralnych, deuterowanych alkoholi allilowych do chiralnych ketonów [168]. Mamy tu więc do czynienia z indukcją, wywołaną przez centrum chiralności obecne w cząsteczce izomeryzowanego układu allilowego (schemat 2.4a).





Druga praca jest poświęcona izomeryzacji prochiralnego geraniolu ((E)-3,7-dimetylo-2,6oktadienolu) do optycznie czynnego citronelalu (e.e. = 12,4%). Katalizatorem tej reakcji (schemat 2.4b) był hydrydowy kompleks rutenu otrzymany w reakcji [$Ru_3(CO)_{12}$] z pochodną proliny -(R)-metoksymetylopirolidyną [170].



 $[Ru] = [(\mu_2 - H)Ru_3(CO)_{10}(\mu_2, \eta^2 - OCNCH_2CH_2CH_2CHCH_2OCH_3)]$

W tym przypadku indukcja asymetryczna jest wywołana przez chiralny ligand w katalizatorze. Dwie kolejne prace dotyczą izomeryzacji 2-fenylo-1-butenu do 3-fenylo-1-butenu [171] oraz 5-fenylo-3-metylo-2-pentenu do 1-fenylo-3-metylo-1-pentenu [172]. wobec [Ru₄H₄(CO)₈((-)-DIOP)], w atmosferze wodoru. Jednakże w obu wypadkach indukcja asymetryczna była niska i wynosiła odpowiednio 4,1 i 0,5%.

Ostatnio ukazała się pierwsza praca poświęcona zagadnieniu stereoróżnicowania kinetycznego w reakcjach izomeryzacji z udziałem chiralnych kompleksów rutenu [173]. Otrzymano mianowicie chiralny alkohol i keton w wyniku izomeryzacji alkoholu racemicznego (schemat 2.4c).



W literaturze jest ponadto szereg prac poświęconych izomeryzacji prochiralnych alliloamin [1,53÷59,174÷176], alliloamidów [1,70] i alkoholi allilowych [1,95,177,178] do optycznie czynnych enamin, enamidów i aldehydów, katalizowanej przez kompleksy rodu (głównie kationowe). Warto przy tym dodać, że reakcje te były najczęściej niezwykle enantioselektywne - szczególnie wówczas, gdy chiralnym ligandem w kompleksach katalitycznych był (S)- lub (R)-BINAP. Jest też jedna praca poświęcona enantioselektywnej izomeryzacji prochiralnych alliloamin, katalizowanej przez kompleksy kobaltu [65], oraz jedna o izomeryzacji (+)-citronellolu do (+)-dihydrocitronellalu wobec [Fe(CO)₅] [179]. Opisano również stereoróżnicowanie kinetyczne w reakcjach izomeryzacji katalizowanych przez kationowe kompleksy rodu. Chodzi tu o izomeryzację mezo-1,4-endioli i ich eterów do chiralnych hydroksyketonów [180] oraz racemicznego 4-hydroksy-2-cyklopentenonu do cyklopentanodionu i chiralnego 4-hydroksy-2-cyklopentenonu [181].

2.5. Reakcje uboczne, towarzyszące migracji wiązania podwójnego

Reakcjom migracji wiązania podwójnego, katalizowanym przez kompleksy metali przejściowych,towarzyszą niekiedy inne reakcje - równoległe i następcze. W niniejszym rozdziale omówiono doniesienia literaturowe o takich reakcjach, zachodzących w układzie: funkcyjnie podstawiony alken - kompleks rutenu. Należy przy tym zaznaczyć, iż termin "reakcje uboczne" traktowano szerzej niż czyni się to zazwyczaj, określając tym mianem wszystkie inne przemiany układów allilowych - inne niż izomeryzacja, i to nawet wówczas, gdy były to reakcje dominujące.

Najczęściej powstawanie produktów ubocznych towarzyszyło reakcjom izomeryzacji alkoholi allilowych. Reakcje, jakie mogą zachodzić w trakcie ogrzewania alkoholu allilowego z kompleksem rutenu, przedstawia poniższy schemat 2.5a [142,143]:



Jak widać, można otrzymać produkt migracji wiązania podwójnego, ale także produkty dysproporcjonowania - nasycony alkohol i nienasycony aldehyd. Ponadto nasycony aldehyd może być jedynie formalnie produktem "zwykłej" migracji wiązania podwójnego - może bowiem powstawać w wyniku tzw. oksydatywno-reduktywnej migracji wiązania podwójnego [90,142,143]. To, jaki produkt będzie ostatecznie dominował, zależy od rodzaju katalizatora, rozpuszczalnika i warunków reakcji. Przykładowo, w reakcji izomeryzacji 1-heksen-3-olu katalizowanej przez [RuHCl(CO)(PPh₃)₃], obok produktu migracji wiązania podwójnego, tj. 3-heksanonu, obserwowano powstawanie produktów dysproporcjonowania - 1-heksen-3-onu i 3-heksanolu [141]. Podobnie, reakcji izomeryzacji 1-cykloheksen-3-olu do cykloheksanonu katalizowanej przez [RuCl₂(p-cymen)]₂, towarzyszy powstawanie cykloheksanolu i 1-cykloheksen-3-onu [139]. Powstawanie produktu dehydrogenacji (propenalu) obserwowano również w reakcjach izomeryzacji alkoholu allilowego katalizowanych przez [RuCl₂(PPh₃)₃] [90]. Z kolei w reakcji izomeryzacji alkoholu allilowego wobec [RuClCp(PPh₃)₂] - NH₄PF₆ obserwowano powstawanie acetali - jak na poniższym schemacie 2.5b [142]:



W reakcjach izomeryzacji nienasyconych glikoli do ketonów wobec [RuCl₃*3H₂O] obserwowano między innymi tworzenie się alkenów i nienasyconych ketonów w myśl reakcji jak na schemacie 2.5c [145]:

Schemat 2.5c

 $2R_1R_2C=C(R_3)-CH(OH)R_4 \rightarrow R_1R_2C=C(R_3)-CH_2R_4 + R_1R_2C=C(R_3)-CO-R_4 + H_2O$

Jak widać z tego sumarycznego zapisu, produktami ubocznymi tych reakcji były produkty dehydrogenacji substratu. Również w reakcji izomeryzacji dehvdratacii i MeCH=CHCH(OH)CH(OH)CH=CHMe wobec [RuCl3*3H2O] powstawał produkt dehydratacji -2.4.6-oktatrien [145]. Z kolei 2-buten-1-ol nie ulegał izomeryzacji wobec [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] prawdopodobnie wskutek przekształcenia katalizatora w nieaktywne kompleksy karbonylkowe [141]. Karbonylowanie kompleksów rutenu (szczególnie hydrydowych) przez ulegające dekarbonylacji produkty izomeryzacji alkoholi allilowych obserwowano wielokrotnie [77,90,140]. Jednakże szybkie oddestylowanie tworzącego się produktu (aldehydu lub ketonu) z mieszaniny reakcyjnej lub zastosowanie specjalnego rozpuszczalnika zapobiega przekształcaniu katalizatora w nieaktywne formy karbonylkowe [90]. Rola rozpuszczalnika (szczególnie dobry był cynamonian benzylu) polegała prawdopodobnie na blokowaniu wolnych miejsc koordynacyjnych wokół atomu rutenu lub odbieraniu wodoru [90]. Również w moich wcześniejszych badaniach nad izomeryzacją alkenów i ich funkcyinie podstawionych pochodnych wobec [Ru(acac)3] obserwowałem niekiedy przekształcanie katalizatora w nieaktywne kompleksy [182,183]. Miało to miejsce wówczas, gdy funkcyinie podstawiony alken zawierał silnie koordynujące atomy azotu lub siarki [182,183].

35

Powstawanie produktów ubocznych obserwowano również w reakcjach izomeryzacji 3-C funkcyjnie podstawionych propenów - chociaż znacznie rzadziej niż w reakcjach 3-O podstawionych pochodnych. Reakcji izomeryzacji 1-pentenu do (E)- i (Z)-2-pentenów wobec $[Ru_4H_2(CO)_{13}]$ towarzyszyło powstawanie produktu uwodornienia, ti. pentanu [25]. Jeśli reakcja ta była indukowana fotochemicznie, biegło głównie uwodornienie, zaś gdy termicznie - prawie wyłącznie izomeryzacja [25]. Podobnie w reakcji izomeryzacji 1-butenu katalizowanej przez [RuH₂(PPh₃)₄] powstawał butan - produkt reduktywnej addycji dwóch ligandów hydrydowych do wiązania podwójnego [24]. Ponadto bardzo aktywny prekursor ulegał przekształceniu w znacznie mniej aktywny katalitycznie kompleks Ru(0) - [Ru(C4H8)(PPh3)3]. Także izomeryzacji 1-heksen-5onu wobec [RuCl₂(PPh₃)₃] (w atmosferze wodoru i roztworze t-butanolu lub 2-propanolu) towarzyszyła hydrogenacja i tworzył się 2-heksanon [46]. Jednakże migracja wiazania była szybsza niż uwodornienie [46]. Reakcjom izomeryzacji linoleinianu metylu w alkoholach, katalizowanym przez kompleksy rutenu ([Ru3(CO)12] lub [H4Ru4(CO)12]), towarzyszyło uwodornienie lub uwodomienie i polimeryzacja, gdy katalizatorem był [RuCl3*3H2O] [155,156]. Z kolej gdy izomeryzację linoleinianu metylu katalizowaną przez [Ru3(CO)12] lub [H4Ru4(CO)12] prowadzono w oktanie, obserwowano powstawanie produktów dehydrogenacji (sprzężonych trienów) oraz hydrogenacji - oleinianu metylu [156]. Reakcji izomeryzacji 1-oktenu wobec [Ru3(CO)12]/MeCN w mieszaninie benzen - dioksan towarzyszyło uwodornienie substratu do oktanu (była to nawet reakcja dominująca), podczas gdy w mieszaninie benzen - heptan izomeryzacja przebiegała praktycznie bez hydrogenacji [38]

Analiza doniesień literaturowych wskazuje, że reakcjom izomeryzacji katalizowanym przez kompleksy rutenu praktycznie nigdy (jedyny opisany wyjątek przedstawiłem w rozdziale 2.7.5.) nie towarzyszy izomeryzacja szkieletowa. Tego typu przekształcenia (i to zachodzące w bardzo łagodnych warunkach) towarzyszą migracji wiązania podwójnego w alkenach, katalizowanej np. przez hydrydowe kompleksy niklu [184,185].

Generalnie rzecz biorąc wiele reakcji "ubocznych" i migracja wiązania podwójnego, przebiega poprzez te same produkty pośrednie. Na początku tworzy się zawsze kompleks π -olefinowy, a następnie - wskutek utleniającej addycji [M]-H do wiązania podwójnego - może powstać kompleks hydrydowo- σ -karbylowy. Reduktywna eliminacja [M]-H z tego kompleksu prowadzi do produktu migracji wiązania podwójnego, ale możliwe są też inne reakcje. W literaturze opisano szereg reakcji addycji [Ru]-H ([RuHCl(CO)L₃], [RuH₂L₄], L = PPh₃) do substratów winylowych [186+190], przy czym niekiedy produkty addycji udawało się wydzielić. W wyniku reakcji następczych tych produktów przyłączenia dochodziło do polimeryzacji, reduktywnej dimeryzacji i innych (niż izomeryzacja) reakcji substratów winylowych [191].

Powstawanie produktów ubocznych może być także rezultatem udziału w reakcji katalitycznej grupy funkcyjnej Q, a nie tylko podwójnego wiązania i allilowego atomu wodoru. Dotyczy to w szczególności alkoholi allilowych oraz alkenów zawierających silnie kompleksującą grupę Q. W przypadku tych pierwszych równoczesna koordynacja atomu metalu przez tlen i podwójne wiązanie, utleniająca addycja do [Ru] (z rozerwaniem wiązania O-H w substracie lub C-CO w produkcie izomeryzacji) mogą prowadzić do produktów dehydratacji, dehydrogenacji lub dekarbonylacji substratu. W przypadku tych drugich koordynacja atomu metalu przez silnie kompleksującą grupę Q lub Q i podwójne wiązanie równocześnie, prowadzi do przekształcenia katalizatora w mało labilne, nieaktywne katalitycznie kompleksy [182,183].

2.6. Układy allilowe, których izomeryzacji nie badano wobec kompleksów rutenu

Analiza literatury wskazuje, iż kompleksy rutenu są aktywnymi katalizatorami izomeryzacji wielu 3-C, 3-O i niektórych 3-N (opisano jedynie trzy przykłady) funkcyjnie podstawionych alkenów. Są też wzmianki o izomeryzacji allilosilanów, a więc pochodnych 3-Si podstawionych, katalizowanych przez [RuCl₂(PPh₃)₃] [14]. Brak jest natomiast doniesień o zastosowaniu kompleksów rutenu do izomeryzacji, np. 3-S lub 3-P podstawionych układów allilowych. Prawdopodobnie wynika to z tego, iż kompleksy rutenu nie katalizują izomeryzacji tych układów allilowych, które zawierają silnie kompleksujące atomy - np.azotu, a zwłaszcza siarki lub fosforu. Wydaje się, iż także kompleksy innych metali przejściowych nie katalizują izomeryzacji układów S- lub P-allilowych. Wyjątek stanowią jedynie trzy znane przykłady takich reakcji. Pierwszy dotyczy izomeryzacji skoordynowanej z atomem rodu difenyloallilofosfiny, do skoordynowanej difenylo(1-propenylofosfino) - patrz schemat 2.6a [192]. Drugi to izomeryzacja skoordynowanego o-difenylofosfino-allilobenzenu do skoordynowanego o-difenylofosfino(1-propenylo)benzenu - schemat 2.6b [193].

Schemat 2.6a

$$[Rh]^1 \xrightarrow{L^1} [Rh]^2 L^1 \xrightarrow{} So [Rh]^2 L^2$$

a) [Rh]¹ = [Rh(CO)₂(acac)] (So = Et₂O), [Rh]² = [Rh(CO)(acac)]; b) [Rh]¹ = [Rh(1,5-COD)Cl]₂ (So = CH₂Cl₂), [Rh]² = [Rh(1,5-COD)Cl]; c) [Rh]¹ = [Rh(CO)₂Cl]₂ (So = MeOH), [Rh]² = [Rh(CO)Cl] L¹ = Ph₂PCH₂CH=CH₂, L² = Ph₂PCH=CHCH₃

Schemat 2.6b

$$[M]^1 \xrightarrow{L^1} [M]^2 L^1 \xrightarrow{So} [M]^3 L^2$$

$$\begin{split} M^{1} &= [M(CO)_{4}(\eta^{4}\text{-NBD})], \quad M^{2} &= [M(CO)_{4}(\eta^{2}\text{-NBD})(\eta^{2}\text{-L}^{1})], \quad M^{3} &= [M(CO)_{4}(\eta^{4}\text{-L}^{2})] \\ M &= Mo, W, \quad So - C_{6}H_{6} \\ L^{1} &= o\text{-Ph}_{2}P\text{-}C_{6}H_{4}\text{-}CH_{2}CH=CH_{2}, \quad L^{2} &= o\text{-Ph}_{2}P\text{-}C_{6}H_{4}\text{-}CH=CHCH_{3} \end{split}$$

Warto jednak wyraźnie zaznaczyć, iż w reakcjach opisanych powyższymi schematami kompleksy metali zostały użyte w stosunku do układów allilowych w ilościach stechiometrycznych

(1:1). Ponadto produkty tych reakcji, tj. kompleksy zawierające skoordynowane układy 1-propenylowe ([Rh²]-L² i [M³]-L²), są trwałe i nieaktywne jako katalizatory izomeryzacji.

Opisano także katalizowaną przez [RhCl(PPh₃)₃] izomeryzację układu N-allilowego, zawierającego dodatkowo siarkę sulfidową [194]. Jednakże w odróżnieniu od dwóch poprzednich przypadków kompleks rodu był tu katalizatorem, a nie substratem. W literaturze brak natomiast przykładów izomeryzacji związków B-, Ge- i Sn-allilowych, katalizowanej przez kompleksy rutenu - choć opisano izomeryzację tetraallilosilanu, tetraallilogermanu i tetraallilocyny wobec [Fe(CO)₅] [195]. Nieznane są też izomeryzacje halogenków allilowych do 1-propenylowych - zapewne wskutek szybkiej, uteniającej addycji RX (R = allil; X = Cl, Br, I) do kompleksu metalu z utworzeniem kompleksów halogeno- π -allilowych [2,196]. Nie dotyczy to jednak tylko rutenu - w literaturze brak przykładu izomeryzacji halogenku allilu do układu winylowego w reakcji katalizowanej przez kompleks metalu przejściowego. Analiza danych literaturowych wskazuje również, iż kompleksy rutenu są bardzo wrażliwe na obecność dodatkowych podstawników w allilowym fragmencie cząsteczki. Dlatego też zapewne nie opisano w literaturze przykładów katalizowanej przez kompleksy rutenu izomeryzacji układów allilowych, zawierających więcej niż dwa podstawniki w allilowym fragmencie cząsteczki.

2.7. Związki pomiędzy strukturą a reaktywnością w reakcjach układów allilowych z kompleksami rutenu

2.7.1. Wstęp

W niniejszym rozdziale przedstawiono dane literaturowe dotyczące związków pomiędzy strukturą a reaktywnością w reakcjach izomeryzacji, katalizowanych przez kompleksy rutenu. Tam, gdzie było to konieczne, cytowano również prace poświęcone katalitycznym właściwościom kompleksów innych metali.

2.7.2. Wpływ grupy funkcyjnej Q na kierunek i szybkość reakcji pomiędzy układem allilowym a kompleksem rutenu

Wpływ grupy funkcyjnej na reaktywność funkcjonalizowanych pochodnych alkenów obserwowano wielokrotnie w różnych reakcjach tych układów, katalizowanych przez kompleksy szeregu metali przejściowych. Wynika to między innymi z możliwości kompleksowania atomu metalu przez tę grupę (lub co szczególnie istotne przez podwójne wiązanie i gupę funkcyjną równocześnie) oraz oddziaływania sterycznego na reakcję. Zasadniczy wpływ grupy funkcyjnej na selektywność obserwowano np. w reakcjach uwodornienia allilowych i homoallilowych alkoholi, katalizowanych przez kompleksy irydu [197,198] lub rodu [199,200]. Kierujący efekt grupy funkcyjnej zawierającej tlen obserwowano także w reakcjach uwodornienia estrów [198,201], eterów [198], ketonów [201] katalizowanych przez kompleksy różnych metali przejściowych.

Ostatnio Trost i Livingston stwierdzili, że grupa funkcyjna OH bierze udział w katalizowanej przez [RuCl(Indenyl)(PPh₃)₂] redoks-izomeryzacji (patrz także 2.7.9) ynoli do enali lub enonów [202].

W odniesieniu do reakcji izomeryzacji alkenów i ich funkcjonalizowanych pochodnych wiadomo, że grupa funkcyjna Q ma duży wpływ na równowagę układ allilowy - układ 1-propenylowy oraz równowagę E-Z [203,204]. Jej wpływ na kierunek i szybkość reakcji pomiędzy układem allilowym a kompleksem metalu powinien być również zasadniczy. Wpływ grupy Q na reaktywność układów allilowych widać chociażby porównując alkohole i etery allilowe. W przypadku tych pierwszych utleniająca addycja alkoholu do kompleksu metalu, a potem dekarbonylacja produktu izomeryzacji (aldehydu lub ketonu) komplikują niekiedy przebieg izomeryzacji. Obserwuje sie bowiem powstawanie różnych produktów ubocznych. Z kolei izomeryzacja eterów allilowych, katalizowana kompleksami różnych metali przejściowych, przebiega najczęściej bez przeszkód i z ilościowymi wydajnościami. Także brak doniesień literaturowych o izomeryzacji układów allilowych, zawierających silnie koordynujące atomy azotu, siarki lub fosforu sugeruje, iż to koordynacja atomu metalu przez Q uniemożliwia migrację podwójnego wiązania. Mimo to zagadnienie wpływu grupy funkcyjnej Q (związanej z węglem C-3 1-propenu) na kierunek i szybkość reakcji pomiędzy układem allilowym a kompleksem rutenu jest słabo opisane. Ponadto najczęściej brakuje głębszej analizy efektu grupy Q - jeśli nawet jest on notowany. Dodatkowo w tych pracach, w których autorzy obserwuja efekt grupy Q, badania dotyczą zawsze układów allilowych jednego typu (np alliloamin, alkoholi allilowych) i jednego kompleksu rutenu lub kompleksów jednego rodzaju. Opublikowane niedawno prace: Trosta i Kulawca (poświęcona izomeryzacji alkoholi allilowych wobec [RuClCp(PPh₃)₂] [143]). oraz McGratha i Grubbsa (dotycząca izomeryzacji eterów allilowych katalizowanej przez [Ru(H₂O)₆]²⁺ [205]) zwracają uwagę na decydujący wpływ grupy O na przebieg tych reakcji. Obie te prace omówiono w rozdziale 2.8. Poniżej przedstawiono szereg innych prac, których autorzy notowali efekt grupy Q w reakcjach izomeryzacji alkenów i ich funkcjonalizowanych pochodnych, katalizowanych przez kompleksy rutenu..

I tak zaobserwowano, że szybkość izomeryzacji allilobenzenu jest większa niż p-metoksyallilobenzenu w 160°C, ale praktycznie taka sama w 215°C [41]. Jednakże autorzy tej pracy nie wyjaśniaja obserwowanego przez siebie efektu. Katalizatorem obu wyżej wspomnianych reakcji był [RuCl₂(PPh₃)₃]. W reakcjach izomeryzacji p-X-C₆H₄CH₂CH=CHCH₂Ph (X = Cl, Me, MeO, CN), katalizowanej również przez [RuCl₂(PPh₃)₃], jedynie grupa p-CN wpływała na początkową szybkość migracji, zmniejszając ją drastycznie [206]. Prawdopodobnie tworzyły się wówczas trwałe, mało labilne kompleksy, w których atom rutenu był silnie koordynowany przez grupę CN. Jednakże podwyższenie temperatury reakcji ze 154 do 195°C spowodowało dysocjację tych kompleksów i pochodna z grupą p-CN, izomeryzuje w tych warunkach z taką samą szybkością jak pozostałe, wymienione wcześniej 1-arylo-4-fenylo-2-buteny [206]. Najlepiej zbadany jest efekt Q, gdy grupa ta zawiera tlen, a więc w przypadku alkoholi i eterów allilowych. Alkohole allilowe ogrzewane z kompleksami rutenu ulegają często dekarbonylacji, odwodnieniu i hydrogenacji [90,207]. Reakcie te sa wynikiem utleniającej addycji alkoholu do [Ru], z utworzeniem kompleksów hydrydo-alkoksylowych, które ulegają następnie dalszym przemianom [207]. Zabezpieczenie grupy OH poprzez utworzenie eteru allilowego zapobiega tym reakcjom, dlatego też etery allilowe izomeryzuja wobec kompleksów rutenu z ilościowymi wydajnościami (patrz 2.2.4 i 2.3.). Z porównania danych literaturowych dotyczących kompleksów różnych metali wynika, iż kompleksy rutenu są szczególnie dobrymi katalizatorami izomeryzacji eterów allilowych.

Silny efekt grupy Q obserwowano w reakcjach izomeryzacji układów 2-metyloallilowych do pochodnych 2-metylo-1-propenylowych [49]. Otóż N-(2-metyloallilo)etanoamid (Q = NHAc) izomeryzował łatwo wobec [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] do pochodnej 1-propenylowej, podczas gdy N-(2-metyloallilo)ftaloimid (Q = 1-ftaloimidolil) był w tych samych warunkach całkowicie niereak-tywny [49]. W cytowanej pracy brak jednak komentarza odnośnie do przyczyn tak dużej różnicy w reaktywności badanych związków.

W moich wcześniejszych badaniach nad izomeryzacją 3-funkcyjnie podstawionych propenów, katalizowaną przez [Ru(acac)₃], obserwowałem bardzo duży wpływ grupy funkcyjnej Q na przebieg reakcji pomiędzy funkcjonalizowanym alkenem a kompleksem rutenu [182,183,208]. Gdy grupa ta miała silnie kompleksujące właściwości (Q = EtS, PhS(O), Me₂N, ...), migracja wiązania nie zachodziła wcale. Katalizator ulegał wówczas szybkiej przemianie w nieaktywne katalitycznie kompleksy Ru(II) typu [Ru(acac)₂L₂], gdzie L - alken zawierający silnie koordynującą grupę Q. W reakcji izomeryzacji m- i p-podstawionych eterów allilowo-arylowych, katalizowanej przez [Ru(acac)₃], szybkość reakcji zmniejszały zarówno podstawniki elektronodonorowe jak i silnie elektronoakceptorowe [183,208]. Oznacza to moim zdaniem, iż, w miarę jak zmienia się dono-rowo-akceptorowy charakter grupy Q, zmienia się etap determinujący szybkość izomeryzacji.

Należy dodać, że efekt grupy Q jest także słabo komentowany w pracach poświęconych migracji wiązania podwójnego, katalizowanej przez kompleksy innych metali. Wymienić tu można jedynie prace nad indukcją asymetryczną w reakcjach izomeryzacji pochodnych (E)-i (Z)-N,N-dialkilo-3,7-dimetylo-2,6-oktadienyloamin (Q = NR¹R²), do odpowiednich enamin, katalizowanych przez chiralne kompleksy rodu [53,54]. Stwierdzono mianowicie duży wpływ Q (konkretnie R¹ i R² w grupie NR¹R²), na wydajność i enancjoselektywność tych reakcji. Także szybkość migracji wiązania podwójnego w N-alliloiminach aldehydów aromatycznych (Q = p-X-C₆H₄CH=N), silnie malała ze wzrostem elektronoakceptorowego charakteru X [209]. Jednakże i tym razem autorzy nie komentują tej zależności.

2.7.3. Wpływ podstawników obecnych w allilowym fragmencie cząsteczki na kierunek i szybkość reakcji układu allilowego z kompleksem rutenu

Jak wiadomo, podstawniki obecne w allilowym fragmencie cząsteczki wpływają na równowagę pomiędzy układami allilowym a 1-propenylowym [203] oraz na równowagę pomiędzy izomerami E i Z [204]. Oczywiście, wielkość tego wpływu zależy także od rodzaju Q [204]. Podstawniki obecne w allilowym fragmencie cząsteczki wpływają także na kierunek i szybkość reakcji pomiędzy alkenem a kompleksem metalu przejściowego. I tak, w reakcjach izomeryzacji alkoholi allilowych katalizowanych przez [RuClCp(PPh₃)₂] zaobserwowano, że wprowadzenie jednego, a zwłaszcza dwóch podstawników powoduje znaczne zmniejszenie szybkości tej redoks-izomeryzacji [143]. Dodatkowe podstawniki utrudniają bowiem koordynację atomu rutenu prowadzącą do kompleksów π -olefinowych. Termin "redoks-izomeryzacja", (stosowany m.in. przez Trosta i

Kulawca) oznacza reakcje, w której keton powstaje z alkoholu allilowego wskutek migracji dwóch atomów wodoru, a nie podwójnego wiazania. Najpierw alkohol ulega utlenieniu do nienasyconego ketonu (etap eliminacji H2), a potem ten ostatni ulega redukcji do ketonu nasvconego (etap addvcii H2). Co ciekawe. Trost i Kulawiec zaobserwowali również, iż układy cykliczne mniej niż 8-członowe są niereaktywne [143]. 1-Cyklookten-3-ol ulegał redoks-izomeryzacji wolniej niż układy łańcuchowe, ale 1-cyklododecen-3-ol z taka sama szybkościa. Wpływ wielkości pierścienia na reaktywność cyklicznych alkoholi allilowych w redoks-izomeryzacji katalizowanej przez [RuClCp(PPh3)2] był rezultatem koordynacji atomu rutenu zarówno przez tlen, jak i podwójne wiązanie (patrz p.2.8). Taka podwójna koordynacja jest możliwa - ze względów sterycznych - jedynie dla układów 8- i wyżej członowych. Podobnie, obecność podstawników (Me lub Et) przy weglach C-1 lub C-3 czasteczek alkoholi allilowych powoduje spadek szybkości ich izomeryzacji wobec [HRu3(CO)1] [78]. Również obecność podstawników przy weglach C-1 lub C-2 N-al-liloamidów powoduje znaczny spadek szybkości migracji wiązania podwójnego w reakcjach katalizowanych przez [RuHCl(PPh3)3] [49], Podobnie izomeryzacja 2-metylo-1-butenu przebiegała znacznie wolniej niż 1-pentenu, gdy katalizatorem był [RuHCl(CO)(PPh3)3] [210]. Również 1,4-di-fenylo-2-metylo-2buten (układ typu O-CH₂-C(R¹)=CHR²) ulegał izomeryzacji znacznie wolniej niż 1,4-difenylo-2buten (układ typu Q-CH2-CH=CHR¹) w reakcji katalizowanej przez [RuCl2(PPh3)3] [206]. Bardzo wrażliwy na zmiany struktury układu allilowego był [Ru(H₂O)₆](TosO)₂ [29]. 1-Heksen ulegał łatwo i selektywnie izomeryzacji wobec tego kompleksu do (E)-2-heksenu, natomiast 2-metylo-1buten i 4-winylocykloheksen były w tych samych warunkach całkowicie niereaktywne [29]. Zaobserwowano, że izomeryzacja 1-heksen-5-onu (Q = MeCO, R¹ - R⁴ = H) do 2-heksen-5-onu zachodzi znacznie szybciej niż dalsza izomeryzacja tego ostatniego ($O = MeCO, R^1 - R^3 = H, R^4 =$ Me) do 3-heksen-5-onu [46]. A wiec obecność grupy metylowej przy weglu C-1 propenu spowodowała znaczny spadek szybkości migracji wiązania podwójnego [46]. Także etery trimetylosililowe typu Me₃SiOCH₂CH=CR¹R² sa znacznie mniej reaktywne niż etery typu Me₃SiOCH₂CH=CHR lub Me₃SiOCH₂C(R)=CH₂, a wiec zawierające tylko jeden podstawnik przy weglach C-2 lub C-3, 3-funkcyjnie podstawionego 1-propenu [154]. Sasson i Rempel wykazali, że wprowadzenie grupy metylowej do wegla C-1 alkoholi allilowych typu RCH=CHCH(OH)Me w miejsce wodoru powoduje 3-krotny spadek szybkości migracji wiązania podwójnego, katalizowanej przez [RuHCl(PPh3)3] [141]. Z kolei Lyons, badając izomeryzacje 4-winylo-1-cykloheksenu stwierdził, iż migracja wiązania zachodzi stopniowo, przy czym szybciej migruje terminalne wiazanie podstawnika winylowego niż wiazanie w pierścieniu [147]. Ostatecznym produktem tej reakcji był 3-etylideno-1-cykloheksen i nie tworzyły się pochodne cykloheksadienu - jak np. w reakcjach katalizowanych przez kwasy protonowe [147]. W swoich wcześniejszych badaniach, poświęconych izomeryzacji 3-funkcyjnie podstawionych 1-propenów wobec [Ru(acac)3], również obserwowałem bardzo duży spadek szybkości reakcji po wprowadzeniu podstawników do allilowego fragmentu czasteczki izomeryzowanego alkenu [182,183]. Wpływ podstawników nie jest jednak zawsze tak jednoznaczny. Na przykład metylenocyklopentan ulegał izomeryzacji do metylocyklopentenu wobec tegoż [Ru(H2O)6](TosO)2], podczas gdy metylenocyklobutan i metylenocykloheksan były w tych samych warunkach całkowicie niereaktywne [29].

Generalnie rzecz biorąc widać, że wprowadzanie podstawników (zwłaszcza dwóch lub więcej) do allilowego fragmentu cząsteczki praktycznie zawsze prowadzi do zmniejszenia szybkości migracji wiązania podwójnego - nieraz drastycznego. Oznacza to konieczność prowadzenia izomeryzacji w znacznie wyższych temperaturach niż w przypadku układów niepodstawionych. Należy się wówczas spodziewać, iż migracji będą towarzyszyć w większym stopniu procesy ubo-

czne z udziałem innych reaktywnych centrów układu allilowego.

42

Znaczny wpływ podstawników obecnych w allilowym fragmencie cząsteczki na szybkość izomeryzacji obserwowano również w reakcjach katalizowanych przez kompleksy innych metali przejściowych, np. rodu [211], irydu [123,212] czy tytanu [66]. Wynika to oczywiście z podobieństwa mechanizmów tych reakcji. Wprowadzanie podstawników do allilowego fragmentu cząsteczki utrudnia - ze względów sterycznych - powstawanie kompleksów π-olefinowych, hydrydo-π-allilowych oraz addycję [M]-H do wiązania podwójnego. Bez względu więc na mechanizm samej migracji wiązania podwójnego i towarzyszącej jej migracji atomu wodoru prowadzi to do spadku szybkości izomeryzacji lub nawet do braku reakcji w ogóle. Wszystkie powyższe uwagi dotyczą oczywiście przypadków, w których etapem determinującym szybkość reakcji jest tworzenie kompleksu π-olefinowego, addycja [M]-H do wiązania podwójnego itp., a nie tworzenie aktywnej formy z prekursora. Sądzę jednak, iż powstawanie aktywnej formy z prekursora jest etapem najwolniejszym jedynie dla układów typu Q-CH₂CH=CH₂. Wprowadzenie podstawników do allilowego fragmentu cząsteczki może spowodować, że najwolniejszym etapem całego, złożonego procesu izomeryzacji staje się etap tworzenia kompleksu π-olefinowego, hydrydo-π-allilowego lub addycja [M]-H do wiązania podwójnego (patrz także rozdział 2.8).

2.7.4. Struktura kompleksu a jego aktywność i selektywność katalityczna w reakcjach izomeryzacji

Jest rzeczą oczywistą, że struktura kompleksu ma wpływ na jego aktywność katalityczną. Bardzo często zmiany w strukturze kompleksu (przede wszystkim zmiana ligandów) wpływają decydująco również na jego selektywność. Jest szereg prac potwierdzających te prawidłowości także w odniesieniu do reakcji izomeryzacji alkenów ich funkcjonalizowanych pochodnych, katalizowanych przez kompleksy rutenu. I tak np. wymiana liganda cyklopentadienylowego na indenylowy w [RuClCp(PPh₃)₂], powoduje znaczny wzrost szybkości reakcji izomeryzacji alkoholi allilowych [143]. Ligand indenylowy jest bowiem bardziej labilny niż cyklopentadienylowy, ze względu na ustalającą się równowagę:



Kompleks η^5 jest tu w równowadze z mniej zatłoczonym i bardziej labilnym kompleksem η^3 [143]. Reorganizacja $\eta^5 - \eta^3$ powoduje zmniejszenie niekorzystnych oddziaływań sterycznych w stanie przejściowym tej reakcji. Prowadzi także do powstania wolnego miejsca koordynacyjnego

wokół atomu rutenu, co jest niezbędne w etapie eliminacji [M]-H [143]. Ponadto kompleks indenylowy jest, ze względów sterycznych, bardziej selektywny niż cyklopentadienylowy. Układy dipodstawione typu R¹R²C=CHCH₂O nie ulegaja izomeryzacji w obecności tego kompleksu [143]. Z kolei zmiana L w kompleksach Ru(0) typu [Ru(η^{6} -L)(η^{4} -1,5-COD)] z naftalenu na benzen lub pcymen powoduje gwałtowny spadek ich aktywności katalitycznej [35]. Podobnie stopniowe dodawanie fosfiny (PMe2Ph) lub pirydyny do środowiska reakcji izomeryzacji powoduje zanik aktywności katalitycznej tych kompleksów [35]. Oznacza to, iż tworzące się w środowisku reakcji kompleksy fosfinowe i pirydynowe sa nieaktywne katalitycznie, przy czym dodawanie fosfiny powoduje znacznie szybszy spadek aktywności niż dodawanie tych samych ilości pirydyny [35]. Również stopniowe dodawanie PPh3 do reakcji izomeryzacji 1-butenu wobec [RuH2(PPh3)4] powoduje spadek szybkości migracji - aż do całkowitej inhibicji [24]. Jednakże dodanie 2-butenu do środowiska tej reakcji nie miało wpływu na początkową szybkość izomeryzacji. Sugeruje to, jż 2-buten nie konkuruje z 1-butenem w koordynacji atomu rutenu w etapie determinującym szybkość tej reakcji [24]. Z kolej stopniowe dodawanie 1,2-bis(difenylofosfino)etanu - dppe do środowiska reakcji izomeryzacji 1,4-difenylo-2-butenu katalizowanej przez [RuCl₂(PPh₃)₃] powoduje spadek szybkości migracji - aż do całkowitej inhibicji [206]. Widocznie tworzące się wskutek wymiany ligandów kompleksy z dppe są znacznie mniej aktywne od kompleksów z PPhi. Wymiana 4 cząsteczek CO na 4 cząsteczki PBu3 w [Ru4H4(CO)12] powoduje gwałtowny spadek aktywności katalitycznej prekursora w reakcji izomeryzacji pochodnej dihydropirydyny [163]. Z kolei [RuCl₂(PPh₃)₃] i [RuCl₂(PPh₃)₄] wykazywały zbliżona aktywność katalityczna w tej reakcji [163]. Oznacza to, iż w środowisku reakcji tworzyły się podobne lub identyczne formy aktywne, powstałe wskutek oddysocjowania przez prekursory jednej lub dwóch cząsteczek PPh3 [163]. Z kolei stosowanie różnych fosfin w kompleksach Ru(II) typu [RuH₂L₄] (L = PPh₃, PPhMe₂, PPh₂Me₂, PPh₂H) nie wpływało znacząco na proporcje tworzących się izomerów (E)- i (Z)-1-propenylowych w reakcjach izomeryzacji eterów allilowo-trimetylosililowych [154]. Zaobserwowano, że [Ru(n⁶-C₁₀H₈)(1,5-COD)] jest praktycznie nieaktywny jako katalizator izomeryzacji 1,5-COD bez dodatku MeCN [35]. Wykazano, że w środowisku tej reakcji tworzą się kompleksy rutenu z MeCN, który całkowicje wypiera naftalen ze sfery koordynacyjnej metalu. Dopiero te kompleksy sa aktywne katalitycznie [35]. Z kolej zastapienie PPh3 przez AsPh3 zwieksza aktywność kompleksów typu [RuCl₂L₃] w reakcjach izomeryzacji alkoholi allilowych [90]. Jednakże wpływ podstawników w kompleksach typu [RuCl₂((p-X-C₆H₄)₃P)₃] na ich aktywność w reakcji izomeryzacji 1,4-difenylo-2-butenu okazał się niewielki, a początkowa szybkość izomeryzacji malała w szeregu: Me > MeO > H > Cl > F [206]. Autorzy sygnalizuja przy tym, iż podobnie nieznaczny wpływ podstawników obserwowali dla innych kompleksów Ru(II) z fosfinami typu (p-X-C₆H₄)₃P)₃ [150,206].

Zaobserwowano również, że aktywność $[Ru_2(1,5-COD)(O_2CCF_3)_2(\mu-O_2CCF_3)_2(\mu-OH_2)]$ w reakcji izomeryzacji 1,5-COD silnie spada po dodaniu do środowiska reakcji fosfin, pirydyny lub wody, ale znacznie wzrasta po dodaniu HBF4 [159]. Dodanie kwasu z nie koordynującym anionem powoduje prawdopodobnie protonowanie atomu rutenu lub liganda trifluorooctanowego. W pierwszym przypadku tworzyłby się hydrydowy kompleks kationowy - najwyraźniej znacznie aktywniejszy od wyjściowego. W drugim, protonowanie liganda trifluorooctanowego zwiększa jego labilność i tym samym ułatwia koordynację alkenu [159]. Stwierdzono również, że kompleks zawierający ligand trichlorooctanowy (CCl₃COO) zamiast trifluorooctanowego (CF₃COO) jest mniej trwały w warunkach reakcji izomeryzacji. W indukowanej fotochemicznie reakcji izomeryzacji 1-pentenu do (E)-i (Z)-2-pentenów, katalizowanej przez [Ru₃(CO)₉L] (L = PPh₃, P(o-Me-C₆H₄)₃, P(OMe)₃), selektywność migracji wiązania podwójnego mierzona stosunkiem E/Z silnie zależy od sterycznych, a mniej elektronowych parametrów fosfin [213]. Im większą wartość miał parametr steryczny Θ (zdefiniowany jak u Tolmana [214]), tym więcej powstawało izomeru (Z)-2-pentenu - a więc skład produktów był kontrolowany kinetycznie. Warto dodać, że podobny wpływ fosfin (efekt steryczny decyduje o składzie izomerycznym produktów) obserwowano w reakcjach hydroformylacji katalizowanych przez kompleksy rodu [215÷218] oraz niektórych przemianach alkenów katalizowanych przez kompleksy niklu [219,220].

W reakcjach izomeryzacji 1-pentenu wobec [Ru₄H₄(CO)₁₁L], gdzie L to ligand fosfinowy, początkowa szybkość reakcji maleje wraz ze wzrostem ciśnienia CO oraz w wyniku dodania wolnej fosfiny. Ponadto zależy od L, malejąc w szeregu: $P(OEt)_3 > P(OPh)_3 > PPh_3 > CO$, a dla kompleksów [Ru₄H₄(CO)_{12-n}(P(OEt)₃)_n] silnie maleje ze wzrostem n [221]. Ta ostatnia zależność wynika zapewne ze względów sterycznych - wzrost liczby dużych ligandów w kompleksie utrudnia koordynację alkenu [221]. Z kolei wpływ ligandów fosfinowych L na szybkość izomeryzacji 1-pentenu dobrze koreluje z ich donorowymi właściwościami [109]. Szybkość izomeryzacji była tym większa, im większa była gęstość elektronowa na atomie rutenu. Ta ostatnia zaś rosła wraz ze wzrostem donorowych właściwości L [221]. Jednakże Sasson i Rempel zaobserwowali, że w reakcjach izomeryzacji alkoholi allilowych do ketonów takie kompleksy, jak: [RuHCl(PPh3)3]. [RuCl₂(PPh₃)₃] i [RuH(MeCOO)(PPh₃)₃] cechuje zbliżona aktywność [141]. Sugeruje to wyraźnie. iż w reakcjach katalizowanych przez te kompleksy tworzą się podobne formy aktywne. Jedynie klasterowy kompkleks [Ru₃O(OOCMe)₇] był w tych reakcjach wyraźnie aktywniejszy [141]. W reakcjach izomeryzacji 1-pentenu do (E)- i (Z)-2-pentenów (w benzenie), katalizowanych przez [RuHCl(PPh₃)₃] lub [RuHCl(CO)(PPh₃)₃], zaobserwowano, że stosunek Z/E zależy od steżenia prekursora. Przy wysokich stężeniach [Ru] powstawał głównie izomer (Z)-2-pentenu, natomiast obniżanie stężenia prekursora powodowało szybki spadek Z/E - powstawał głównie (E)-2-penten [222]. Autorzy sugerują, że przyczyna spadku stosunku Z/E w miare zmniejszania się steżenia katalizatora jest stopniowe oddysocjowywanie fosfiny z kompleksu i zastępowanie jej czastęczkami rozpuszczalnika. Skoordynowany rozpuszczalnik (benzen) stwarza mniejsze wymagania steryczne niż trifenylofosfina, dlatego zwiększa się udział izomeru (E), termodynamicznie preferowanego, ale stwarzającego większe zatłoczenie w stanie przejściowym reakcji niż izomer (Z).

Z kolei immobilizacja [RuCl₂(PPh₃)₃] na fosfinowanym kopolimerze styrenu i diwinylobenzenu powoduje 7-krotny spadek szybkości izomeryzacji p-metoksyallilobenzenu [43]. Spadek aktywności tego kompleksu, immobilizowanego na fosfinowanym polistyrenie, notują także inni autorzy [33]. Jednakże [RuCl₂(PPh₃)₃] zakotwiczony na fosfinowanym, makroporowatym kopolimerze diwinylobenzenu z chlorometylowanym styrenem, jest stabilniejszy niż katalizator homogeniczny [34]. Podobnie [Ru₃(μ -H₂)(CO)₉(μ ₃-PPh)] jest znacznie mniej aktywny w reakcji izomeryzacji 1-pentenu po immobilizacji na SiO₂ [26]. Immobilizacja [H₄Ru₄(CO)₁₁] na anionicie powoduje również silne zmniejszenie aktywności katalitycznej kompleksu - prawdopodobnie wskutek istnienia bariery dyfuzyjnej [156].

Zagadnienie wpływu struktury kompleksu (szczególnie wpływu ligandów) na szybkość i selektywność reakcji izomeryzacji alkenów i ich funkcyjnie podstawionych pochodnych było także badane w odniesieniu do kompleksów innych metali. Dotyczy to zwłaszcza kompleksów rodu [54,75,223], tytanu [212,224÷226], ale także irydu [211,227,228], platyny [229] i palladu [183,230].

Analiza danych literaturowych pokazuje jednoznacznie, że dobór ligandów ma często decydujący wpływ na przebieg reakcji pomiędzy kompleksem metalu a funkcyjnie podstawionym alkenem. Stwarza to nadzieję na realizację jednego z ważnych celów pracy, tj. pokazanie, iż poprzez dobór odpowiednich ligandów i rozpuszczalnika (także mogącego pełnić rolę liganda) możliwa jest izomeryzacja różnorodnych układów allilowych w reakcjach katalizowanych przez kompleksy jednego metalu.

2.7.5. Wpływ rozpuszczalników na szybkość i kierunek reakcji pomiędzy układem allilowym a kompleksem rutenu

W reakcjach katalizowanych przez kompleksy metali przejściowych rozpuszczalnik odgrywa bardzo często decydującą rolę. Polega to na uczestnictwie rozpuszczalnika w tworzeniu aktywnej formy z prekursora i stabilizacji kompleksów tworzących się w trakcie całego procesu katalitycznego. Niekiedy rola rozpuszczalnika polega na blokowaniu wolnych miejsc koordynacyjnych wokół atomu metalu, co może ograniczać udział niepożądanych reakcji ubocznych.

Zaobserwowano na przykład, że [Ru(η^{6} -C₁₀H₈)(η^{4} -1,5-COD)], a właściwie tworzący się z tego prekursora i MeCN [Ru(MeCN)4(n⁴-1,5-COD)], jest znacznie bardziej aktywnym katalizatorem izomeryzacji w roztworze THF niż pentanu [35]. Efekt ten nie został jednak wyjaśniony przez autorów pracy. Szczególnie dużą rolę rozpuszczalnika obserwowano w reakcjach izomeryzacji drugorzędowych alkoholi allilowych do ketonów, katalizowanych przez [RuCl₂(PPh₃)₃], [RuHCl(PPh₃)₃] i [RuH₂(PPh₃)₄] [90]. Zastosowanie cynamonianu benzylu pozwoliło na zabezpieczenie katalizatorów przed karbonylowaniem i przekształcaniem w nieaktywne kompleksy karbonylkowe, dzieki czemu otrzymywano produkty migracji podwójnego wiazania z wysokimi wydajnościami [90]. Rozpuszczalnik prawdopodobnie blokował wolne miejsca koordynacyjne przy atomie rutenu i utrudniał tym samym następczą dekarbonylację produktu izomeryzacji [90]. Podobnie izomeryzacja nienasyconych glikoli do hydroksyketonów (katalizatory jak wyżej) biegła z wysokimi wydajnościami w cynamonianie, a znacznie gorzej lub w ogóle bez rozpuszczalnika, w chalkonie (1,3-difenylo-2-propen-1-on) lub α -metylonaftalenie [90]. Stwierdzono także, że szybkość izomeryzacji tych nienasyconych glikoli wobec [RuCl₂(PPh₃)₃] malała w szeregu: cynamonian benzylu > cynamonian etylu > toluen > ksylen > HMTP ~ DMF >> formamid [146]. W reakcjach katalizowanych przez [RuCl₂(PPh₃)₃] rozpuszczalniki zawierające aktywny wodór pełnią rolę promotorów, przekształcając prekursor w kompleksy hydrydowe, bedace rzeczywistymi katalizatorami tych reakcji [33,43,207]. Jednakże gdy do środowiska reakcji

izomeryzacji N.N'-dietoksykarbonylo-6.6-dihydropirydazyny, katalizowanej przez [RuCl₂(PPh₃)₃]. wprowadzono donory wodoru (np. EtOH), nastapił drastyczny spadek jej szybkości [163]. Autorzy postuluja wiec, iż migracia wiazania podwójnego biegnie wg mechanizmu π -allilowego, a nie hydrydowego. Podobnie w reakcji izomeryzacji 1-heksenu katalizowanej przez [Ru₄H₄(CO)₁₂] (tworzacym sie z prekursora Ru₃(CO)₁₂ i H₂) obserwowano duży spadek szybkości migracji w etanolu, a zwłaszcza w kwasie octowym, w porównaniu do reakcji biegnących w THF, heptanie czy toluenie [36]. Również w katalizowanej przez [Ru4H4(CO)12] izomeryzacji 1-pentenu (udowodniono hydrydowy mechanizm migracji wiazania) dodatek kwasów organicznych powodował spadek szybkości reakcji [231]. Z kolei izomeryzacja 4-metoksy-allilobenzenu wobec [RuCl₂(PPh₃)₃] imobilizowanego na fosfinowanym kopolimerze polistyren-diwinylobenzen biegnie szybciej w mieszaninie mezytylen-alkohol benzylowy niż w samym mezytylenie [43]. W obecności alkoholu aktywny kompleks hydrydowy (który tworzył się powoli także bez alkoholu) powstawał znacznie szybciej. Zaobserwowano również, jź izomeryzacja 1-heksen-5-onu, katalizowana przez [RuCl₂(PPh₃)₃], biegnie znacznie szybciej w 2-propanolu niż t-butanolu [46]. Z kolei Hudson i inni stwierdzili, że [RuCl₂(PPh₃)₃] jest nieaktywny jako katalizator izomeryzacji 1-pentenu w CHCl₃. C₆H₆ - HCl i słabo aktywny w samym benzenie [232]. Również izomeryzacja 1.4-difenylo-2butenu była spowalniana przez rozpuszczalniki takie, jak: nitrobenzen, dimetylopirydyna i benzonitryl [206]. Sasson i Rempel stwierdzili, że [Ru₃O(MeCOO)₇] jest bardzo aktywnym katalizatorem izomeryzacji alkoholi allilowych w rozpuszczalnikach, w których jest rozpuszczalny, a wiec w wodzie, DMF i niskich alkoholach [141]. Lausarot i inni zaobserwowali, że początkowa szybkość izomeryzacji 1-pentenu wobec [H₄Ru₄(CO)₁₁(P(OEt)₃)] silnie zależy od rozpuszczalnika i maleje w szeregu chlorobenzen > benzen > toluen > cykloheksan > mezytylen [233]. Autorzy proponują następujący przebieg dwóch początkowych etapów reakcji (schemat 2.7.5a):

Schemat 2.7.5a

 $[H_4Ru_4(CO)_{11}L] + So \longrightarrow [H_4Ru_4(CO)_{10}LSo] + CO$

 $[H_4Ru_4(CO)_{10}LSo] + 1-penten \qquad [H_4Ru_4(CO)_{10}L(1-penten)] + So$ $L = P(OEt)_3, P(OPh)_3, PPh_3,$

Stężenie kompleksu π -olefinowego (a w efekcie i szybkość migracji) maleje wraz ze wzrostem siły oddziaływań Ru-So. Te z kolei rosną wraz ze wzrostem π -donorowych właściwości So, a więc w szeregu: mezytylen > toluen > benzen > chlorobenzen. W przypadku cykloheksanu, który nie koordynuje atomu rutenu, kompleks π -olefinowy może się tworzyć jak na schemacie 2.7.5b:

Schemat 2.7.5b

 $[H_4Ru_4(CO)_{11}L] + 1-penten \longrightarrow [H_4Ru_4(CO)_{10}L(1-penten)] + CO$ $L = P(OEt)_3, P(OPh)_3, PPh_3,$

Interesujące było również to, iż w szeregu kompleksów typu $[H_4Ru_4(CO)_{11}L]$ (L = P(OEt)₃, P(OPh)₃, PPh₃) wpływ L ujawnia się jedynie w toluenie. W cykloheksanie początkowe szybkości izomeryzacji były niezależne od rodzaju L, natomiast w toluenie wzrastały w miarę wzrostu elektronoakceptorowych właściwości L w szeregu: (P(OEt)₃ > P(OPh)₃ > PPh₃). Autorzy sądzą, iż L ułatwia koordynację toluenu i to tym bardziej, im silniejsze są jego π -akceptorowe właściwości [233]. Również izomeryzacja 1-pentenu wobec [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] biegła szybciej w benzenie niż w heksanie - zapewne dlatego, iż heksan nie ma wcale właściwości koordynujących [210]. Silny wpływ donorowo - akceptorowych właściwości rozpuszczalnika na szybkość reakcji obserwowano również w reakcji izomeryzacji allilobenzenu wobec [Ru(PPh₃)₄(π -MeCN)]*MeCN [40]. Reakcja ta biegła mianowicie znacznie szybciej w benzenie niż w zbyt silnie koordynującym acetonitrylu.

Niektóre kompleksy rutenu wymagają użycia ściśle bezwodnych i odtlenionych rozpuszczalników i substratów. Na przykład bardzo aktywny w reakcji izomeryzacji 1,5-COD binuklearny [Ru₂(1,5-COD)(O₂CCF₃)₂(µ-O₂CCF₃)₂(µ-OH₂)] wymaga użycia THF destylowanego znad *sodium benzophenone kethyl* (w atmosferze argonu) i substratu oczyszczanego na kolumnie, wolnego od nadtlenków i odtlenionego [159]. Jednakże w reakcjach izomeryzacji 1-arylo-4-fenylo-2-butenów wobec [RuCl₂(PPh₃)₃] nie zanotowano istotnego wpływu tlenu na szybkość izomeryzacji [206].

Z kolei Lyons zaobserwował, że izomeryzacja 4-winylo-1-cykloheksenu wobec [RuCl₂(PPh₃)₃] zachodzi znacznie szybciej w obecności pewnej ilości tlenu lub nadtlenków obecnych w izomeryzowanym alkenie [147]. Oczyszczenie alkenu z nadtlenków spowodowało gwałtowny spadek szybkości reakcji [147]. Udział tlenu, nadtlenków, substratu, rozpuszczalnika i innych reagentów, obecnych w środowisku reakcji izomeryzacji, w procesach powstawania aktywnych form z prekursorów omówiłem w rozdziale 2.8. Lyons stwierdził ponadto, że reakcja izomeryzacji winylocykloheksanu biegnie znacznie szybciej w N,N-dimetyloacetamidzie, a zwłasz-cza w mieszaninie benzen - etanol, niż bez rozpuszczalnika.

Bardzo interesujący przykład wpływu rozpuszczalnika na przebieg reakcji pomiędzy funkcyjnie podstawionym alkenem a kompleksem metalu stanowią przemiany glikoli etylenowych, katalizowane przez [RuCl₃*H₂O] [77]. Otóż bez rozpuszczalnika otrzymuje się α -diketony, natomiast w DMSO aldehydy - jak na schemacie 2.5c:

Schemat 2.7.5c





Jednakże taki nieoczekiwany wynik reakcji jest rezultatem przegrupowania pinakolinowego glikoli, katalizowanego przez HCl, powstały w środowisku reakcji z [RuCl₃*3H₂O] a nie specyficznego procesu z udziałem kompleksu rutenu [77].

Komentarz do wyżej przedstawionych danych literaturowych, dotyczących wpływu rozpuszczalników na reakcje pomiędzy kompleksem metalu a funkcyjnie podstawionym alkenem, nie jest prosty. Wielkość tego wpływu zależy bowiem nie tylko od samego rozpuszczalnika, ale także bardzo silnie od natury kompleksu metalu i alkenu oraz warunków prowadzenia reakcji. Ponadto w wielu przypadkach nie był szczegółowo badany i analizowany, a niektóre doniesienia literaturowe są sprzeczne (np. o wpływie rozpuszczalników hydroksylowych na reakcje katalizowane przez [RuCl₂(PPh₃)₃)].

Również z moich wcześniejszych badań nad izomeryzacją alkenów i ich funkcyjnie podstawionych pochodnych, katalizowaną przez [Ru(acac)₃], wynika, iż rozpuszczalniki odgrywają dużą rolę w tej reakcji [182,183]. Zaobserwowałem mianowicie liniową korelację pomiędzy stałymi szybkości reakcji izomeryzacji eteru allilowo-fenylowego a liczbą akceptorową rozpuszczalników (zdefiniowaną przez Gutmana [234,235]) typu R-OH, przy czym szybkość migracji wiązania podwójnego wzrastała wraz ze wzrostem liczby akceptorowej rozpuszczalnika. Prawdopodobnie rozpuszczalniki typu R-OH ułatwiały otwarcie pierścienia chelatowego kompleksu (co prowadziło do powstania aktywnej formy) wskutek tworzenia wiązań wodorowych z atomami tlenu w chelacie [266]. Stwierdziłem również, że migracja wiązania nie zachodziła w rozpuszczalnikach o charakterze średnich i miękkich donorów, takich jak pirydyna, DMSO, tributyłofosfina - silnie kompleksujących ruten. Jednakże nie zaobserwowałem prostej korelacji pomiędzy liczbą donorową rozpuszczalników (zdefiniowaną przez Gutmana [234,235]), a stałymi szybkości izomeryzacji eteru allilowo-fenylowego [183].

2.8. Mechanizmy katalizowanej przez kompleksy rutenu migracji wiązania podwójnego i izomeryzacji E-Z

Wiekszość katalizowanych przez kompleksy metali przejściowych reakcji migracji wiązania podwójnego (i związanej z nią migracji atomu wodoru) przebiega wg jednego z trzech podstawowych mechanizmów: hydrydowego, hydrydo-n-allilowego oraz tzw. przeniesienia nadpłaszczyznowego (1,3-suprafacial hydrogen shift) [2,3,183]. Znane są ponadto różne warianty tych mechanizmów. Na przykład mechanizm hydrydowy może mieć charakter dwuetapowy (addycja - eliminacja) lub jednoetapowy, uzgodniony - jak w przypadku [CoH(CO)4] [3] i [PtH(PPh3)2]ClO4 [106]. Ponadto dla [PdCl6]²⁻ postuluje się mechanizm karbenowy [3], a dla silnie elektrofilowych kompleksów kationowych mechanizm rozpoczynający się od elektrofilowej, reduktywnej addycji M²⁺ do podwójnego wiązania [236]. Z kolei izomeryzacja alkoholi allilowych, katalizowana kompleksami rutenu, jest niekiedy tylko formalnie migracją wiązania podwójnego i jednego atomu wodoru (patrz dalej). Ponieważ ogólne schematy głównych mechanizmów migracji wiązania podwójnego (i izomeryzacji E-Z), sa dostępne w podręcznikach i pracach przeglądowych z zakresu chemii metaloorganicznej metali przejściowych [2] i katalizy homogenicznej [3,237+241], nie zamieszczono ich w tej rozprawie. W niniejszym rozdziale przedstawiono więc jedynie wybrane mechanizmy izomeryzacji katalizowanej przez kompleksy rutenu - udowodnione lub przedstawione jako propozycje. Szczególną uwagę poświęciłem mechanizmom reakcji katalizowanych przez kompleksy, które stosowałem w swoich badaniach (np. [Ru(CO)₃(PPh₃)₂], [RuHCl(CO)(PPh₃)₃], [RuCl₂(PPh₃)₃]).

Ponadto omówiłem reakcje, których mechanizmy w jakiś sposób odbiegają od ogólnych schematów podręcznikowych, lub są charakterystyczne wyłącznie dla kompleksów rutenu.

Pierwszym etapem każdej reakcji katalizowanej przez kompleksy metali przejściowych jest przekształcenie prekursora w aktywną formę. Przekształcenie to bywa niekiedy bardzo głębokie i rzeczywisty katalizator reakcji daleko odbiega swoją strukturą od struktury prekursora [2,3]. Dowodzą tego np. bardzo szczegółowe badania nad budową kompleksu katalitycznego i mechanizmem wysoce enantioselektywnej izomeryzacji prochiralnych alliloamin [53,242]. Prekursorami katalizatorów tych reakcji były kationowe kompleksy Rh(I), natomiast formy aktywne tworzyły się w reakcji prekursorów z wodorem, a następnie z alliloaminą [1,53,55,56,58,59,242,]. Niektóre ogólne aspekty zagadnienia powstawania aktywnych form z prekursorów (kompleksów różnych metali przejściowych) są również omówione w podręcznikach i w pracach przeglądowych z katalizy homogenicznej [2,3,207,243].

Powstawanie aktywnej formy katalizatora z prekursora - kompleksu rutenu

W reakcji izomeryzacji O-Allilo-N,O-acetali aktywnym katalitycznie kompleksem jest kompleks hydrydowy generowany *in situ* z [RuCl₂(PPh₃)₃] i NaBH₄ w roztworze etanolu [84,166]. Z kolei w reakcji izomeryzacji (1) wobec [RuCl₂(PPh₃)₃] aktywna forma (2) tworzy się z prekursora i substratu - jak na uproszczonym schemacie 2.8a [163]:



Lyons, James i wsp. wykazali, że w reakcjach izomeryzacji katalizowanych przez $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ aktywną formą jest $[RuCl_2(CO)(PPh_3)_2]$, który tworzy się z prekursorów i nadtlenków obecnych w śladowych ilościach w alkenach [147,244,245]. Potwierdzają to badania izomeryzacji allilobenzenu i 4-winylocykloheksenu wobec tego kompleksu [246]. Izomeryzacja zachodziła w obecności tlenu, a zwłaszcza t-BuOOH, lecz nie w atmosferze azotu i wówczas, gdy substraty oczyszczono z nadtlenków [246]. Fakt, iż kompleksy typu $[RuCl_2L_3]$ (L = ligand fosfinowy) reagują z tlenem, wodorem, tlenkiem węgla i alkenami, dając nowe kompleksy, potwierdzają także inni autorzy [207]. Wykazano także, iż $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ jest bardzo aktywnym katalizatorem izomeryzacji 1-heksen-5-onu w atmosferze wodoru, a całkowicie nieaktywny w atmosferze argonu [46]. Dowodzi to, iż $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ ulega przekształceniu w warunkach reakcji w kompleks hydrydowy - aktywny katalitycznie. Jednakże izomeryzacja alkoholi allilowych katalizowana przez $[Ru_3O(OCOMe)_6(H_2O)_3](OCOMe)$ przebiega tak samo w tlenie jak i w argonie [138]. Sugeruje to, iż aktywna forma tworzy się tu bez udziału tlenu - prawdopodobnie w wyniku wymiany ligandów. Z kolei w reakcjach izomeryzacji allilobenzenu i 4-fenylo-1-butenu $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ przekształca się w kompleks hydrydowy w reakcji z substratem, a więc nawet

węglowodór (wodór w pozycji allilowej) może być donorem liganda hydrydowego [41]. Również Blum i Becker sugerują, iż w reakcji izomeryzacji 1,4-difenylo-2-butenu wobec [RuCl2(PPh3)3] aktywna forma - kompleks hydrydowy - powstaje z prekursora i substratu lub w wyniku ortometalacji [206]. Jednakże pierwszym i zarazem najwolniejszym etapem tej reakcji była dysocjacja jednej cząsteczki trifenylofosfiny z prekursora [206]. Także w reakcji izomeryzacji 4-metoksyallilobenzenu w mezytylenie wobec [RuCl2(PPh3)3] imobilizowanego na fosfinowanym kopolimerze styren-diwinylobenzen, tworzy się powoli kompleks hydrydowy [43]. Kompleks ten powstaje prawdopodobnie wskutek orto-metalacji lub - co bardziej prawdopodobne - wskutek powolnego nobierania liganda hydrydowego z substratu [43]. Ponadto kompleks hydrydowy tworzył się szybko w atmosferze wodoru oraz gdy w środowisku reakcji obecny był alkohol benzylowy lub 1-fenyloetanol. Dodam jeszcze, że tworzenie się kompleksów hydrydowych z różnych kompleksów metali przejściowych, w wyniku orto-metalacji w kompleksach z PPh3 [24,247] i w reakcjach z udziałem rozpuszczalnika [148] opisywali inni autorzy. Przykładowo, w reakcji izomeryzacji 1-butenu wobec [RuH2(PPh3)4] w benzenie prekursor dysocjuje, a następnie koordynuje cząsteczkę rozpuszczalnika tworząc [RuH2(PPh3)3(C6H6)] [24]. Potem jednak katalizator szybko traci aktywność wskutek powstawania mało aktywnego [Ru(C4Hg)(PPh3)3] i butanu [24]. Aktywność tego ostatniego kompleksu wzrasta następnie wskutek odtwarzania [Ru]-H w reakcji orto-metalacji. Udział ortometalacji w tworzeniu aktywnej formy z prekursora potwierdza wymiana H-D, obserwowana w pozycjach orto w ligandach trifenylofosfinowych [24]. W reakcji izomeryzacji linoleinianu metylu katalizowanej przez [Ru3(CO)12] w 2-propanolu aktywną formą był kompleks hydrydowy tworzacy sie w reakcji prekursora z alkoholem [156]. Gdy jednak ten sam prekursor był stosowany do izomeryzacji 1-heksenu (w heptanie) ale w atmosferze wodoru, aktywną formą był wyżej nuklearny klaster [Ru₄H₄(CO)₁₂] - aktywny także w atmosferze azotu [36]. Gdy zaś katalizatorem reakcji izomeryzacji linoleinianu metylu był [RuCl3*3H2O] w cykloheksanolu, aktywna forma - kompleks hydrydowy- tworzyła się w następujący sposób (schemat 2.8b) [155.248]:

 $[RuCl_3] + RCH_2OH \xrightarrow{-HCl} Cl Ru-OCH_2R \xrightarrow{Cl} Cl Ru OCH_2R \xrightarrow{Cl} Cl Ru O=CH$

Schemat 2.8b

Podobną redukcję [RuCl₃*H₂O] do kompleksów Ru(II) obserwowano również w reakcjach izomeryzacji glikoli etylenowych [77].

Nie zawsze przekształcenie prekursora w kompleks hydrydowy oznacza powstanie aktywnej formy katalizatora. Otóż w reakcji izomeryzacji linoleinianu metylu wobec [Ru₃(CO)₁₂] prekursor ulega stopniowo przekształceniu w [Ru₃H(CO)₉(linoleinian metylu)] - całkowicie nieaktywny jako katalizator izomeryzacji [156].

W wielu reakcjach katalizowanych przez kompleksy metali przejściowych aktywna forma powstaje w wyniku fotolitycznej dysocjacji prekursora - najczęściej kompleksu klasterowego. Na przykład w indukowanej fotochemicznie reakcji izomeryzacji 1-pentenu katalizowanej przez [Ru₃(CO)₁₂] aktywna forma powstaje tak, jak to pokazuje poniższy schemat 2.8c [213]:

Schemat 2.8c

$$[Ru_3(CO)_{12}] \xrightarrow{hv} 3 [Ru(CO)_4L]$$

Podobnie, w indukowanej fotochemicznie reakcji izomeryzacji 1-pentenu wobec [Ru₄H₄(CO)₁₂] aktywna forma powstaje w wyniku fotodysocjacji CO z prekursora [25]. Z kolei w reakcji izomeryzacji 1-pentenu do równowagowej mieszaniny 1- i 2-pentenów wobec [Ru₃(CO)₁₂] we wrzącym heksanie (w N2) prekursor ulegał przekształceniu w kilka innych, mniej lub bardziej aktywnych katalitycznie kompleksów [27]. Wśród nich były dwa dobrze znane klasterowe hydrydokarbonylki - [H4Ru4(CO)12] i [H2Ru4(CO)13] oraz dwa inne kompleksy o wzorze sumarvcznym [Ru₃(CO)₃(C₅H₈)]. Podobnej fotodysocjacji, prowadzącej do powstania aktywnych katalitycznie form, ulegają kompleksy typu [Ru₃(CO)₉L₃], gdzie L = PPh₃, P(OPh)₃, P(OMe)₃ [213]. Z kolei w indukowanej termicznie izomeryzacji 1-pentenu katalizowanej przez [Ru4H4(CO)11L], gdzie L = CO. PPh3, P(OPh)3 i P(OEt)3, aktywna forma powstaje prawdopodobnie w wyniku dysocjacji zarówno wiazania Ru-CO, jak i Ru-P [221]. Dane kinetyczne dla reakcji izomeryzacji 1-oktenu wobec [Ru3(CO)12]/HSi(OEt)3 w mieszaninie benzen - dioksan wskazuja, że aktywne formy to niżej nuklearne fragmenty, powstałe z dysocjacji macierzystego klasteru [37]. Jednakże bez dodatku silanu prekursor i kompleksy z niego powstałe są nieaktywne. Autorzy sugerują więc, że aktywacja następuje poprzez oksydatywną addycję =Si-H do klasteru - jak to proponowano dla [Co4(CO)10(PPh3)2] [37] i dla [HRu3(CO)11] [37,249]. Podobnie ten sam klaster katalizuje izomeryzacje 1-oktenu jedynie w atmosferze wodoru i w obecności MeCN [38]. Jednakże tym razem dane kinetyczne wskazują, iż aktywnymi formami są wyżej nuklearne klastery, powstałe zapewne wskutek reakcji macierzystego klasteru z produktami jego dysocjacji [38]. W podobny sposób powstaja aktywne formy z kompleksów typu [Ru₃(CO)₉L], gdzie L = PPh₃, P(OMe)₃, P(o-Me-C₆H₄)₃ [213]. Tworzenie aktywnych katalitycznie fragmentów w wyniku termicznego lub fotolitycznego rozpadu klasterów w roztworach jest dobrze znane [47]. Jednakże ruten tworzy czasami polimeryczne, aktywne katalitycznie formy z mononuklearnych prekursorów [47]. Prawdopodobnie wskutek tworzenia tri- i tetranuklearnych kompleksów z udziałem substratu jako liganda, [Ru3(CO)12] traci cześciowo aktywność w reakcji izomeryzacji 1,5-cyklooktadienu w oktanie [158]. Ostatnie badania nad indukowaną fotochemicznie izomeryzacją 1-pentenu wobec [Ru3(CO)12] zaadsorbowanego na szkle mikroporowatym wykazały, że aktywna forma tworzy się w wyniku utleniającej addycii [Ru] do wiazania O-H [250,251]. Powstający [(µ-H)Ru₃(CO)₁₀(µ-OSi)] (1) reaguje nastepnie termicznie z 1-pentenem, dając trwały addukt - [HRu3(CO)10(OSi)(1-penten)]. Ten ostatni, naświetlany promieniami UV, odtwarza (1), z równoczesnym uwolnieniem 2-pentenu [250,251]. Tworzenie się kompleksu (1) obserwowano również w reakcji izomeryzacji 1-butenu

oraz 1,5-cyklooktadienu, katalizowanej przez [Ru₃(CO)₁₂] fizycznie zaadsorbowanym na SiO₂ [158,161,252].

Przedstawiony przegląd doniesień literaturowych, o różnych sposobach powstawania aktywnych form z prekursorów rutenowych w warunkach reakcji izomeryzacji, pokazuje, że jest to złożony, zależny od wielu czynników proces. To, jakim przekształceniom prowadzącym do aktywnej formy ulegnie prekursor, zależy od natury samego prekursora i układu allilowego, rozpuszczalnika, temperatury i rodzaju gazu, w atmosferze którego prowadzona jest reakcja. Może się również zdarzyć, iż z jednego prekursora powstaje więcej niż jedna forma aktywna - każda w inny sposób. Najlepszym przykładen jest tu [RuHCl(CO)(PPh₃)₃], który w warunkach izomeryzacji 1-pentenu, przekształca się w trzy aktywne kompleksy hydrydowe. Pierwszy, hydrydowy, powstaje w wyniku oddysocjowania fosfiny, drugi (dihydrydowy) w reakcji orto-metalacji, a trzeci (dihydrydowo- π -allilowy) w wyniku utleniającej addycji substratu do [Ru] [210].

Mechanizmy migracji wiązania podwójnego katalizowanej przez kompleksy rutenu

Od niedawna duże zainteresowanie wzbudzają katalityczne właściwości jonu [Ru(H2O)6]²⁺ w reakcjach izomeryzacji alkenów oraz alkoholi i eterów allilowych, zachodzących w roztworach wodnych i etanolowo-wodnych [29,79,205]. Karlen i Ludi, badając kinetykę izomeryzacji 4-allilo-2-metoksyfenolu wobec $[Ru(H_2O)_6](TosO)_2$, stwierdzili, że najwolniejszym etapem tej reakcji jest wymiana cząsteczki wody na allilofenol z utworzeniem najpierw kompleksu poprzez tlen, a następnie π -olefinowego [29,79]. Ponadto duża, ujemna wartość entropii aktywacji tej reakcji (ΔS^* = -180,1 ± 6,5 J*K⁻¹*mol⁻¹) wskazuje na asocjatywny charakter tej wymiany. Reakcję tę cechuje również niewysoka entalpia aktywacji ($\Delta H^* = 44.7 \pm 2 \text{ kJ}^*\text{mol}^{-1}$) [29]. Bardzo szczegółowe studium mechanizmu izomeryzacji alkoholi i eterów allilowych, katalizowanej przez [Ru(H2O)6]2+, przedstawili McGrath i Grubbs [205]. Propozycje mechanizmu tego procesu przedstawiłem za [205] na schemacie 2.8d. Jest to, jak widać, typowy mechanizm hydrydowy. Jednakże w doświadczeniach z deuterowanymi substratami obserwowano wyłącznie migrację wodoru typu 1.3. Oznacza to, iż addycja [Ru]-H do podwójnego wiązania zachodziła wyłacznie zgodnie z reguła Markownikowa, a selektywność ta była wynikiem udziału grupy O w koordynacji atomu centralnego. Obecność produktów krzyżowych w doświadczeniach z mieszaninami substratów znaczonych (alkohol 3-13C-allilowy + alkohol 1,1-d2-allilowy oraz eter allilowo-etylowy + eter metylowo-1,1d2-allilowy) wykazały również, że migracja wodoru ma charakter miedzyczasteczkowy.

Trzeba dodać, że w badanych przez siebie reakcjach izomeryzacji alkoholi allilowych McGrath i Grubbs obserwowali powstawanie pewnych ilości produktów utlenienia [205]. Komplikuje to bardzo dyskusję nad mechanizmem izomeryzacji katalizowanej przez [Ru(H₂O)₆]²⁺, bowiem sposób powstawania produktów utlenienia nie został wyjaśniony.

Szereg prac poświęcono mechanizmom izomeryzacji alkoholi allilowych do aldehydów i ketonów, katalizowanej przez kompleksy różnych metali przejściowych, głównie rodu, rutenu i żelaza. Wydaje się, że w większości tych reakcji produkty powstają w wyniku "normalnej" migracji wiązania podwójnego, a następnie tautomeryzacji powstałego enolu do aldehydu lub ketonu.



a) aktywna forma - kompleks hydrydowy - tworzył się w reakcji protonowania wyjściowego kompleksu Ru(II); R = H, Me, Et.

Jednakże izomeryzacja alkoholi allilowych do ketonów, katalizowana przez niektóre kompleksy rutenu, nie jest typową migracją wiązania podwójnego, lecz ma charakter wewnątrzcząsteczkowego procesu redoks (*internal redox*) [143]. Mechanizm takiej katalizowanej przez [RuClCp(PPh₃)₂] izomeryzacji typu redoks przedstawia schemat 2.8e.

Argumentem przemawiającym za takim przebiegiem reakcji była selektywna izomeryzacja 1,12-tridekadien-3-olu do 12-tridecen-3-onu bez migracji terminalnego, "nieallilowego" względem grupy OH wiązania podwójnego [142]. Eksperymenty ze znaczonymi substratami potwierdziły wewnątrzcząsteczkowy charakter tego procesu [142]. Podobny mechanizm (poprzez kompleksy alkoksylowe) był proponowany dla izomeryzacji alkoholi allilowych do ketonów, katalizowanej przez [RuCl₂(PPh₃)₃] [90,139]. W pierwszym etapie tej reakcji (schemat 2.8.f [139]) wskutek dehydrogenacji alkoholu powstaje nienasycony keton, który następnie ulega hydrogenacji w wyniku addycji wodoru z kompleksu dihydrydowego (3).

Second in Application of the second state o



Backval i Anderson zaobserwowali, że reakcje izomeryzacji alkoholi allilowych do ketonów katalizowane przez [RuCl₂(PPh₃)₃] bardzo silnie przyśpiesza dodatek - K₂CO₃ [139]. Autorzy ci postulują, że K₂CO₃ przyśpiesza powstawanie alkoksylowego kompleksu (2). Zaobserwowali

również, że bardzo aktywnym katalizatorem izomeryzacji alkoholi jest następujący bimetaliczny kompleks rutenu:



Kompleks ten jest w równowadze z dwoma monometalicznymi formami, z których jedna ma ładunek ujemny na tlenie, a więc może pełnić rolę zasady i ułatwiać tworzenie kompleksu (2) [139]. Również Dedieu i Pascal proponują mechanizm wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia wodoru dla reakcji izomeryzacji alkoholi allilowych, katalizowanej przez [RuH₂(PPh₃)₄] - schemat 2.8.g [90].

Schemat 2.8.g

$$[RuH_{2}L_{4}] + R^{1}R^{2}C = CR^{3}CHOHR^{4} \xrightarrow{+So} Ru(R^{1}R^{2}CHCHR^{3}CHOHR^{4})L_{3}So \xrightarrow{-So} [RuH_{2}L_{3}]$$

$$-\frac{-So}{[RuH_{2}L_{3}]} R^{1}R^{2}CHCHR^{3}COR^{4} \qquad L = PPh_{3} \qquad So = rozpuszczalnik$$

W tej propozycji najpierw następuje uwodornienie podwójnego wiązania, a potem dehydrogenacja ugrupowania CH(OH) do C=O, z równoczesnym odtworzeniem kompleksu wodorkowego. Jest to więc również jedynie formalnie migracja wiązania podwójnego. Ta sama reakcja katalizowana przez [RuCl₂(PPh₃)₃] ma jednak charakter procesu międzycząsteczkowego przeniesienia wodoru [90]. Z kolei oksydatywna izomeryzacja α , β -nienasyconych karbinoli (R¹CH=CHCH(OH)R²) do ketonów (R¹CH₂CH₂COR²), katalizowana przez [Ru₃O(OOCCMe₃)₇], jest częściowo wewnątrzcząsteczkową, a częściowo międzycząsteczkową migracją wodoru [253].

Interesującą propozycję mechanizmu izomeryzacji alkoholi allilowych do aldehydów, katalizowaną przez klasterowy anion [HRu₃(CO)₁₁]-, przedstawia schemat 2.8h [78].

Produkt izomeryzacji powstaje tu w wyniku addycji [Ru]-H do wiązania podwójnego alkoholu, następnie migracji CH₃CHCH₂OH do skoordynowanego CO z utworzeniem kompleksu acylowego. Dalsze przemiany tego ostatniego kompleksu prowadzą do powstania alkoholu 1-propenylowego (który tautomeryzuje do propanalu) i odtworzenia [Ru]-H [78].

Równie ciekawym przypadkiem - ze względu na mechanizm reakcji - jest izomeryzacja drugorzędowych alkoholi allilowych, katalizowana przez [RuCl₃] w wodnym roztworze wodorotlenku sodowego [168]. Otóż migracja wiązania podwójnego zachodziła wg mechanizmu hydrydo- π -allilowego, nie zaś hydrydowego - jak wspomniana wcześniej (katalizowana także przez [RuCl₃]) izomeryzacja linoleinianu metylu w etanolu [37,155].



Najwolniejszym etapem tej reakcji była prawdopodobnie koordynacja alkenu do atomu rutenu. Nie obserwowano bowiem pierwotnego efektu izotopowego, a więc rozerwanie allilowego wiązania C-H nie było etapem najwolniejszym. Ponadto izomeryzacja O-deuterowanego 3-buten-2-olu, prowadziła do ketonu nie zawierającego deuteru przy węglu β , a izomeryzacja 2-deutero-3-buten-2-olu do 4-d₀, 4-d₁, 4-d₂ i 4-d₃ 2-butanonów. Tworzenie się tych ostatnich przypisano wymianie H-D pomiędzy kompleksami hydrydo- π -allilowym a deuterydo- π -allilowym [168]. Wymiana taka musiała mieć również miejsce w reakcji izomeryzacji mieszaniny 2-deutero-3-buten-2-olu i 1-penten-3-olu. Otrzymano bowiem β -deuterowane: 2-butanon i 3-pentanon [168]. Oznacza to, iż migracja katalizowana przez [RuCl₃] -NaOH nie mogła mieć charakteru 1,3-suprafacialnego przeniesienia wodoru. Obserwowana wymiana H-D i tworzenie 4-d₂ i 4-d₃ 2-butanonów oraz β -deuterowanych: 2-butanonu i 3-pentanonu w reakcji krzyżowej byłyby wówczas niemożliwe. Stwierdzono ponadto, że wymiana H-D jest szybsza niż migracja wiązania podwójnego.

Interesującym przypadkiem mechanistycznym jest także wspomniana już wcześniej, reakcja izomeryzacji 1-pentenu w niepolarnych rozpuszczalnikach, katalizowana przez [Ru₃(CO)₁₂] [27]. Otóż, mimo iż w trakcie reakcji powstają aktywne katalitycznie kompleksy hydrydowe, autorzy postulują π -allilowy mechanizm migracji wiązania podwójnego - taki jak w przypadku [Fe₃(CO)₁₂] [254]. Mechanizm hydrydowy jest zdaniem autorów wykluczony, gdyż w obecności CH₃COOD nie ma przeniesienia deuteru do produktu migracji, mimo iż CH₃COOH bardzo znacznie zwiększa szybkość tej reakcji [27]. Etapem limitującym w tej reakcji, byłaby dysocjacja wiązania Ru-CO [255].

Bardzo ważne w procesie poznawania mechanizmów migracji wiązania podwójnego, były badania nad izomeryzacją allilobenzenu, katalizowaną przez [Ru(PPh₃)₄(π -MeCN)]*MeCN [40]. Izomeryzacja zachodziła wg typowego mechanizmu π -allilowego, jednakże tworzący się produkt pośredni - kompleks hydrydo- π -allilowy (1) - został wyizolowany (z wydajnoścą 80%) i scharakteryzowany spektroskopowo [40].



Autorzy udowodnili ponadto, że kompleks ten jest rzeczywiście produktem pośrednim badanej reakcji izomeryzacji allilobenzenu i powstaje w wyniku utleniającej addycji allilobenzenu do Ru(0). Wykazali również, że addycja ta jest szybsza, niż prowadząca do produktu migracji wiązania podwójnego reduktywna eliminacja. Stwierdzili także, że stosunek E/Z, dla powstających 1-propenylobenzenów odpowiada stosunkowi anti/syn, dla tworzących się pośrednio kompleksów hydrydo- π -allilowych (1) [40]. Niedawno, w indukowanej fotochemicznie reakcji [Fe(CO)₅] z propenem, otrzymano kompleks hydrydo- π -allilowy typu [FeH(π -allil)(CO)₃] [256]. Stanowi to potwierdzenie, iż migracja wiązania podwójnego katalizowana przez karbonylki żelaza przebiega wg mechanizmu hydrydo- π -allilowego i stanowi poważny argument w dyskusji nad mechanizmami izomeryzacji katalizowanej przez podobne kompleksy, np. osmu i rutenu.

Interesujące studium nad mechanizmami termicznych i fotochemicznych reakcji zachodzących pomiędzy [Ru(CO)₃(CH₂=CH₂)₂] i [Ru₃(CO)₁₂] a izolowanymi dienami stanowi praca Wuu i innych [257]. Podsumowaniem tych badań jest schemat 2.8i, pokazujący najważniejsze reakcje zachodzące w badanych układach. Migracja wiązania prowadząca od kompleksu [Ru(CO)₃(η⁴-1,4-pentadien)], do kompleksu [Ru(CO)₃(η⁴-1,3-pentadien)] biegła poprzez kompleks hydrydo-π-allilowy, którego obecność potwierdzono w niskotemperaturowych eksperymentach fotochemicznych za pomocą spektroskopii IR [257]. Jest to więc kolejna ważna sugestia, przemawiająca za hydrydo-π-allilowym mechanizmem migracji wiązania podwójnego, katalizowanej przez fosfinowe i karbonylkowe kompleksy żelazowców na niskich stopniach utlenienia. Sądzę, że dla tych kompleksów alternatywą dla mechanizmu hydrydo-π-allilowego, może być suprafacjalne przeniesienie wodoru typu 1,3.

Ewing i inni badali szczegółowo mechanizm izomeryzacji 1-pentenu do 2-pentenów, katalizowanej przez [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] w benzenie [210]. Wykazali, że dla niskich stężeń substratu i katalizatora reakcja jest pierszego rzędu zarówno względem [Ru], jak i alkenu. Zwiększenie stężeń substratu lub katalizatora powodowało odchylenia od tej zależności. Wynikało to ze zmiany charakteru środowiska i stopnia dysocjacji prekursora [210]. Autorzy stwierdzili ponadto, że izomeryzacja Z-E towarzysząca migracji wiązania podwójnego jest znacznie od niej wolniejsza. Analizując dystrybucję deuteru w reakcji izomeryzacji 1,2-dideutero-1-pentenu stwierdzili, że reakcja biegnie wg mechanizmu wodorkowego. Jednakże migrację wiązania podwójnego katalizuje również dihydrydowy kompleks, powstały z [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] w wyniku orto-metalacji. Co ważne, nie stwierdzono migracji wiązania podwójnego poza węgiel C-3 dideuteropentenu, a więc wiązanie migruje tylko raz, o jedną pozycję. Interesujące było także to, iż należało również uwzględnić udział mechanizmu hydrydo-π-allilowego w tej reakcji. Obserwowano także wymianę

H-D pomiędzy wodorem z pozycji orto w skoordynowanej fosfinie a deuterowanym alkenem, co potwierdza udział orto-metalacji w badanym procesie katalitycznym [210].



Również dalsze prace nad izomeryzacją 1-pentenu w benzenie, katalizowaną przez [RuHCl(PPh₃)₃] i [RuHCl(CO)(PPh₃)₃], potwierdziły hydrydowy mechanizm tych reakcji [222,258]. Zaobserwowano bowiem, że oba te prekursory katalizują także wymianę H-D [222]. Zarówno (E)-1,2-dideuteroeten, jak i 1,2-dideutero-1-penten w reakcjach katalizowanych przez te kompleksy szybko tworzyły mieszaniny zawierające związki niedeuterowane, jak i eteny i penteny polideuterowane [222,258]. Ponadto w reakcjach tych obserwowano także wymianę H-D pomiędzy dideuteroetenem a skoordynowaną trifenylofosfiną (wodorem - orto) [258]. Stanowi to potwier-dzenie, iż kompleks dihydrydowy powstały w wyniku orto-metalacji może brać udział w katalizowaniu migracji wiązania podwójnego, a nie tylko wymiany H-D pomiędzy deuterowanym alkenem a wodorem orto w skoordynowanej fosfinie. Co ciekawe, w reakcjach katalizowanych zarówno przez [RuHCl(PPh₃)₃], jak i [RuHCl(CO)(PPh₃)₃], stosunek Z/E zależy od stężenia kompleksu i ze wzrostem steżenia prekursorów rośnie [222]. Nie jest to jednak wynikiem zmiany

mechanizmu migracji, lecz zmniejszaniem się stopnia dysocjacji prekursorów (spada liczba fosfin wymienionych na rozpuszczalnik) wraz ze wzrostem ich stężenia w roztworze alken-benzen. Skoordynowana fosfina stwarza znacznie większe wymagania steryczne w kompleksach tworzących się w czasie reakcji niż skoordynowana cząsteczka rozpuszczalnika (benzenu). Przy małych stężeniach prekursora stopień wymiany fosfiny na rozpuszczalnik jest większy. Powstaje wówczas głównie izomer (Z), w którym podstawniki znajdują się po jednej stronie wiązania podwójnego, co ułatwia koordynację. Termodynamicznie faworyzowane, ale mniej korzystne ze względu na możliwość koordynacji atomu metalu izomery (E), powstają wówczas, gdy w formie aktywnej dominują mniej wymagające sterycznie cząsteczki rozpuszczalnika. Stwierdzono ponadto, iż [RuCl₂(PPh₃)₃] także katalizuje wymianę H-D w dideuteroetenie, chociaż znacznie wolniej niż [RuHCl(PPh₃)₃] [258]. Oznacza to, iż w środowisku reakcji tworzy się kompleks hydrydowy. Powstaje on w wyniku orto-metalacji; schemat 2.8j.

Schemat 2.8j



We wspomnianych [RuHCl(PPh₃)₃] i [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] orto-metalacja przebiegała praktycznie tak samo [258].

Także Komiya i wsp. badając reakcję izomeryzacji 1-butenu wobec $[RuH_2(PPh_3)_4]$ stwierdzili, że reakcja biegnie wg mechanizmu hydrydowego, a reduktywna eliminacja jest wolniejsza niż utleniająca addycja [24]. Hydrydowy mechanizm tej reakcji potwierdzono badając wymianę H-D pomiędzy $[Ru(C_2H_4)(PPh_3)_3]$ (powstałym z prekursora - $[RuH_2(PPh_3)_4]$ i etenu) a C_2D_4 [24].

Mechanizm migracji może być również uzależniony od struktury układu allilowego. I tak izomeryzacja 1-arylo-4-fenylo-2-butenów wobec [RuCl₂(PPh₃)₃], w mezytylenie biegła wg mechanizmu hydrydowego, przy czym etapem najwolniejszym była dysocjacja prekursora [206]. Jednakże izomeryzacja PhCH₂C(Me)=CHCH₂Ph zachodziła częściowo wg mechanizmu hydrydowego i częściowo hydrydo- π -allilowego [206]. Udział mechanizmu π -allilowego uzasadniał niespodziewany skład izomeryczny produktów tej reakcji - schemat 2.8k.



Gdy katalizatorem tej reakcji był [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] (z pewnością mechanizm hydrydowy), stosunek (2)/(3) wynosił po 24h w 154°C 12,5:28,5 i był zgodny z oczekiwanym. Jeśli jednak katalizatorem był [RuCl₂(PPh₃)₃], reakcja biegła częściowo wg mechanizmu hydrydo- π -allilowego i tworzył się (ze względów sterycznych) głównie kompleks (4), a nie (5) - patrz schemat 2.8l. Prowadziło to do obserwowanych (podanych na schemacie 2.8k) proporcji (2) do (3) [206].



Izomeryzacja E-Z jako proces towarzyszący migracji wiązania powójnego

Jak wiadomo, migracji wiazania podwójnego, katalizowanej przez kompleksy metali przejściowych (w tym także rutenu), towarzyszy często izomeryzacja E-Z [2,3]. Na przykład w reakcji izomeryzacji O-allilowych N,O-acetali, katalizowanej przez kompleks hydrydowy (generowany in situ z [RuCl₂(PPh₃)₃] i NaBH₄, w roztworze EtOH), tworzą się najpierw izomery (Z)-1-propenylowe. Następnie wskutek izomeryzacji Z-E powstaje mieszanina (E)- i (Z)pochodnych 1-propenylowych, z przewaga izomeru (E) [84]. Ponadto, gdy reakcje te prowadzono w niskiej temperaturze (0°C), powstawały głównie izomery (Z), natomiast w wyższej (70°C) izomery (E). Także katalizowanej przez [RuCl₂(PPh₃)₃] migracji wiązania podwójnego w alkenach towarzyszy izomeryzacja Z-E [14]. W pierwszym etapie izomeryzacji 1-heptenu tworzył się bowiem głównie izomer (Z)-2-heptenu, a następnie stosunek Z/E spadał od ~ 1:1 do 0.5. Ponadto zarówno izomeryzacja (Z)-2-heptenu, jak i (E)-2-oktenu prowadziły do powstania mieszaniny (E)- i (Z)-2-alkenów oraz 1-alkenu [14]. Stille i Becker zaobserwowali, że izomeryzacja Nalliloacetamidu w 80°C prowadzi do powstania wyłącznie (Z)-N-(1-propenylo)acetamidu, natomiast w 110 °C powstaje mieszanina izomerów (Z) i (E) w stosunku 2:1 [49]. Hiraki i inni wykazali, że $[RuHCl(CO)(PPh_3)_3]$ i $[Ru\{CH(CO_2R)CH_2C(O)OMe\}Cl(CO)(PPh_3)_2]$ (R = Me, Et) są aktywne w reakcji E-Z izomeryzacji maleinianu dietylu [191]. Reakcje katalizowane przez te kompleksy zachodziły wg typowego mechanizmu hydrydowego [191]. Ogólne mechanizmy izomeryzacji E-Z (i Z-E), towarzyszącej migracji wiązania podwójnego wg mechanizmu hydrydowego i hydrydo- π -allilowego, opisano w cytowanych już wcześniej podrecznikach z zakresu katalizy homogenicznej. W pracach poświęconych izomeryzacji alkenów i ich pochodnych, katalizowanych przez kompleksy rutenu, nie znalazłem nowych informacji dotyczących mechanizmu izomeryzacji E-Z.

Podsumowanie przedstawionych danych literaturowych i próba wysnucia na ich podstawie bardziej ogólnych wniosków jest trudna. Widać bowiem wyrażnie, że mechanizmy izomeryzacji mogą być bardzo różne, mimo iż katalizatorami są kompleksy tego samego metalu - nawet strukturalnie podobne. Obserwuje się dużą różnorodność mechanizmów w zależności od rodzaju prekursora, budowy układu allilowego, rozpuszczalnika i warunków prowadzenia reakcji.

the second se

A contrast in a sub-track in the law of the party of the sub-

and the second sec

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ WŁASNYCH

3.1. Wstęp; dorobek naukowy autora związany tematycznie z rozprawą

Niniejsza część rozprawy została podzielona na rozdziały odpowiadające (na ile to było możliwe) części literaturowej. Tak więc w rozdziale 3.2 zostały wymienione typy kompleksów rutenu stosowane jako prekursory katalizatorów izomeryzacji. Następnie w rozdziałach 3.3, 3.4 i 3.5 przedstawiono - w formie tabelarycznej - rezultaty badań nad zastosowaniem kompleksów rutenu w reakcjach izomeryzacji różnorodnych układów allilowych. W tabelach zostały zamieszczone te wyniki badań, które najlepiej ilustrują możliwości wykorzystania migracji wiązania podwójnego w syntezie organicznej. Głównym celem tego fragmentu badań było bowiem pokazanie zakresu i możliwości wykorzystania migracji wiązania podwójnego, katalizowanej przez kompleksy rutenu w syntezie organicznej. Pokazano tam możliwości znacznego rozszerzenia znanych już typów reakcji izomeryzacji, a przede wszystkim wiele nowych. Z kolei rozdziały 3.6 i 3.7, poświecone sa głównie ograniczeniom i trudnościom stosowania kompleksów rutenu, jako katalizatorów izomeryzacji niektórych układów allilowych. Dalsze fragmenty pracy (paragrafy 3.8 i 3.9) sa poświecone głównie związkom pomiędzy strukturą a reaktywnością, zachodzącym w reakcjach pomiędzy układem allilowym a kompleksem metalu, oraz rozważaniom nad mechanizmami badanych reakcji, Wreszcie w rozdziale 3.10 przedyskutowano - na podstawie całego materiału badawczego możliwości wykorzystania katalizowanej kompleksami rutenu migracji wiązania podwójnego w syntezie organicznej.

Dorobek naukowy autora związany tematycznie z rozprawą

Niektóre wyniki badań, przedstawione i przedyskutowane w niniejszej rozprawie, były już publikowane oraz prezentowane na konferencjach i seminariach naukowych.

Publikacje

- Double Bond Migration in 3-Functional Substituted Propenes in the Presence of Ruthenium tris(2,4-pentanedionate), Krompiec S., Suwiński J., Polish J. Chem., 64, 505 (1990);
- Isomerization of 3-Functional Substituted Propenes in the Presence of Ruthenium(III) 1,3-Diketonates, Krompiec S., Suwiński J., Grobelny R., J. Mol. Catal., 86, 303 (1994);
- Double Bond Migration in N-, S- or O-Allyl Compounds Catalyzed by Ruthenium Complexes, Krompiec S., Suwiński J., Gibas M., Grobelny J., *Polish J. Chem.*, 70, 133 (1996);
- Isomerization of Allyltrisubstituted Silanes and Decenes Accompanying their Cometathesis in the Presence of Ruthenium Complexes, Foltynowicz Z., Krompiec S., Wagner P., Maciejewski H., Polish J. Chem., 70, 468 (1996);

- New Chiral Complexes of Ru(III) with 1,3-Diketonate Ligands, Krompiec S., Suwiński J., Grobelny R., Majewski J., Polish J. Chem., 70, 721(1996);
- Isomerization of 2-Vinyl-1,3-dioxolanes and 2-Vinyl-1,3-dioxanes Catalyzed by Ruthenium Complexes, Krompiec S., Maślińska-Solich J., Suwiński J., Macionga A., Polish J. Chem., 70, 1087 (1996);
- Highly active Ruthenium Catalyst for Double Bond Migration, Krompiec S., Suwiński J., Grobelny J., Polish J. Chem., 70, 813 (1996);
- Synthesis of 2-Aza-1,3-dienes, Krompiec S., Mazik M., Zieliński W., Wagner P., Smolik M., Polish J. Chem., 70, 1223 (1996);
- Isomerization of Di- and Multifunctional Allyl Compounds Catalyzed by Ruthenium and Rhodium Complexes, Krompiec S., Suwiński J., Grobelny J., Wagner P., *Polish J. Chem.*, (1997), w druku.
- Isomerization of Vegetable Oils Catalyzed by Dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium (II)., Krompiec S., Suwiński J., Majewski J., Grobelny J., *Polish J. Appl. Chem.*, 1-2, 35 (1997).
- Isomerization of Vegetable Oils Catalyzed by Ruthenium Complexes., Krompiec S., Suwiński J., Majewski J., Grobelny J., Polish J. Appl. Chem., przesłano do Redakcji.

Referaty, komunikaty i postery na konferencjach i seminariach naukowych

- 1. Izomeryzacja 3-funkcyjnie podstawionych 1-alkenów wobec tris(2,4-pentanodioniano)rutenu(III), Krompiec S., Suwiński J., Zjazd PTChem i SITPChem, Łódź (1988), poster;
- Efekty rozpuszczalnikowe w reakcjach migracji wiązania podwójnego, Krompiec S., Suwiński J., Szkoła: Efekty rozpuszczalnikowe, Karpacz (1989), poster;
- Izomeryzacja olejów roślinnych katalizowana kompleksami rutenu, Krompiec S., Zjazd PTChem i SITPChem, Gliwice (1989), poster;
- Izomeryzacja 3-funkcyjnie podstawionych 1-propenów katalizowana kompleksami metali przejściowych z ligandami 1,3-diketonianowymi, Krompiec S., Szkoła Chemii Koordynacyjnej, Kalisz (1989), komunikat;
- Migracja wiązania podwójnego katalizowana kompleksami metali przejściowych, Krompiec S., Szkoła Chemii Koordynacyjnej, Karpacz (1991), referat;
- Izomeryzacja funkcyjnie podstawionych alkenów katalizowana kompleksami rodu i rutenu, Krompiec S., Zjazd PTChem i SITPChem, Kraków (1991, poster);
- 7. Izomeryzacja alkenów katalizowana kompleksami metali przejściowych, Krompiec S., seminarium Gliwickiego Oddziału PTChem, (1992), referat;
- The Reaction Mechanism of Ruthenium(III) β-diketonates with Functional Substituted Alkenes, Krompiec S., Suwiński J., 12-th Summer School on Coordination Chemistry, Karpacz (1993), poster;
- 9. Migracja wiązania podwójnego w funkcyjnie podstawionych propenach katalizowana kompleksami rutenu i rodu, Krompiec S., Zjazd PTChem i SITPChem, Warszawa (1994), poster;
- Badanie własności termicznych wybranych organicznych kompleksów palladu i rutenu, Matysek - Majewska D., Majewski J., Krompiec S., Zjazd PTChem i SITPChem, Warszawa (1994), poster;

- Isomerization and Metathesis of Allyltrisubstituted Silanes in the Presence of Ruthenium Complexes, Krompiec S., Marciniec B., Foltynowicz Z., Lewandowski M., Pietraszuk C., 1-st International Conference on Progress in Inorganic and Organometallic Chemistry, Polanica Zdrój, (1994), poster;
- 12. Migracja wiązania podwójnego katalizowana kompleksami rutenu i rodu, Seminarium w Instytucie Chemii i Technologii Organicznej Pol. Śl., (1994), referat;
- 13. Migracja wiązania podwójnego katalizowana kompleksami rutenu i rodu, Seminarium w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej UAM w Poznaniu., (1994), referat;
- Izomeryzacja olejów roślinnych katalizowana kompleksami rutenu, Krompiec S., Suwiński J., Majewski J., Sesja naukowa z okazji 50 lecia Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej, Gliwice (1995), poster;
- 15. Synteza i właściwości wybranych organicznych kompleksów palladu i rutenu, Matysek-Majewska D., Majewski J., Krompiec S., Zjazd PTChem i SITPChem, Lublin (1995), poster;
- Highly Effective Ruthenium Catalyst of the Double Bond Migration in Allyl Compounds, Krompiec S., Suwiński J., 11th International Conference on Organic Synthesis, Amsterdam (1996), poster.
- "Izomeryzacja izolowanych układów wiązań podwójnych katalizowana kompleksami rutenu", Foltynowicz Z., Krompiec S., Zjazd PTChem - SITPChem, Poznań (1996), poster.
- "Migracja wiązania podwójnego w alkenach i ich funkcyjnie podstawionych pochodnych katalizowana kompleksami rutenu", Krompiec S., Zjazd PTChem - SITPChem, Poznań (1996), komunikat ustny.

3.2. Kompleksy rutenu - prekursory katalizatorów izomeryzacji

Prekursorami katalizatorów badanych przeze mnie reakcji były kompleksy Ru(0), Ru(II) i Ru(III). Niektore z nich - jak np. [RuCl₂(PPh₃)₃], [RuH₂(PPh₃)₄], [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] czy [RuHCl(PPh₃)₃], są znane z aktywności katalitycznej w reakcjach migracji wiązania podwójnego, addycji wodoru do wiązań C=O i C=C i wielu innych reakcjach. Przeglądu prac poświęconych aktywności katalitycznej tych kompleksów w reakcjach izomeryzacji dokonałem w części literaturowej niniejszej rozprawy. Jednakże szereg badanych przeze mnie kompleksów, nie było dotąd stosowanych w reakcjach izomeryzacji. Dotyczy to w szczególności kompleksów Ru(0) typu [Ru(CO)₃L₂] - jak się okazało w toku badań - szczególnie aktywnych i uniwersalnych. Poniżej przedstawiłem listę kompleksów rutenu (podzielonych na klasy), które stosowałem w badaniach.

Kompleksy Ru(0)

 $\begin{bmatrix} Ru(CO)_{3}L \end{bmatrix} \quad L = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2 \\ \begin{bmatrix} Ru(CO)_{3}L_2 \end{bmatrix} \quad L = PPh_3, P(p-MeO-C_6H_4)_3 \\ \end{bmatrix}$

Kompleksy Ru(II)

[RuCl₂L₂] $L = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ [RuCl₂L₃] $L = P(NMe_2)_3$, PPh₃, P(p-Cl-C₆H₄)₃, P(p-MeO-C₆H₄)₃, P(o-Me-C₆H₄)₃, AsPh₃, SbPh₃

 $L = P(OEt)_3, PEt_3$ [RuCl₂L₄] $[RuH_2L_4]$ $L = PPh_3$ $L = PPh_3$ [RuH₂(CO)L₃] $[RuH_2(CO)(PPh_3)L]$ L = Ph₂CH₂CH₂PPh₂ dien = 1,5-COD, NBD [RuCl₂(dien)]_x [RuHClL3] $L = PPh_3$ $L = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ [RuHCl(CO)(PPh₃)L] $L = PPh_3$, P(o-Me-C₆H₄)₃, P(1-Naftyl)₃, [RuHCl(CO)L₃] Kompleksy Ru(III) [RuCl3*3H20] gdzie: (a) $R^1 = R^2 = Me$; (b) $R^1 = CF_3$, $R^2 = Me$ (cis i trans); [Ru(R¹COCHCOCR²)₃] (c) $R^1 = 1$ -Naftyl, $R^2 = Me$ (cis + trans);

Katalizatorami niektórych reakcji izomeryzacji były hydrydowe kompleksy rutenu, generowane *in situ* z [RuCl₂(PPh₃)₃] lub [RuCl₂(1,5-COD)]_x i NaBH₄ w roztworze etanolu lub 1,4-dioksanu, tak jak to opisują Frauenrath i inni [84,166]. Z kolei w kilku reakcjach izomeryzacji safrolu próbowałem generować *in situ* kationowe kompleksy w reakcjach [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] z KPF₆ w CF₃CH₂OH, lub HPF₆ w THF, oraz [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] z HBF₄ lub HPF₆, w roztworze THF. Nie badałem jednak struktury tworzących się w środowisku reakcji kompleksów, a jedynie ich właściwości katalityczne. Z literatury wiadomo, że protonowanie kompleksów hydrydowych przez mocne kwasy takie jak HBF₄, CF₃SO₃H (zawierające ponadto słabo- lub niekoordynujące aniony) prowadzi do dihydrydowych, kationowych kompeksów rutenu [159,259,260]. Również protonowanie przez, takie kwasy kompleksów Ru(0) prowadzi do powstania kompleksów kationowych [30,31]. Wiadomo również, że kompleksy halogenowe ulegają łatwo przekształceniu w kompleksy kationowe w reakcjach z solami sodu lub potasu, zawierającymi niekoordynujące aniony. Opisano np. prostą metodę syntezy hydrydowego, kationowego kompleksu [RuH(MeCN)₂(PPh₃)₃]PF₆ w reakcji [RuHCl(PPh₃)₃] z KPF₆ w roztworze MeCN-MeOH [261].

W badaniach nad stereoróżnicowaniem kinetycznym i indukcją asymetryczną w reakcjach migracji wiązania podwójnego stosowałem wyłącznie kompleksy otrzymane *in situ*, w reakcji [RuCl₃*3H₂O] lub [RuCl₂(COD)]_x (z dodatkiem NaBH₄ lub bez) i następującymi chiralnymi ligandami fosfinowymi:



65





Podobną metodę otrzymywania aktywnych form katalitycznych zastosowali Atsunori i inni, otrzymując kompleksy z chiralnymi difosfinami *in situ*, z odpowiedniej difosfiny i $[RuCl_2(1,5-COD)]_x$ [167], oraz Genet, który otrzymywał kompleksy typu $[Ru(P-P)(2-metyloallil)_2]$ z $[RuCl_2(P-P)]$, lub $[Ru(1,5-COD)(2-metyloallil)_2]$ [262]. Budowy kompleksów generowanych *in situ* nie badałem, ale były to zapewne komplesy Ru(II) lub Ru(0).

66

Wybierając te kompleksy, jako prekursory katalizatorów izomeryzacji, kierowałem się następującymi względami:

- synteza prekursora nie powinna być zbyt trudna;

- kompleks powinien być względnie trwały w temperaturze pokojowej;

- kompleks nie powinien zbyt szybko rozkładać się pod wpływem tlenu i wilgoci z powietrza;

- modyfikacja sfery koordynacyjnej kompleksu (prekursora) powinna być łatwa;

- prekursor powinien potencjalnie łatwo ulegać przekształceniu w inny, aktywny kompleks; przemiana taka powinna być możliwa *in situ* w reakcji z substratem allilowym, rozpuszczalnikiem lub innymi ligandami i reagentami (np. NaBH₄, HBF₄) dodanymi do środowiska reakcji.

Sądzę jednak, że wybór kompleksów danego metalu do badań pozostanie zawsze do pewnego stopnia arbitralny. Wynika to z dużej liczby znanych typów kompleksów, a tym samym ogromnej liczby opisanych i nieopisanych, a potencjalnie możliwych do zsyntezowania i zastosowania jako katalizatorów, kompleksów metali przejściowych - w tym także rutenu.

3.3. Izomeryzacja układów allilowych, nie zawierających dodatkowych podstawników w allilowym fragmencie cząsteczki

W niniejszym rozdziale opisano izomeryzację układów allilowych typu Q-CH₂CH=CH₂, a więc reakcje jak na poniższym schemacie:

Q [Ru] Q CH3

Katalizatorami tych reakcji były przede wszystkim [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] i [RuHCl(CO)(PPh₃)₃]. Te dwa kompleksy okazały się bowiem najaktywniejszymi i najwszechstronniejszymi katalizatorami badanych przeze mnie reakcji migracji wiązania podwójnego. Szczególnie godny uwagi jest [Ru(CO)₃(PPh₃)₂], ponieważ jak dotąd nie był badany jako katalizator izomeryzacji. Reakcje katalizowane przez inne kompleksy prezentuję w rozdziale 3.3 przede wszystkim wówczas, gdy aktywność i selektywność tych kompleksów była porównywalna, albo wyższa niż [Ru(CO)₃(PPh₃)₂], lub [RuHCl(CO)(PPh₃)₃].

3.3.1. Izomeryzacja 3-C funkcyjnie podstawionych 1-propenów

Wyniki badań nad izomeryzacją 3-C funkcyjnie podstawionych 1-propenów przedstawiłem w tablicy 3.3.1. Jak widać, kompleksy rutenu, a zwłaszcza $[Ru(CO)_3(PPh_3)_2]$ i $[RuHCl(CO)(PPh_3)_3]$, są bardzo dobrymi katalizatorami izomeryzacji tych pochodnych propenu, tj. alkenów, dienów, pochodnych allilobenzenu, nienasyconych kwasów i estrów, nienasyconych nitryli i ketonów itd. W większości przypadków konwersja układu allilowego była bardzo wysoka - najczęściej w granicach 96 - 100% - a więc równowagowa, lub zbliżona do równowagowej. Wydajności produktów migracji wiązania (w tych przypadkach w których zachodziła) były prawie zawsze ilościowe, lub zbliżone do ilościowych. Oznacza to, iż reakcjom migracji wiązania podwójnego w 3-C funkcyjnie podstawionych propenach, katalizowanym przez wybrane kompleksy rutenu, praktycznie nie towarzyszą żadne reakcje uboczne. Jedynie w przypadku C₁₃ i C₁₆ (C_n, O_m, ... oznaczenia układów allilowych stosowane w pracy), obserwowałem powstawanie niewielkich ilości polimerów. Spośród badanych przeze mnie 3-C funkcyjnie podstawionych propenów, migracji wiązania nie obserwowałem w przypadku 3-butenalu (Q = CHO) i 4-bromo-1-butenu (Q = CH₂Br). Przyczyny braku reaktywności tych układów omówiłem w dalszej części niniejszego rozdziału.

Produktami badanych reakcji migracji wiązania podwójnego były zawsze mieszaniny izomerów (Z) i (E) pochodnych 1-propenylowych. Jednakże w pierwszym etapie reakcji tworzyły się głównie izomery (Z) - pokazują to wyraźnie wyniki izomeryzacji 1-pentenu i 1-heksenu (tab. 3.3.1). Wskutek izomeryzacji Z-E biegnącej równolegle z migracją wiązania, stosunek Z/E malał wraz z przedłużaniem czasu reakcji. W przypadku C₈ i C₁₁ proporcje Z/E były praktycznie równowagowe, gdy stopień konwersji tych układów allilowych do pochodnych 1-propenylowych osiągał wartości zbliżone do równowagowych. Jedynie w przypadku o-hydroksyallilobenzenu stosunek Z/E pozostał wysoki nawet przy 100% konwersji do pochodnej 1-propenylowej. Sugeruje to wyraźnie udział grupy hydroksylowej w kompleksowaniu atomu rutenu w stanie przejściowym reakcji.

Tablica 3.3.1

Substrat		Substrat Katalizator		t	τ	Rozpusz- czalnik	3	Proc	lukt
Nr	Q		[ºC]	[h]		[%]	у [%]	(Z/E)	
		[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	40	1	TCE	56	~100	3,7	
CI	CH ₃ CH ₂ -	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	40	4	TCE	96	~100	2,3	
		[Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	40	1	CDCl ₃	62	~100	2,6	
		[Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	40	4	CDCl ₃	94	~100	0,8	

Izomeryzacja 3-C funkcyjnie podstawionych 1-propenów (2M) katalizowana kompleksami rutenu (0.02M)

Tablica 3.3.1c.d.

Izomeryzacja 3-C funkcyjnie podstawionych 1-propenów (2M) katalizowana kompleksami rutenu (0,02M)

68

	Substrat	Katalizator	t	τ	Rozpusz- czalnik	з	Proc	lukt
Nr	Q		[ºC]	[h]	-	[%]	y [%]	(Z/E)
C4	CH3(CH2)5CH2-	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	80 80	4	TCE TCE	92 93	24c) 31c)	d) d)
C5	\bigcirc	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 60 40	8 8 6	TCE TCE CDCl ₃	96 97 96	95e) 92e) 80e)	3,6 2,7 2,4
C ₆	CH ₂ =CH-	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	80 40	3	TCE CDCl ₃	97 96	~100 ~100	2,1 1,2
C ₇	CH2=CHCH2-	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	100 100 40	8 8 8	C ₆ H ₆ C ₆ H ₆ CDCl ₃	98 ~100 99	~100 ~100 ~100	f) f) f)
C ₈		[RuH2(CO)(PPh3)3] [RuHCl(CO)(PPh3)3] [Ru(CO)3(PPh3)2] [RuHCl(PPh3)3] [RuCl2(PPh3)3]	60 40 40 40 40	4 4 3 4 6	TCE TCE TCE TCE TCE	97 99 98 99 99	~100 ~100 ~100 ~100 ~100	0,05 0,05 0,04 0,05 0,05

a) - tworzą się także (Z)- i (E)-3-hekseny;

b) - powstają również (Z)- i (E)-3- i 4-okteny;

c) - powstają również (Z)- i (E)-3-, 4- i 5-deceny;

d) - nie określono;

e) - powstaje również propylidenocykloheksan;

f) - głównie (2Z,4Z)- i (2E,4Z)-2,4-heksadien;

Zagadnienia selektywności w reakcjach migracji wiązania podwójnego oraz izomeryzacji Z-E zostały omówione szczegółowo w rozdziale 3.9. Na uwagę zasługuje fakt, iż izomeryzacja C₁₃ i C₁₆ zachodziła dopiero w wysokich temperaturach - o kilkadziesiąt stopni wyższych niż w przypadku innych 3-C podstawionych propenów. Nie tylko kompleksy wymienione w tabeli, ale także inne (np. [RuCl₂(AsPh₃)₃], [RuH₂(PPh₃)₄]) były praktycznie niereaktywne w reakcjach izomeryzacji C₁₃ i C₁₆ poniżej 120°C. Sądzę, iż przyczyną małej reaktywności C₁₃ było tworzenie się trwałych, mało labilnych kompleksów acetylenowych. Prawdopodobny sposób powstawania tych kompleksów w reakcji C₁₃ z [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] przedstawia schemat 3.3.1a. W literaturze opisano powstawanie kompleksów acetylenowych w reakcjach kompleksów typu [MCl(CO)(PPh₃)₂] (M = Ir, Rh) z pochodnymi acetylenu [263]. Znana jest także reakcja [RuCl₂(PPh₃)₃] z HC=C-t-Bu, prowadząca w pierwszym etapie do kompleksu acetylenowego, który następnie przegrupowuje się do bardziej trwałego kompleksu karbenowego [2,242,263].

Izomeryzacja 3-C funkcyjnie podstawionych 1-propenów (2M) katalizowana kompleksami rutenu (0,02M)

Tablica 3.3.1. c.d.

	Substrat	Katalizator	t	τ	Rozpusz-	3	Proc	lukt
Nr	Q	10 12 1 m	[ºC]	[h]	ULUIIIII I	[%]	y [%]	(Z/E)
C9	ОН	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 60	33	TCE CH ₂ Cl ₂	~100 ~100	~100 ~100	11,4 12,8
C ₁₀	СН30-	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 60	6 6	TCE CH ₂ Cl ₂	~100 ~100	~100 ~100	4,7 3,7
C ₁₁		[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] [RuHCl(PPh ₃) ₃] [RuH ₂ (CO)(PPh ₃) ₃]	40 40 40 40	4 4 4 4	TCE TCE TCE TCE	~100 ~100 98 99	~100 ~100 ~100 ~100	0,04 0,05 0,04 0,04
C ₁₂	\otimes	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	40 40	6	TCE CDCl ₃	~100 ~100	~100 ~100	2,3 1,7
C ₁₃	C=C−	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] [RuCl ₂ (NBD)] _x [Ru(acac) ₃]	170 170 170 170	8 8 6 8	- - -	78 80 45 88	90g) ~80g) 96 97	0,6 0,4 0,3 0,2
C ₁₄	CH3 CH2-	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 60 60	8 4 3	TCE TCE CDCl ₃	93 95 90	81h) 80h) 70h)	d) d) d)
C ₁₅	сн3-с	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 60	8 8	TCE CDCl ₃	92 91	~100 ~100	2,1 3,6
C ₁₆	но-с	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] [RuCl ₂ (COD)] _x [Ru(acac) ₃] [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] [RuH ₂ (PPh ₃) ₄]	180 180 160 140 180 180	2 2 2 2 2 2 2 2	-	94 95 95 98 96 95	90g) 90g) 95 95 90g) 89g)	0,3 0,2 0,2 0,2 0,2 0,3 0,2

g) - częściowa polimeryzacja substratu lub/i produktu;

h) - produktami reakcji były także (E)- i (Z)-CH₃COCH=CHCH₂CH₃;
Lat. I. S. I washing

Tablica 3.3.1. c.d.

Izomeryzacja 3-C funkcyjnie podstawionych 1-propenów (2M) katalizowana kompleksami rutenu (0,02M)

70

	Substrat	Katalizator	t	τ	Rozpusz- czalnik	З	Pro	dukt
Nr	Q	10 CO	[ºC]	[h]		[%]	y [%]	(Z/E)
C ₁₇	сн30-с	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 60	8	TCE CDCl ₃	93 94	~100 ~100	2,6 3,7
C ₁₈	HOCH ₂ -	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 60	33	TCE CCl4	41 45	~901) ~90i)	2,1 2,4
C ₁₉	HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ —	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 60	33	TCE CDCl ₃	97 97	76j) 64j)	2,4 4,1
C ₂₀	HOCH ₂ (CH ₂) ₅ CH ₂ —	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 60	3	TCE CDCl ₃	96 97	40k) 45k)	2,1 1,5
C ₂₁	BrCH ₂ CH ₂ CH ₂ —	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 60	33	TCE CDCl ₃	94 96	60 ¹) 70 ¹)	d) d)
C ₂₂	BrCH ₂ (CH ₂) ₅ CH ₂ —	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 60	33	TCE CDCl ₃	95 96	34m) 25m)	d) d)
C ₂₃	COOEt H—C— COOEt	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 60 60 60	3 8 3 8	TCE TCE CH ₂ Cl ₂ CH ₂ Cl ₂	81 96 82 96	~100 ~100 ~100 ~100	3,0 2,5 3,4 2,1
C ₂₄	N=C	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] [RuH ₂ (PPh ₃) ₄]	130 60 130	2 8 3	CDCl ₃	98 98 97	~100 ~100 ~100	0,6 1,2 1,5

i) - tworzą się również: butanal (3%), 1-butanol (~2%) i 2-butenal (~1%);

- j) powstaje również (Z)- i (E)-CH₃CH₂CH=CHCH₂CH₂OH;
- k) w mieszaninie poreakcyjnej były ponadto (Z)- i (E)-CH₃CH₂CH=CH(CH₂)₅CH₂OH (20-30%) oraz inne decenole, z wyjątkiem CH₃(CH₂)₆CH=CHCH₂OH; przedłużenie czasu reakcji do 8h nie wpływa znacząco na skład mieszaniny poreakcyjnej;
- 1) produktami reakcji były także (Z)- i (E)-CH₃CH₂CH=CHCH₂CH₂Br;
- m) wśród produktów reakcji był również CH₃CH₂CH=CH(CH₂)₆CH₂Br oraz inne bromoundeceny, z wyjątkiem CH₃(CH₂)₄CH=CHCH₂Br i CH₃(CH₂)₅CH=CHBr.

Ponadto ogólnie wiadomo, że kompleksy acetylenowe są trwalsze od olefinowych i tworzą się wskutek addycji pochodnej acetylenu do wyjściowego kompleksu lub w wyniku wymiany

ligandów [2,242,263]. Stwierdziłem, że [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] i [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] reagują z C₁₃ już w 80°C, a wydzielone z mieszaniny poreakcyjnej kompleksy (zawierające także Ph₃P=O) zawierają skoordynowany C₁₃. W widmach masowych tych kompleksów (rys. 1 - kompleks otrzymany w reakcji C₁₃ z [RuHCl(CO)(PPh₃)₃]) obecne były sygnały wszystkich jonów - jak dla czystego C₁₃.



Rys. 1. Widmo masowe kompleksu wydzielonego z reakcji [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] z PhC=CCH₂CH=CH₂ (zawiera tlenek trifenylofosfiny). Warunki reakcji: 140°C; 5 minut. Prawdopodobna struktura niektórych jonów (kationorodników lub kationów): O=PPh₃ - H (277); PPh₃ (262); PhC=CCH₂CH=CH₂ (142); PhC=CCHCH=CH₂ (141)

Fig. 1. Mass spectrum of the complex separated from the reaction products of $[RuHCl(CO)(PPh_3)_3]$ with PhC=CCH₂CH=CH₂ (contains triphenylphosphine oxide). The reaction conditions: 140°C; 5 minutes. Probable structure of some ions (cation radicals or cations): O=PPh₃ - H (277); PPh₃ (262); PhC=CCH₂CH=CH₂ (142); PhC=CCHCH=CH₂ (141)

Ponadto powstawanie kompleksów acetylenowych w reakcji innych kompleksów rutenu, irydu lub rodu z pochodnymi acetylenu, jest dobrze opisane w literaturze [242,263]. Dalszym potwierdzeniem, iż C_{13} tworzy trwałe, mało labilne w niskich temperaturach kompleksy z [Ru] jest to, iż w jego obecności C_{11} praktycznie nie ulega izomeryzacji (warunki reakcji jak w tabeli 3.3.1). Blokowanie izomeryzacji tak reaktywnego układu jak C_{11} przez C_{13} stanowi ważny argument przemawiający za tym, iż tworzenie kompleksów acetylenowych rzeczywiście zachodzi i jest procesem znacznie szybszym niż migracja wiązania podwójnego.

schemat 3.3.1a



Z kolei konieczność prowadzenia izomeryzacji C_{16} w wysokich temperaturach wynika, jak sądzę, z tego, iż reaguje on z komplesami rutenu tworząc mało aktywne katalitycznie kompleksy karboksylanowe. Propozycję przebiegu reakcji pomiędzy C_{16} a [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] przedstawia schemat 3.3.1b.

Schemat 3.3.1b



Także i w tym przypadku z mieszaniny poreakcyjnej wyizolowałem kompleks, w którego widmie masowym (prócz sygnałów jonów pochodzących od fosfiny i jej tlenku) obserwowałem sygnały jonów przy m/e równym 85 (zapewne $CH_2=CHCH_2COO^+$) i 69 (prawdopodobnie $CH_2=CHCH_2CO^+$). Stanowi to poważny argument przemawiający za tym, iż C_{16} uległ utleniającej addycji do [Ru], z rozerwaniem wiązania O-H w C_{16} i utworzeniem kompleksu karboksylanowego

- być może o strukturze (1). Kompleks (1) mógł oczywiście ulec dalszym przemianom prowadzącym do aktywnych form, ale nie badałem tego bardziej szczegółowo. Zaobserwowałem także, że $[Ru(CO)_3(PPh_3)_2]$ i $[RuHCl(CO)(PPh_3)_3]$, nie katalizuja izomeryzacji safrolu (C₁₁) w obecności C16, w temperaturze 60-80°C. Obserwacja ta stanowi dalsze potwierdzenie tezy o szybszej niż migracja wiązania podwójnego, utleniającej addycji C₁₆ do [Ru], z rozerwaniem wiazania O-H w grupie COOH. Pokazuje również, że tworzące się wówczas kompleksy są mało aktywne katalitycznie. Dopiero znaczne podwyższenie temperatury reakcji pozwala na przekształcenie ich w formy aktywne - dlatego izomeryzacja C₁₆ zachodzi dopiero w 140-180°C. Co ważne, powstawanie kompleksów karboksylanowych w reakcji kompleksów hydrydowych z kwasami perfluorokarboksylowymi jest znane [264]. Pierwszym etapem tych reakcji musi być utleniajaca addycja kwasu do [Ru], z rozerwaniem wiązania O-H w grupie karboksylowej. Przekształcenie kwasu C_{16} w ester C_{17} powoduje, że utleniające przyłączenie nie zachodzi - dlatego też C_{17} ulega łatwo izomeryzacji, w temperaturze o 100°C niższej niż C16. Uważam też, że utleniająca addycja (z rozerwaniem wiązania O-H) i związane z nia reakcje następcze, były przyczyna małej reaktywności 3-buten-1-olu (C_{18} , $Q = CH_2OH$). Dalszy komentarz odnośnie do konkurencji pomiędzy migracja wiązania podwójnego a utleniającą addycją znajduje się w p.3.3.4, gdzie omawiam izomeryzacje nienasyconych alkoholi typu HO-(CH₂)_nCH=CH₂, oraz w rozdziale 3.8

Jak wspomniałem na początku tego rozdziału, jedynymi układami spośród badanych 3-C podstawionych propenów, które nie ulegały izomeryzacji, były: 3-butenal (Q = CHO) oraz 4-bromo-1-buten (Q = BrCH₂). Sądzę, iż w przypadku aldehydu miała miejsce utleniająca addycja do [Ru], z rozerwaniem wiązania C-H w grupie karbonylowej - jak na schemacie 3.3.1c :



Powstający kompleks (2) mógł ulegać dalszym przemianom prowadzącym np. do dekarbonylacji aldehydu i powstania nieaktywnych kompleksów rutenu - jak w przypadku izomeryzacji alkoholi allilowych [90]. Przekonywających argumentów potwierdzających powyższą hipotezę, dostarczają reakcje izomeryzacji safrołu (C₁₁), prowadzone w obecności różnych aldehydów. Otóż, gdy do środowiska reakcji izomeryzacji C₁₁ wprowadziłem 3-butenał, propanal lub aldehyd fenylooctowy (patrz także rozdział 3.8.5), obserwowałem całkowite blokowanie migracji wiązania podwójnego w C₁₁. Oznacza to, iż utleniające przyłączenie do [Ru] z rozszczepieniem wiązania C-H w grupie aldehydowej, jest szybsza niż migracja podwójnego wiązania. Ostatecznym jego efektem jest ponadto przekształcenie prekursora w kompleksy nieaktywne jako katalizatory izomeryzacji. Możliwe jest także, iż aldehydy ulegały utleniającej addycji do [Ru] w formie enolowej - schemat 3.3.4d:

CH₂=CHCH₂CHO
$$\longrightarrow$$
 CH₂=CHCH=CHOH $\xrightarrow{+ [Ru]}$ [Ru]-OCH=CHCH=CH₂
H (3)

Powstający kompleks (3) może ulegać następnie podobnym przemianom jak kompleks (2) ze schematu 3.3.1c.

Także w przypadku 4-bromo-1-butenu za obserwowany brak migracji wiązania podwójnego odpowiedzialna jest, moim zdaniem, utleniająca addycja bromku do [Ru], z rozerwaniem wiązania C-Br. Reaktywność różnych nienasyconych halogenków (w tym C₂₁ oraz C₂₂) w reakcjach z kompleksami rutenu omówiłem szczegółowo w rozdziale 3.6, przy okazji analizowania reaktywności halogenków allilowych, oraz w rozdziale 3.8.

Kompleksy rutenu znakomicie nadają się również do izomeryzacji mono- i dipodstawionych układów allilowych oraz w pewnym zakresie do tripodstawionych (patrz p.3.4).

3.3.2. Izomeryzacja 3-Si, 3-Ge i 3-Sn funkcyjnie podstawionych 1-propenów

Wszystkie badane 3-Si, 3-Ge i 3-Sn funkcyjnie podstawione propeny ulegały izomeryzacji do odpowiednich pochodnych l-propenylowych (głównie izomerów (Z)), gdy prekursorami katalizatorów były [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] i [RuHCl(CO)(PPh₃)₃]. Dla wiekszości z nich migracja wiazania podwójnego była reakcja główna - wyniki izomeryzacji tych układów zamieściłem w tablicy 3.3.2. Jedynie w przypadku tetraallilocyny, diaallilodibromocyny i allilotrichlorosilanu obserwowałem przede wszystkim powstawanie produktów ubocznych (prawdopodobnie były to produkty cześciowej polimeryzacji substratu lub/i produktu migracji) oraz, w pewnym stopniu, migracje wiazania podwójnego. Pochodne allilocyny są dobrze znanymi czynnikami allilującymi [265] - stad zapewne powstawanie bliżej nierozpoznanych produktów ubocznych (prawdopodobnie oligomerów, polimerów). Stosunkowo wysoka wydajność produktu migracji wiązania podwójnego, w przypadku allilotrifenylocyny, może być rezultatem efektu sterycznego grupy Ph3Sn. Prawdopodobnie utrudniała ona dalsze przemiany tworzącego się produktu izomeryzacji (np. powstawanie polimerów). Z kolej w przypadku trichlorosilanu doszło zapewne do utleniającej addycji silanu do [Ru] (z rozerwaniem wiązania Si-Cl) i dalej bliżej nierozpoznanych reakcji następczych. Reakcje z udziałem allilotrifenylocyny, diaallilodibromocyny i allilotrichlorosilanu zostały omówione w rozdziale 3.6, poświęconym układom allilowym, które ulegały głównie innym przemianom niż izomeryzacja. Ponadto, w reakcji izomeryzacji allilotrimetylosilanu wobec [RuCl3*3H2O] obserwowałem powstawanie produktów gazowych (prawdopodobnie propenu i butenu), oraz nienasyconych związków krzemoorganicznych. Taki wynik reakcji allilotrimetylosilanu z [RuCl3*3H2O] był zapewne rezultatem następczej metatezy tworzącego się produktu izomeryzacji, tj. 1-propenylosilanu (patrz rozdział 3.7). Generalnie rzecz biorąc, uważam, że kompleksy rutenu (a zwłaszcza [Ru(CO)₃(PPh₃)₂]) są bardzo dobrymi katalizatorami izomeryzacji 3-Si, 3-Ge i 3-Sn funkcyjnie podstawionych 1-propenów. Jest to szczególnie interesujące w kontekście allilosilanów, których

izomeryzacja prowadzi do 1-propenylosilanów - atrakcyjnych w syntezie organicznej pochodnych winylosilanów. 1-Propenylosilany otrzymane w wyniku izomeryzacji Si₂ i Si₄₋₉ to nowe, nieopisane jak dotąd w literaturze pochodne winylosilanu. Maksymalne stopnie przemiany badanych układów allilowych mieszczą się w granicach 77 - 80% (jedynie w przypadku Si₂ ε = 100%), co wynika z położenia równowagi pomiędzy układem allilowym a 1-propenylowym, a nie utraty aktywności przez katalizator [252]. Ważne jest także to, iż w badanych warunkach izomeryzacja silanów wobec [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] i [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] przebiega bardzo selektywnie - bez produktów metatezy. Fosfinowe kompleksy rutenu (zwłaszcza [RuCl₂(PPh₃)₃]), katalizują metatezę 1-propenylosilanów, ale reakcje te zachodzą w wyższych temperaturach niż stosowane przeze mnie w reakcjach izomeryzacji allilosilanów [14,15]. Oznacza to, iż migracja wiązania w allilosilanach, katalizowana kompleksami rutenu, jest procesem szybszym niż metateza (i kometateza z alkenami). Najpierw zachodzi izomeryzacja allilosilanu, a następnie metateza lub kometateza (z alkenem) powstałego 1-propenylosilanu [15]. Warto dodać, że w literaturze jest bardzo mało danych o izomeryzacji 3-Si, 3-Ge i 3-Sn podstawionych propenów - także z uwzględnieniem reakcji katalizowanych przez kompleksy innych metali.

Tablica 3.3.2

	Substrat	Katalizator	t	τ	Rozpusz- czalnik	3	Proc	lukt
Nr	Q		[ºC]	[h]		[%]	y [%]	(Z/E)
Si ₁	(CH3)3Si-	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	80 40 80	2 3 2	TCE CDCl ₃ C ₆ D ₆	78 80 78	~100 ~100 ~100	0,8 1,1 0,4
Si ₂	Ph ₃ Si-	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	100 40 100	2 3 2	C ₆ D ₆ CDCl ₃ C ₆ D ₆	>99 99 >99	~100 ~100 ~100	>20 25 >20
Si3	(CH ₃ CH ₂ O) ₃ Si-	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	80 40 120	2 3 3	TCE CDCl ₃ C ₆ D ₆	77 76 78	~100 ~100 ~100	1,1 0,5 2,1
Si4		[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 60 80	6 6 4	TCE CDCl ₃ CCl ₄	78a) 82a) 81a)	~100 ~100 ~100	b) b) b)
Si5	EtO Si	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 60	4	TCE CDCl ₃	78a) 80a)	90 ~100	b) b)

Izomeryzacja 3-Si, 3-Ge i 3-Sn funkcyjnie podstawionych 1-propenów (2M) katalizowana kompleksami rutenu (0,02M)

Tablica 3.3.2c.d.

Izomeryzacja 3-Si, 3-Ge i 3-Sn funkcyjnie podstawionych 1-propenów (2M) katalizowana kompleksami rutenu (0,02M)

	Substrat	Katalizator	t	τ	Rozpusz- czalnik	3	Pro	dukt
Nr	Q	and the sub-set spin has	[ºC]	[h]	(Crown)	[%]	y [%]	(Z/E)
Si ₆	Nie Me Si	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	80 60 80	4 4 3	TCE TCE CCl4	75a) 73a) 81a)	>95 >95 ~100	b) b) b)
Si7	Me CH ₂ Cl Me	[Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 80	3 4	CCl ₄ CCl ₄	60 71	~100 ~100	2,5 5,1
Sig	Me Cl Me Si	[Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 80	32	CCl ₄ CCl ₄	15 80	~100 ~100	~1,1 4,9
Si9	CH ₃ CH ₃ -Si- N Me ₂ CH CHMe ₂	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	100 100 40	3 10 3	TCE TCE CDCl ₃	72 90 77	~100 ~100 ~100	0,3 0,4 0,5
Geı	Ge	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 60	4	TCE CDCl ₃	85a) 70a)	~100 ~100	b) b)
Sn1	Ph3Sn-	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 60	4 4	TCE CCl4	90 80	~90c) ~80c)	2,6 5,7

 a) - izomeryzacji ulegają wszystkie grupy allilowe; stopień przemiany przeliczono na produkt najwyżej zizomeryzowany, ale w mieszaninie poreakcyjnej są też niewielkie ilości produktów częściowej izomeryzacji;

- b) nie określono; powstaje mieszanina izomerów konfiguracyjnych głównie (Z);
- c) powstają także bliżej nierozpoznane produkty uboczne być może polimery.

Watro dodać, iż tylko jedna praca traktuje o izomeryzacji tetraallilosilanu, tetraallilogermanu i tetraallilocyny wobec [Fe(CO)₅] [195] oraz jedna jest poświęcona izomeryzacji sililowanych alkenów wobec kompleksów rodu i irydu [266]. Ponadto w pracach grupy badawczej Prof. B.Marcińca są wzmianki o izomeryzacji allilosilanów towarzyszącej ich metatezie i kometatezie, katalizowanej kompleksami rutenu [14].

W rozdziale 3.4 zamieszczono wyniki izomeryzacji (1-hydroksyallilo)trimetylosilanu - układu typu QCH(R)CH=CH₂.

3.3.3. Izomeryzacja 3-N funkcyjnie podstawionych 1-propenów

W niniejszym rozdziałe omówiłem rezultaty badań nad izomeryzacją różnych 3-N funkcyjnie podstawionych 1-propenów, a więc N-allilo: amin, imin, amidów, imidów oraz N-allilowych pochodnych azotowych układów heterocyklicznych. Jak widać z danych zawartych w tablicy 3.3.3, kompleksy rutenu są bardzo aktywnymi i w wielu przypadkach selektywnymi katalizatorami tych reakcji. Na szczególną uwagę zasługują udane reakcje izomeryzacji szeregu N-allilo: amin, imin i pochodnych układów heterocyklicznych. Trzeba jednak dodać, że w niektórych reakcjach obserwowałem powstawanie produktów ubocznych. W przypadku allilodimetyloaminy ($Q = Me_2N$ -), nie udało się uzyskać znaczącej wydajności produktu migracji, tj. enaminy. Ponadto izocyjanian i izotiocyjanian allilu (Q = O=C=N- i S=C=N-), N-alliloimidazol (Q = 1-imidazolil) oraz 1-fenylo-2-aza-1,4-pentadien (Q = PhCH=N-) nie ulegały izomeryzacji wcale, mimo prób stosowania wielu różnych kompleksów rutenu jako katalizatorów. Układy, które ulegały głównie innym przemianom niż izomeryzacja lub nie izomeryzowały wcale, omówiłem bardziej szczegółowo w rozdziałach 3.6 - 3.8.

Izomeryzacja 3-N funkcyjnie podstawionych 1-propenów (2M) katalizowana kompleksami rutenu

Tablica 3.3.3

	Substrat	Katalizator	t	τ	Rozpusz-	3	Proc	lukt
Vr	Q		[°C]	[h]	czalnik	[%]	y [%]	(Z/E)
N1	(Me3Si)2N-	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	120 120	6 6	C ₆ D ₆ C ₆ D ₆	93 90	~90a) ~90b)	9,8 7,6
J2	>	[RuH2(PPh3)4] [Ru(CO)3(PPh3)2]	120 120	2 2	C ₆ D ₆ C ₆ D ₆	75c) 50c)	90a) ~50b)	2,1 2,8
13	Me ₃ Si	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	120 120	6 6	C6D6 C6D6	88c) 85c)	91a) ~90a)	2,8 3,9
14	Ph N	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	120	4	TCE	~100	~80b)	1,5
15	Ph N-	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	120	4	TCE	~95c)	~70b)	2,0

 a) - wydajność produktu wydzielonego z mieszaniny poreakcyjnej w wyniku destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem;

b) - powstawały również polimery i inne, bliżej niezidentyfikowane produkty;

Tablica 3.3.3. c.d.

Izomeryzacja 3-N funkcyjnie podstawionych 1-propenów (2M) katalizowana kompleksami rutenu (0,02M) ^d)

	Substrat	Katalizator	t	τ	Rozpusz-	3	Prod	lukt
Nr	Q		[°C]	[h]	czalnik	[%]	y [%]	(Z/E)
N ₆	Me ^C N H	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	120 60 120	3 3 2	CH ₂ Cl ₂	~100 ~100 >95	>95e) ~100e) ~100e)	2,5f) 1,2f) 1,8f)
N7	0 II Me ₃ C ^{-C} N H	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	120 60 120 40	3 3 2 3	CH ₂ Cl ₂ CDCl ₃	~95 >97 ~100 98	~1000) ~100g) >95g) >95g) >95g)	0,5f) 3,6f) 0,8f) 5,7f)
N ₈	Ph ^{-C} N H	[Ru(CO)3(PPh3)2]	60	3	CDCl ₃	>98	~100 ^h)	4,6f)
N9	O II Me ^{-C} N + Ph	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	80 60 140	3 3 3	TCE TCE ksylen	>98 >98 >97	~100 ~100 >95	>25 >25 >25
N ₁₀	Me ₃ C ^C N Ph	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 40	3	CH ₂ Cl ₂ CDCl ₃	>98 >98	~100 ~100	>10 >10
N11	Ph C N Ph	[RuHCl(CO)(PPh3)3] [Ru(CO)3(PPh3)2]	60 40	3	CH ₂ Cl ₂ CDCl ₃	>98 >98	~100 ~100	1,6 1,2
N ₁₂	Me	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	60 60 140	8 8 1	CH ₂ Cl ₂ CDCl ₃ ksylen	>95 95 ~100	~100 ~100 ~100	1,7 2,1 1,2

 c) - izomeryzacji ulegały wszystkie grupy allilowe; stopień konwersji obliczono przy założeniu, że wszystkie grupy allilowe ulegają izomeryzacji z tą samą szybkością (badania względnych reaktywności różnych układów allilowych zamieszczone w p.3.8.2 pokazują, że założenie to jest słuszne); w mieszaninie poreakcyjnej były obecne produkty częściowej izomeryzacji (zawierające ugrupowania allilowe i 1-propenylowe);

- d) w reakcjach bez rozpuszczalnika stosunek substrat/[Ru] = 100;
- e) mieszanina MeC(O)NHCH=CHCH₃ i MeC(O)N=CHCH₂CH₃;
- f) Z/E dla Q-CH=CHCH₃;
- g) mieszanina Me₃CC(O)NHCH=CHCH₃ i Me₃CC(O)N=CHCH₂CH₃;
- h) PhC(O)NHCH=CHCH₃ (45%) oraz PhC(O)N=CHCH₂CH₃ (55%);

Izomeryzacja 3-N funkcyjnie podstawionych 1-propenów (2M) katalizowana kompleksami rutenu (0,02M) ^d

Tablica 3.3.3 c.d.

	Substrat	Katalizator	t	τ	Rozpusz-	3	Proc	łukt
Nr	Q	The seator	[ºC]	[h]	czalnik	[%]	у [%]	(Z/E)
N ₁₃	Me ₃ C N	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	120 60 140	3 8 1	CDCl3 ⁱ⁾ ksylen	~100 95 ~100	~100 ~100 >95	>25 >25 8,2
N ₁₄	Ph N	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 60	8 10	TCE CDCl3 ⁱ⁾	88 96	~100 ~100	>25 >25
N ₁₅	Me-C N- Br	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] [RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	140 60 40	3 3 3	ksylen CH ₂ Cl ₂ CDCl ₃	>98 >98 >98	>95 ~100 ~100	3,3 14 12
N16	Me-	[Ru(acac) ₃] ^{j)} [RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂	140 140 140	20 8 8	TCE TCE TCE	56 70 65	>95 ~90k) ~90k)	1,4 2,5 1,8
N17	Ş-	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	80 80	6	TCE TCE	>98 ~100	~100 ~100	4,6 2,5
N ₁₈		[RuHCl(CO)(PPh3)3] [Ru(CO)3(PPh3)2]	80 80	6 6	TCE TCE	>98 >97	>96 >97	2,6 1,8
N19	ý-	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 40	3 3	CH ₂ Cl ₂ CDCl ₃	96 97	~100 ~100	1,6 1,5
N ₂₀		[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] [Ru(acac) ₃]	120 60 40 140 120	3 3 3 2 22	TCE CH ₂ Cl ₂ CDCl ₃ ksylen	99 99 99 >95 87	~100 ~100 ~95 >95 >97	12 11 11 >25 >25

i) - podobny wynik uzyskano w TCE;

Tablica 3.3.3 c.d.

Lo LLI soldit

Izomeryzacja 3-N funkcyjnie podstawionych 1-propenów (2M) katalizowana kompleksami rutenu (0,02M) ^d

	Substrat	Katalizator	t	τ	Rozp.	3	Proc	lukt
Nr	Q		[ºC]	[h]		[%]	y [%]	(E/Z)
N ₂₁	- Lo	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	160 160 160	6 6 6	TCE TCE TCE	70 65 40	~100 95 90k)	4,1 4,2 0,25
N ₂₂	The fer	[RuHCl(CO)(PPh3)3] [Ru(CO)3(PPh3)2]	60 60	6 6	TCE CDCl ₃	98 95	~100 ~100	12 10
N ₂₃	p-Me2N-C6H4CH=N	[RuH2(PPh3)4] [RuHCl(CO)(PPh3)3]	130 140	33	-	71 78	~100 ~50 ^k)	0,3 0,8
N24	osc-N of N	[RuHCl(CO)(PPh3)3] [Ru(CO)3(PPh3)2]	60 60	6 6	TCE CDCl ₃	98 96	98 ~100	13 9
N ₂₅		[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 40	3 3	CH ₂ Cl ₂ CDCl ₃	~100 >98	~100 ~100	4,8 5,1
N ₂₆	NH NH-	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	80 80	2 2	CCl ₄ CCl ₄	90 92	~80 ^{k,l)} ~75 ^{k,l)}	~2 ~2
N ₂₇	Me-SO2NH	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	100 100	6 6	EtOH EtOH	~100 ~100	~100m) ~100m)	

j) - 10% mol. [Ru(acac)₃];

k) - polimeryzacja substratu lub/i produktu;

1) - w mieszaninie poreakcyjnej stwierdzono obecność tautomerów - np. EtCH=NC(O)N=CHEt;

 m)- rozpuszczalnik zawierał 4% wody, a więc produkt izomeryzacji uległ hydrolizie w warunkach do kwasu p-toluenosulfonowego.

Porównując reaktywność różnych układów N-allilowych można zauważyć, iż migracja wiązania podwójnego zachodzi w łagodnych warunkach wówczas, gdy azot nie ma zbyt silnych właściwości koordynujących. Taka sytuacja ma miejsce w N-allilo: amidach, imidach i karbazolu dlatego też migracja wiązania podwójnego biegnie tam praktycznie ilościowo i bez produktów ubocznych. Gdy zaś Q ma silne właściwości koordynujące (jak w aminach, iminach, N-alliloimidazolu, izocyjanianie i izotiocyjanianie), tworzące się kompleksy - zapewne z udziałem Q - są mało labilne i migracja wiązania podwójnego zachodzi dopiero w wyższych temperaturach lub nawet nie zachodzi wcale. Ponadto, nawet w tych reakcjach, w których zachodzi migracja wjazanja podwójnego, obserwowałem powstawanie produktów ubocznych. Prawdopodobnie wskutek koordynacji atomu rutenu przez atom azotu (lub atom azotu i podwójne wiązanie równocześnie) wiązanie C-O ulegało rozerwaniu, a powstające kompleksy dalszym przemianom. Efektem tych przemian mogły być różne produkty destrukcji układu allilowego lub dimeryzacji, czy też polimeryzacji. Znaczenie koordynacji atomu rutenu przez atom azotu potwierdzają efekty rozpuszczalnikowe, jakie obserwowałem w reakcji izomeryzacji safrolu. Otóż, izomeryzacja tego bardzo reaktywnego układu ulegała całkowitemu zahamowaniu, gdy do środowiska reakcji katalizowanej przez [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] lub [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] (w 80°C) dodałem: allilodimetyloaminy, N-alliloimidazolu, izocyjanianu allilu, trialliloaminy (N2), allilofenylometyloaminy (N4) lub 2-aza-1-(p-dimetyloaminofenylo)-1,4-pentadienu (N23). Również mała reaktywność N21, jest raczej spowodowana kompleksowaniem rutenu przez grupę funkcyjną niż wynikiem efektów sterycznych (grupa O jest szczególnie duża i rozbudowana). N21 hamuje bowiem silnie izomeryzację safrolu - podobnie, jak wyżej wymienione układy N-allilowe. Efekty rozpuszczalnikowe, jakie obserwowałem w reakcjach izomeryzacji safrolu oraz eteru allilowo-fenylowego, wskazują również wyraźnie na możliwość udziału produktu migracji (enaminy, 2-aza-1,3-dienu), w tworzeniu nieaktywnych katalitycznie i ulegających dalszym przemianom kompleksów z rutenem. Zaobserwowałem mianowicie, że trialliloamina i allilodimetyloamina blokują całkowicie izomeryzację safrolu i eteru wobec [Ru(acac)₃], [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] i [Ru(CO)₃(PPh₃)₂], podczas gdy trietyloamina obniża szybkość migracji, ale reakcja jednak zachodzi. Prawdopodobnie, powstające enaminy tworzą kompleksy chelatowe z [Ru] - trwalsze niż z układami allilowymi. W przypadku Ru(acac)3, kompleksy te tworza sie szybko i sa na tyle trwałe, że nawet znaczne podwyższenie temperatury reakcji nie prowadzi do dalszej izomeryzacji, a jedynie do rozkładu kompleksu [208]. [RuHCl(CO)(PPh3)3] i [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] z pewnością również reagują w podobny sposób, ale powstające kompleksy (z substratem lub produktem) są bardziej labilne, bowiem izomeryzacja alliloamin i p-Me2N-C₆H₄CH=N-CH₂CH=CH₂ jednak zachodzi. Z kolei obecność dużych podstawników przy atomie azotu (jak w N1, N3, N4, N5, N7, N10, N13, N15), utrudnia koordynację rutenu przez Q i zapewne także rozerwanie wiązania C-Q. Obecność dużych podstawników jest więc korzystna zarówno dla układów zawierających silnie donorowy azot (aminy, iminy), jak i słabodonorowy (amidy, imidy). W przypadku tych pierwszych, ułatwia to tworzenie kompleksów π -olefinowych (co umożliwia dalej migrację wiązania podwójnego) i utrudnia powstawanie produktów ubocznych. W przypadku tych drugich (N7, N9, N13, N15), migracja staje się bardziej selektywna - tworzą się głównie lub prawie wyłącznie izomery (Z) 1-propenylowych pochodnych. Dalsza dyskusja efektu grupy O, obejmująca wszystkie badane układy allilowe, znajduje sie w rozdziale 3.8.

3.3.4. Izomeryzacja 3-O funkcyjnie podstawionych 1-propenów

W niniejszym rozdziałe omówiłem izomeryzację szeregu 3-O funkcyjnie podstawionych 1-propenów, a więc: różnorodnych eterów, estrów allilowych kwasów organicznych i nieorganicznych, oraz O-allilowej pochodnej benzaldoksymu. Podobnie jak w przypadku wcześniej omawianych układów allilowych, katalizatorami tych reakcji były przede wszystkim [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] i [RuHCl(CO)(PPh3)3]. Główny nacisk położyłem na izomeryzację eterów allilowych - przede wszystkim dlatego, iż można je traktować jako zabezpieczone alkohole allilowe. Jak wynika z doniesień literaturowych, a także z moich badań, izomeryzacji tych ostatnich towarzyszy bowiem często powstawanie różnych produktów ubocznych (rozdział 2.5). Natomiast izomeryzacja eterów allilowych, zachodzi w łagodniejszych warunkach i znacznie rzadziej towarzysza jej reakcje uboczne. Rezultaty badań nad izomeryzacja 3-O funkcyjnie podstawionych 1-propenów przedstawiłem w tabeli 3.3.4. Jak widać, badane kompleksy rutenu sa bardzo dobrymi katalizatorami tych reakcji często także wysoce selektywnymi. Podobnie jak w przypadku izomeryzacji wcześniej omówionych układow 3-C, 3-Si i 3-N podstawionych na szczególną uwagę zasługuje bardzo wysoka aktywność i selektywność [Ru(CO)₃(PPh₃)₂]. Wiele reakcji katalizowanych przez ten kompleks biegło w bardzo łagodnych warunkach i z praktycznie ilościową wydajnością. Za szczególnie interesujące należy uznać nie opisane, jak dotad, izomeryzacje estrów kwasu orto-krzemowego i borowego, orto-estrów (orto-mrówczanu i orto-benzoesanu), oraz O-allilowych pochodnych cukrów i gliceryny, zawierajacych także niezabezpieczone grupy hydroksylowe. Stwarza to nowe możliwości wykorzystania izomeryzacji katalizowanej kompleksami rutenu w procedurach uwalniania grupy hydroksylowej, zabezpieczonej ugrupowaniem allilowym. Uważam więc, iż [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] jest z pewnością jednym z najlepszych katalizatorów migracji wiązania podwójnego, a w odniesieniu do eterów allilowych lepszy od dotad opisanych. Interesujące jest porównanie reaktywności różnych układów O-allilowych - np. eterów i estrów allilowych. Te pierwsze izomeryzują w łagodnych warunkach, podczas gdy te drugie bardzo trudno, w temperaturach o 100°C wyższych niż etery. Prawdopodobnie w pierwszym etapie reakcji estrów allilowych z kompleksem rutenu dochodzi do utleniającej addycji estru do [Ru], z rozerwaniem wiązania C-O - jak na schemacie 3.3.4a.



Tworzące się kompleksy (1) lub (2) są najwyraźniej mało aktywne jako katalizatory izomeryzacji (choć nie są całkowicie nieaktywne) - stąd konieczność prowadzenia izomeryzacji

estrów w wysokich temperaturach. Kompleksy te mogą też ulegać dalszym przemianom, z utworzeniem aktywnych katalitycznie kompleksów hydrydowych - szczególnie kompleks (2). Tego rodzaju utleniającą addycję estrów do kompleksów rutenu, jak pokazana na schemacie 3.3.4a i prowadząca do kompleksów typu (2), opisano w literaturze [267]. Bardziej prawdopodobne jest jednak, iż reakcja pomiędzy estrami allilowymi a kompleksami rutenu przebiega jak na schemacie 3.3.4b. W pierwszym etapie reakcji zachodzi migracja wiązania podwójnego, ale potem następuje szybka utleniająca addycja tworzącej się pochodnej winylowej do [Ru].



Kompleksy (1) i (2) mogą również ulegać dalszym przemianom - podobnie jak te wymienione na schemacie 3.3.4a [22]. Powyższa propozycja przebiegu reakcji pomiędzy estrami allilowymi a kompleksami rutenu, znajduje potwierdzenie w efektach rozpuszczalnikowych, obserwowanych w reakcji izomeryzacji safrolu i eteru allilowo-fenylowego (patrz także rozdział 3.8.5). Otóż safrol ulegał bez przeszkód izomeryzacji w roztworach eterów allilowych i estrów alkilowych, natomiast w obecności estrów allilowych i zomeryzacja safrolu (a także eteru allilowo-fenylowego) nie biegła wcale. Oznacza to, iż w tych warunkach, w reakcji z estrem allilowym prekursor ulegał przekształceniu w znacznie mniej aktywną formę. Oznacza to także, iż utleniające przyłączenie produktu migracji do [Ru] (jak na schemacie 3.3.4b), jest znacznie szybsze, niż migracja wiązania podwójnego.

Również powstawanie benzaldehydu w reakcjach izomeryzacji eteru allilowo-benzylowego można wyjaśnić przyjmując, że tu także ma miejsce utleniająca addycja do [Ru], z rozerwaniem wiązania C-O - jak na poniższym schemacie 3.3.4c:



Interesujące było przy tym to, iż benzaldehyd powstawał we wszystkich reakcjach izomeryzacji eteru allilowo-benzylowego, a więc katalizowanych zarówno przez kompleksy rutenu Ru(III), Ru(II), jak i Ru(0). Prawdopodobnie mechanizm powstawania tego produktu był podobny dla wszystkich badanych kompleksów rutenu. Sądzę też, iż powstający w reakcji benzaldehyd ulegał następnie dekarbonylacji, a obecne w środowisku reakcji kompleksy rutenu karbonylowaniu i ostatecznie przekształceniu w formy nieaktywne. Prawdopodobnie dlatego właśnie nie udało się nigdy uzyskać całkowitej konwersji eteru, podczas gdy w tych samych warunkach etery allilowoarylowe ulegały 100% przemianie w etery enoli. Hipoteza ta znajduje bardzo dobre potwierdzenie w efektach rozpuszczalnikowych, jakie obserwowałem w reakcjach izomeryzacji safrolu i eteru allilowo-fenylowego. Otóż aldehydy takie, jak: benzaldehyd, propanal lub propenal, silnie spowalniają (benzaldehyd) lub całkowicie blokuja (propanal i propenal) migracje wiazanja podwójnego w tych układach. Co ciekawe, 2,2-dimetylo-3-(1-propenyloksy)propanal (otrzymany z pochodnej dioksanu - patrz rozdział 3.7) dodany do środowiska reakcji izomeryzacji safrolu nie wpływa hamująco na migracje wiązania. Jednakże aldehyd ten zawiera dwie grupy metylowe w pozycji α , co widocznie uniemożliwia dekarbonylację i w efekcie przekształcanie katalizatora w nieaktywna forme. Dodam jeszcze, że reakcje dekarbonylacji aldehydów, prowadzące między innymi do przekształcenia kompleksów rutenu w formy niektywne, są znane - wspominałem o nich w rozdziale 2.6. Co ważne, szczególnie szybko ulegają takim przekształceniom kompleksy hydrydowe [77]. Z kolej drastyczne obniżenie szybkości izomeryzacji O31 w porównaniu z O29 i innymi eterami wynika zapewne z kompleksujących właściwości tej pochodnej 1,3,5-triazyny. Dodanie O31 do środowiska reakcji izomeryzacji safrolu powoduje bowiem całkowite zablokowanie migracji wiazania w 60°C, a wiec w warunkach, w których safrol ulega szybkiej izomeryzacji. Podobnie, znacznie mniejsza reaktywność O₂₈ jest, jak sądzę, spowodowana tworzeniem się mało labilnych kompleksów z udziałem grupy O (Q = pentachlorofenyl) - silnie π -akceptorowego liganda. Dodanie O₂₈ lub heksachlorocyklopentadienu (równie silnie π-akceptorowy ligand), do środowiska reakcji izomeryzacji safrolu lub eteru allilowo-fenylowego, powoduje całkowite zablokowanie reakcji migracji wiązania podwójnego.

W niektórych reakcjach izomeryzacji obserwowałem powstawanie prawie wyłącznie izomerów o konfiguracji (Z) - i to nie tylko w początkowym etapie reakcji, ale przy 100% konwersji układu allilowego. Wydaje się, iż jest to rezultatem efektu sterycznego grupy Q - na tyle silnego, że izomeryzacja Z-E praktycznie nie zachodziła. W kilku przypadkach (np. eteru allilowo-(o-bromo-fenylowego)) wysoka selektywność mogła być wynikiem specyficznego udziału grupy Q w koordynacji atomu rutenu w stanie przejściowym reakcji. Zagadnienie selektywności w badanych przeze mnie reakcjach izomeryzacji omówiłem szczegółowo w rozdziale 3.8.

Spośród badanych 3-O funkcyjnie podstawionych propenów jedynie fosforyn triallilu nie ulegał wcale izomeryzacji (patrz rozdział 3.6). Wynikało to z pewnością z obecności w cząsteczce fosforynu silnie kompleksującego atomu fosforu. Fosforyn triallilu, dodany do środowiska reakcji izomeryzacji eteru allilowo-fenylowego, powoduje całkowite zahamowanie migracji wiązania w eterze. Stanowi to dowód, iż, podobnie jak w szeregu wcześniej opisywanych przeze mnie przypadków, za brak migracji wiązania podwójnego odpowiedzialne są efekty koordynacji.

Należy dodać, że kompleksy rutenu (w tym również [Ru(CO)₃(PPh₃)₂]), okazały się bardzo dobrymi katalizatorami izomeryzacji 3-O funkcyjnie podstawionych propenów, zawierających dodatkowe podstawniki przy węglach C-1 i C-3 ugrupowania allilowego (patrz p.3.4).

Izomeryzacja 3-O funkcyjnie podstawionych 1-propenów (2M) katalizowana kompleksami rutenu (0,02M) ^{a)}

	Substrat	Katalizator	t	τ	So	З	Prod	lukt
Nr	Q	00 (24)	[ºC]	[h]		[%]	y [%]	(Z/E)
01	Et	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	40 40	6 6	TCE CDCl ₃	96 95	>97 >97	2,5 1,8
02	Me~~~0	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	40 40	6 6	TCE CDCl ₃	>96 >97	>95 >95	2,5 2,9
O ₃	Me Me	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] [Ru(acac) ₃]	40 40 120	6 6 1	TCE CDCl ₃	~100 ~100 ~100	>97 >97 ~100	1,6 1,5 2,8
O4	Me ₃ C-O-	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 60	6 6	TCE CDCl ₃	>98 >98	~100 ~100	>25 >25
05	O-CH ₂ CH ₂	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 60	6 6	TCE CDCl ₃	>97b) >97b)	~100 >97	c) c)
06	CH2-O	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 60	4 2	TCE CDCl ₃	100 100	~100 ~100	1,6 2,0
07	PhCH ₂ -O-	[RuCl ₂ (AsPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] [Ru(acac) ₃] [RuCl ₂ (1,5-COD)] _x	120 40 120 100 120	3 3 3 3 3	CDCl ₃ C ₆ D ₆	89 95 90 96 86	~97d) ~85d) ~85d) 93d) 90d)	0,8 1,2 3,1 0,8 1,2
08	Ph3C-O-	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 60	3 3	TCE CDCl ₃	100 100	~100 ~100	6,8 4,0
09	~~~	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] [RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 60 60 60	3 3 8 8	TCE TCE TCE TCE	64 73 ~100 ~100	~100 ^{e)} ~100 ^{e)} ~100 ~100	b) b) b) b)
O ₁₀	Me ₃ Si-O-	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 60	6 6	TCE CDCl ₃	>97 >97	~100 >97	>25 >25
O ₁₁	Me Me-Si-O- CMe3	[RuHCl(CO)(PPh3)3] [Ru(CO)3(PPh3)2]	60 60	6	TCE CDCl ₃	~100 ~100	>98 >98	>25 >25

Tablica 3.3.4

Izomeryzacja 3-O funkcyjnie podstawionych 1-propenów (2M) katalizowana kompleksami rutenu $(0,02M)^{a}$

	Substrat	Katalizator	t	τ	So	3	Prod	lukt
Nr	Q		[ºC]	[h]		[%]	у [%]	(Z/E)
012	Ph ₃ Si-O-	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	80 80	6 6	TCE CDCl ₃	>95 >95	~100 ~100	>25 >25
O ₁₃	СН ₂ ОН Еt—С—О— СН ₂ ОН	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] [RuCl ₂ (PPh) ₃] ^f)	60 60 80	3 3 2	Dx Dx Dx	~100 ~100 ~100	~100 ~100 ~100	2,8 4,7 ~1,0
014	СН2О— СН2ОН СН2ОН	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 60	3	Dx Dx	~100 ~100	>95 >95	1.2 1,3
O ₁₅	нон,сон Он он	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 60	4 4	A-d ₆ A-d ₆	~100 ~100	>95 >95	2,6 3,9
O ₁₆	CH ₂ OBz OBz BzO F	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	60	2	CH ₂ Cl 2	90÷ 100 g)	90 + 100 g)	1,6
O ₁₇	Me Do Me	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 40	63	CH ₂ Cl 2 CDCl ₃	~100 ~100	>96 >97	1,8 1,6
O ₁₈	<u> </u>	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] [Ru(acac) ₃]	40 40 40 110	3 3 0,5 3	TCE CDCl ₃ CDCl ₃	100 100 ~100 100	100 100 ~100 >98	2,1 1,8 12 0,9
O ₁₉	Me0-0-	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 40	3	TCE CDCl ₃	>98 >99	~100 ~100	3,7 2,8
O ₂₀	Me	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 40	3	TCE CDCl ₃	~100 ~100	~100 ~100	2,8 3,3

Izomeryzacja 3-O funkcyjnie podstawionych 1-propenów (2M) katalizowana kompleksami rutenu (0,02M) ^{a)}

	Substrat	Katalizator	t	τ	So	3	Proc	dukt
Nr	Q		[ºC]	[h]		[%]	y [%]	(Z/E)
O ₂₁	ci	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 40	3 3	TCE CDCl ₃	~100 >97	~100 ~100	2,9 2,5
O ₂₂	CI O-	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 40	33	TCE CDCl ₃	~98 ~100	~100 ~100	2,7 3,9
O ₂₃	Me	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60 40	33	TCE CDCl ₃	~100 ~100	~100 ~100	2,8 2,5
O ₂₄	02N-0-	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	40 40 40	3 3 0,5	TCE CDCl ₃ CDCl ₃	100 100 100	~100 ~100 ~100	0,7 0,3 15
O ₂₅	Br	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	80 60 120	8 8 4	CH ₂ Cl ₂ CDCl ₃ BuOH	96 ~100 ~100	~100 ~100 ~100	2,8 >25 3,2
O ₂₆	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] g) [RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	100 80 80	4 4 4	EtOH TCE CDCl ₃	~100 ^b) ~100 ^b) ~100 ^b)	~100 ~100 ~100	2,3 11 12
O ₂₇	BrBr Br	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	120 80 80	2 8 4	TCE CDCl ₃ CCl ₄	~95 90 100	>95 ~100 ~100	>25 >25 12
O ₂₈		[RuHCl(CO)(PPh3)3] [Ru(acac)3]	120 120	6 6	TCE TCE	65 53	~90h) ~100	1,3 1,5
O ₂₉	$- \sum_{i=1}^{n} e_{i}$	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] ^{g)} [RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	100 80 80	4 6 6	EtOH TCE CDCl ₃	~100b) ~100b) ~100b)	~100 ~100 ~100	2,1 2,3 10
O ₃₀	~	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	80 40	10 3	TCE CDCl ₃	98 ~100	~100 96	2,6 2,8

Tablica 3.3.4 c.d.

Tablica 3.3.4 c.d.

Izomeryzacja 3-O funkcyjnie podstawionych 1-propenów (2M) katalizowana kompleksami rutenu (0,02M)^a)

	Substrat	Katalizator	t	τ	So	3	Proc	lukt
Nr	Q		[ºC]	[h]		[%]	y [%]	(Z/E)
O ₃₁		[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] [RuH ₂ (PPh ₃) ₄]	160 160 160 160 160	6 6 6 6	TCE TCE TCE TCE	57b) 40b) 70b) 80b) 60b)	~90h) ~70h) ~100 ~100 ~80h)	c) c) c) c) c)
O ₃₂	N N	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] ^f) [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂] ^f)	100 100	22	Dx EtOH	~100 ~100	~100 ~100	12 15
O ₃₃	= → B=0 ×	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	120 40	5 4	TCE CDCl ₃	~100b) ~100b)	>95 >95	c) c)
O ₃₄	OEt EtOSiO OEt	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	120 60	4	TCE CDCl ₃	~100 ~100	~100 ~100	3,0 2,9
O ₃₅	OEt EtO-Si-O-	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	120 60	4	TCE CDCl ₃	~100b) ~100b)	~100 ~100	c) c)
O ₃₆	EtO-Si-O-	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	120 60	4	TCE CDCl ₃	>95b) ~100b)	~100 ~100	c) c)
O ₃₇	>>>	[RuHCl(CO)(PPh3)3] [Ru(CO)3(PPh3)2]	120 60	4	TCE CDCl ₃	>97 >98	~100 ^{b)} ~100 ^{b)}	c) c)
O ₃₈	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	140 50	1 8	TCE TCE	~100 ^{b)} 95 ^{b)}	~100 ~100	3,1 >25

Izomeryzacja 3-O funkcyjnie podstawionych 1-propenów (2M) katalizowana kompleksami rutenu (0,02M)^a)

Tablica 3.3.4 c.d.

	Substrat	Katalizator	t	τ	So	3	Proc	lukt
Nr	Q		[ºC]	[h]		[%]	y [%]	(Z/E)
O ₃₉	Ph-C-0-	[RuHCl(CO)(PPh3)3] [Ru(CO)3(PPh3)2]	80 80	6 6	TCE CCl4	~100 ^{b)} ~100 ^{b)}	~100 ~100	c) c)
O ₄₀	Me-C ⁰ 0	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] [RuH ₂ (PPh ₃) ₄] [RuCl ₂ (AsPh ₃) ₃]	140 140 140 140	8 8 8 8	TCE TCE TCE TCE	65 45 25 80	~90h) ~100 >95 >95	1,2 2,0 3,7 3,2
O ₄₁		[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] [RuH ₂ (PPh ₃) ₄]	140 140	4 4	-	86 93	80h) ~95	1,2 0,9
O ₄₂		[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	140	3	-	90a,b)	~100	4,1

- w reakcjach bez rozpuszczalnika stosunek: substrat/[Ru] = 100;

b) - izomeryzacji ulegają wszystkie grupy allilowe;

- mieszanina izomerów konfiguracyjnych, z przewagą izomerów (Z);

 w produktach reakcji stwierdziłem obecność propanalu i benzaldehydu (po 2-3%) oraz innych, bliżej nierozpoznanych produktów (0-10%);

 e) - prócz (E,E)-, (Z,Z)- i (Z,E)-MeCH=CHOCH=CHMe w mieszaninie poreakcyjnej stwierdziłem obecność (Z)- i (E)-MeCH=CHOCH₂CH=CH₂;

f) $-z \text{ dodatkiem NaBH}_4 (Ru/B = 1:6);$

g) - substrat zawierał ~10% zanieczyszczeń, utrudniających dokładne określenie stopnia konwersji i wydajności reakcji;

h) - częściowa polimeryzacja substratu lub/i produktu;

S - rozpuszczalnik;

- A-d₆ CD_3COCD_3 ;
- Dx 1,4-dioksan;

a)

c)

d)

TCE $- Cl_2C=CCl_2;$

EtOH - bezwodny etanol;

90

3.3.5. Izomeryzacja 3-B, 3-P i 3-S funkcyjnie podstawionych 1-propenów

W tablicy 3.3.5 zamieściłem rezultaty badań nad izomeryzacją 3-B oraz tych spośród badanych 3-P i 3-S funkcyjnie podstawionych 1-propenów, w których obserwowałem migrację wiązania podwójnego. W przypadku bowiem sulfidów: allilowo-etylowego i diallilowego (Q = EtS, AllilS), sulfotlenku allilowo-fenylowego (Q = PhS(O)), oraz fosforynu triallilu i triallilofosfiny (Q = (AllilO)₂PO), Allil₂P), nie obserwowałem migracji wiązania podwójnego. Dlatego też te układy allilowe zostały omówione w rozdziałach 3.6 i 3.8.

Jak widać, zarówno B₁ jak i B₂, uległy z łatwością izomeryzacji do odpowiednich pochodnych 1-propenylowych. Są więc zbyt słabymi akceptorami, by mogły tworzyć trwałe kompleksy, jak np. BF3. Tworzenie takich kompleksów z pewnościa utrudniłoby lub nawet uniemożliwiłoby migracje wiązania podwójnego. Z kolei w grupie pochodnych 3-P j 3-S podstawionych izomeryzacji ulegały te układy, w których atomy fosforu lub siarki były osłonięte dużymi grupami (Ph, Ph₃C, Me₃C, Me₃Si), utrudniającymi kompleksowanie atomu rutenu przez heteroatom. Ponadto, podobnie jak w przypadku niektórych 3-N podstawionych propenów, obecność dużych podstawników w grupie Q (dotyczy to S2, S3 i S4) skutkowała również zwiekszeniem sie stosunku Z/E. Znaczenie koordynacji rutenu przez heteroatomy potwierdzaja efekty rozpuszczalnikowe obserwowane w reakcji izomeryzacji 3,4-metylenodioksyallilobenzenu i eteru allilowo fenylowego. Otóż izomeryzacja obu tych układów allilowych była całkowicie blokowana, gdy w środowisku reakcji obecne były związki, zawierające nie osłonięte, silnie koordynujące atomy azotu, fosforu lub siarki. Zagadnienie koordynacji rutenu przez heteroatomy (azot, fosfor, siarka, selen) obecne w badanych układach allilowych oraz rozpuszczalnikach, omówiłem szczegółowo w rozdziale 3.8. Migrację wiązania podwójnego obserwowałem także w 1,1-diokso-2,5-dihydrotiofenie (sulfon), w którym siarka nie ma już kompleksujących właściwości. Ponieważ jednak związek ten należy do pochodnych typu Q-CH₂CH=CHR, wyniki jego izomeryzacji zamieściłem w rozdziale 3.4. Jednakże fakt, iż ulega on izomeryzacji (i to w łagodnych warunkach), jest bardzo ważny i dlatego podaję go także w tym miejscu. Stanowi bowiem potwierdzenie, iż właściwości kompleksujące grupy funkcyjnej Q mają bardzo zasadniczy wpływ na przebieg reakcji. Należy także podkreślić, że udane reakcje izomeryzacji S- i Pallilowych układów, wymienionych w tablicy 3.3.5, mają duże znaczenie syntetyczne i poznawcze. W dostępnej literaturze nie opisano bowiem, jak dotąd, żadnych reakcji izomeryzacji tego typu układów, katalizowanych przez kompleksy metali przejściowych. Znany mi jest tylko jeden przykład izomeryzacji układu N-allilowego, zawierającego ponadto siarkę "sulfidową" - schemat 3.3.5a [194].

Schemat 3.3.5a



Izomeryzacja	3-B,	3-P	i	3-S	funkcyjnie	podstawionych	1-propenów	(2M)	katalizowana
kompleksami	rutenu	(0,02	M)	- A					

	Substrat	Katalizator	t	τ	Rozpusz-	Э	Produkt	
Nr	Q		[ºC]	[h]	CZAIIIIX	[%]	у [%]	(Z/E)
Bı	No.	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	60	6	TCE	94a)	~100	3,6
		[Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60	6	CDCl ₃	95b)	~100	5,3
Ba	B2 Me O, B-	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	60	4	TCE	93	~100	2,5
D2	Me O Me	[Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60	2	CDCl ₃	96b)	~100	2,1
D.	Dh-D	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	60	3	C ₆ D ₆	78	~100	5,4
r]	rn2r-	[Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60	8	CDCl ₃	85b)	~100	4,1
S ₁	PhS-	[Ru(acac) ₃] ^{c)}	120	20	-	40	90q)	2,0
Sa	MexCS-	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	140	6	TCE	80	~100	>20
52	Mc3C5-	[Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60	8	CDCl ₃	88p)	~100	>20
Sa	PhaCS-	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	60	8	TCE	70	~100	>25
53	1 11305-	[Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]	60	8	TCE	91b)	~100	>25
S	Mersis-	[RuHCl(CO)(PPh3)3]	140	6	TCE	85	~100	>20
54	14103010-	[Ru(CO)3(PPh3)2]	60	8	CDCl ₃	90b)	~100	>15

a) - wszystkie ugrupowania allilowe ulegają izomeryzacji do 1-propenylowych;

b) - przedłużenie czasu reakcji nie wpływa zasadniczo na stopień przemiany i wydajność produktu migracji wiązania podwójnego;

 c) - 0,1M [Ru(acac)₃]; [Ru(acac)₃] ulega stopniowej przemianie do nieaktywnego katalitycznie kompleksu - [Ru(acac)₂(PhSAllil)₂] [208];

d) - częściowa polimeryzacja substratu lub/i produktu.

Tablica 3.4a

3.4. Izomeryzacja układów allilowych, zawierających dodatkowe podstawniki w allilowym fragmencie cząsteczki

W niniejszym rozdziale omówiłem reaktywność w reakcjach migracji wiązania podwójnego układów allilowych zawierających dodatkowe podstawniki w allilowym fragmencie cząsteczki (schemat 3.4a).

Schemat 3.4a

gdzie $R^1 - R^4 = H$, Me, Ph, OR, ... [Ru] - kompleks rutenu

Wszystkie badane związki podzieliłem na klasy, w zależności od ilości i położenia dodatkowych podstawników w allilowym fragmencie cząsteczki. Rezultaty przeprowadzonych badań zamieściłem w tabelach 3.4a - 3.4h. Analizując dane zawarte w tych tablicach można zauważyć, że:

- a) badane kompleksy rutenu katalizują izomeryzację układów allilowych zawierających od jednego do trzech dodatkowych podstawników w allilowym fragmencie cząsteczki; układów zawierających maksymalną liczbę podstawników nie badano;
- b) wprowadzanie kolejnych podstawników do allilowego fragmentu cząsteczki powoduje drastyczne zmniejszenie szybkości migracji wiązania podwójnego w stosunku do układu niepodstawionego; efekt ten jest szczególnie widoczny dla dwóch i większej liczby podstawników; układy jednopodstawione (szczególnie typu Q-CH₂CH=CHR i Q-CH(R)CH=CH₂) izomeryzują względnie łatwo; efekt podstawnika zależy od jego położenia w układzie allilowym;
- c) wobec względnie dużej reaktywności układów typu Q-CH₂CH=CHR i Q-CH(R)CH=CH₂ ich izomeryzacja może być metodą syntezy układów winylowych typu Q-CH=CHCH₂R i Q-C(R)=CHCH₃, a więc np. cyklicznych dienów sprzężonych, różnych układów heterocyklicznych zawierających wiązanie podwójne w pozycji winylowej względem tlenu lub siarki, pochodnych etylidenowych 1,3-dioksolanu i 1,3-dioksanu, ketonów;
- możliwości wykorzystania kompleksów rutenu, do izomeryzacji układów allilowych zawierających dwa, a zwłaszcza cztery podstawniki są ograniczone; produktami tych reakcji są często dwu- lub więcej składnikowe mieszaniny równowagowe; reakcjom tym towarzyszą także często reakcje uboczne.

Bardziej szczegółowa analiza wpływu podstawników na reakcje pomiędzy układem allilowym a kompleksami rutenu znajduje się w rozdziale 3.8.3.

Izomeryzacja układow allilowych typu Q-CH2CH=CHR (2M) wobec kompleksów

rutenu (0,02M)					
	Typ układu: 🔇	~	R		
Substrat	Katalizator (rozpuszczalnik)	t [°C] τ [h]	8 [%]	Produkt	y [%] Z/E
Me	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] (TCE) [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] (TCE)	80 6 80	18a) 16a)	Me Me	~100 ^b) 2,5 ~100 ^b)
	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] (TCE) [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] (TCE)	40 6 40 6	100 100	Me	1,3 100 2,1 100 1.6
C2H5 Me	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] (TCE) [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] (TCE)	100 6 100 6	23c) 20c)	C2H5 Me	~100 ^b) 2,3 ~100 ^b) 1,5
	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] (TCE) [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] (CH ₂ Cl ₂)	40 6 40 6	100 100	\bigcirc	~100 ~100
ß	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] (TCE) [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] (CH ₂ Cl ₂)	40 6 40 6	99 99		100 d) 100 d)
	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] (TCE) [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] (TCE)	60 8 60 8	70 75		>95 >95
N-Ph O	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] (TCE) [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] (TCE)	80 4 80 4	65 76	CT (N-Ph	>95 >95
Me ₃ SiO OSiMe ₃	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] (TCE) [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] (CDCl ₃) [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] (-) ^f)	80 6 80 6 140 4	85 80 78	Me ₃ SiO-OSiMe ₃	80e) 1,2 91e) 1,6 75e) 2,4 85e)
N=C	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] (-) [RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃] (-) [Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂] (-)	140 4 160 4 160 4	03 65g) 76g)	N≡C M ^{™™} Me	91h) 2,2 90h) 3,2

92

Tablica 3.4a c.d.

Izomeryzacja układow allilowych typu Q-CH₂CH=CHR i Q-CH₂C(R)=CH₂ (2M) wobec kompleksów rutenu (0,02M)

Substrat	Katalizator	t [ºC]	8	Produkt	v [%
Subbau	(rozpuszczalnik)	τ[h]	[%]	Troduct	Z/E
$\sim 0 = 0 \sim$	[RuHCl(CO)(PPh2)2]	100	~100		~10
	(TCE)	6	100		10
	$[Ru(CO)_3(PPh_3)_2]$	80	~100		~10
	(CDCl ₃)	4			
0-	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	60	100	0-7	~10
	(TCE)	5			
	$[Ru(CO)_3(PPh_3)_2]$	60	100		~10
~~	(CDCl ₃)	3			
	[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	60	>97		~90
$\langle \rangle$	(TCE)	5	0.5		
.0.	$[Ku(CO)_3(PPh_3)_2]$	60	85	`O´	~90
		3	2.05		
	(TCE)	60	>95		>9
i)	[Ru(CO)a(PPha)a]	60	>05	k)	
the surely party large	(TCE)	4	- 15	and the second second	
~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	[RuHCl(CO)(PPha)a]	60	>95		>0
	(TCE)	4	- 15	~~~~	d)
1)	[Ru(CO) ₃ (PPh ₃ ) ₂ ]	60	>95	m)	>9
	(CCl ₄ )	4			d)
	[RuHCl(CO)(PPh ₃ ) ₃ ]	160	28n)		~95
	(-)	4		CN	
0	[RuHCl(CO)(PPh ₃ ) ₃ ]	60	17s)	0	>95
Me	(TCE)	10		Me	
Vie Anno Inc	$[Ru(CO)_3(PPh_3)_2]$	60	20s)	Mc	>95
r)	(TCE)	6	11.7 Un		
	[RuHCl(CO)(PPha)a]	120	63		~10
	(TCE)	3	05		
S	[Ru(CO) ₃ (PPh ₃ ) ₂ ]	60	40	S	~10
0 0	(TCE)	8	100	0 0	
~ 4	[RuHCl(CO)(PPha)a]	120	34	14	>95
Me	(TCE)	4		Me	
Ma	[Ru(CO) ₃ (PPh ₃ ) ₂ ]	120	43	INIC	>95
IVIC	(TCE)	4		Me	

Izomeryzacja układow allilowych typu Q-CH₂CH=CHR i Q-CH₂C(R)=CH₂ (2M) wobec kompleksów rutenu (0,02M)

Tablica 3.4a c.d.

	Typ układu: Q	R oraz	0	R	
Substrat	Katalizator (rozpuszczalnik)	t [ºC] τ [h]	з [%]	Produkt	y [%] Z/E
Me Me Me Me	[RuHCl(CO)(PPh ₃ ) ₃ ] (TCE) [Ru(CO) ₃ (PPh ₃ ) ₂ ] (TCE)	180 4 180 4	53 46	Me Me Me Me Me	>95b) >95b)

 a) - stopień przemiany 2-heksenu w kierunku 3-heksenu; mieszanina poreakcyjna zawiera (E)- i (Z)-2- i 3-hekseny (GC-MS);

- b) sumaryczna wydajność wszystkich, izomerycznych produktów, oddestylowanych znad katalizatora;
- c) stopień przemiany 4-oktenu w kierunku 3-oktenu; mieszanina poreakcyjna zawiera wszystkie izomeryczne okteny;
- d) mieszanina izomerów konfiguracyjnych;

e) - powstają polimery;

- f) (-) oznacza reakcję bez rozpuszczalnika; substrat/[Ru] = 100;
- g) stopień przemiany 3-pentenonitrylu w kierunku 2-pentenonitrylu;
- h) sumaryczna wydajność nitryli oddestylowanych znad katalizatora; powstawał również
   1- pentenonitryl (~1%, GC-MS) i nieco polimerów;
- i) wydajność produktu oddestylowanego znad katalizatora;
- j) fragment struktury glicerydu kwasu linolowego, zawartego w oleju rzepakowym, lnianym, sojowym lub słonecznikowym;
- k) fragment struktury glicerydu kwasu linolowego po izomeryzacji;

1) - fragment struktury glicerydu kwasu linolenowego zawartego w oleju rzepakowym lub lnianym;

- m)- fragment struktury glicerydu kwasu linolenowego po izomeryzacji;
- n) stopień konwersji w kierunku produktu podanego w tabeli; sumaryczny stopień konwersji wynosił 66%, ale tworzyły się wszystkie możliwe, izomeryczne cyjanki; ponadto rzeczywistym substratem tej reakcji był 2-(1-cykloheksenylo)etanonitryl; substrat podany w tabeli jest jednym z produktów jego izomeryzacji, z którego powstał produkt podany w tabeli;
- p) sumaryczna wydajność nitryli oddestylowanych znad katalizatora;
- r) rzeczywistym substratem był 5-heksen-2-on (C₁₄, tab. 3.3.1); substrat podany w tabeli (4-heksen-2-on) jest głównym produktem izomeryzacji C₁₄, który następnie izomeryzuje dalej do produktu podanego w tabeli;
- s) stopień przemiany w kierunku produktu podanego w tabeli;
- t) sumaryczna wydajność 3- i 4-heksen-5-onów oddestylowanych znad katalizatora.

Izomeryzacja układow allilowych typu Q-CH(R)CH=CH2 (2M) wobec kompleksów rutenu (0,02M)

Tablica 3.4b

Izomeryzacja układow allilowych typu Q-CH(R)CH=CH₂ (2M) wobec kompleksów rutenu (0,02M)

96

	Typ układu:	R	1	in the second	
Substrat	Katalizator (rozpuszczalnik)	t [ºC] τ [h]	Е [%]	Produkt	y [%] Z/E
	[RuHCl(CO)(PPh ₃ ) ₃ ] (C ₆ D ₆ ) [Ru(CO) ₃ (PPh ₃ ) ₂ ] (-)	120 2 80 2	>98 >99	CH ₃	>98 >98
Me	[RuHCl(CO)(PPh ₃ ) ₃ ] (C ₆ D ₆ ) [Ru(CO) ₃ (PPh ₃ ) ₂ ] (-)	120 2 80 2	>98 >98	Me CH ₁	>98a) >98a)
	[RuHCl(CO)(PPh ₃ ) ₃ ] (C ₆ D ₆ ) [Ru(CO) ₃ (PPh ₃ ) ₂ ] (-)	120 2 80 2	>98 >98	Me CH ₃ Me	>98 >98
Me O Me	$ \begin{array}{c} [RuHCl(CO)(PPh_3)_3] \\ (C_6D_6) \\ [Ru(CO)_3(PPh_3)_2] \\ (C_6D_6) \end{array} $	120 2 120 2	>98 >98	Me CH ₃	>98b) >98b)
	[Ru(CO) ₃ (PPh ₃ ) ₂ ] (C ₆ D ₆ )	120 2	>98	Me CHMe ₂ CHMe ₂ CH ₃ CH ₃	>98c)
	[Ru(CO)3(PPh3)2] (-)	80 2	~100	Me Me Me	~100

a) - powstaje mieszanina izomerów;

- b) wskutek otwarcia pierścienia w produkcie migracji wiązania powstają ostatecznie (Z)- i (E)-MeCH=CHOCH₂CMe₂CHO z wydajnością praktycznie ilościową [268]; w niższych temperaturach powstaje mieszanina produktu migracji wiązania podwójnego (1-etylideno-5,5-dimetylo-1,3-dioksanu) i aldehydu - produktu następczego otwarcia pierścienia; reakcje otwarcia pierścienia w produktach izomeryzacji niektórych pochodnych 2-winylodioksanów omówiłem w rozdziale 3.7;
- c) wskutek otwarcia pierścienia w produkcie migracji wiązania powstają ostatecznie (Z)- i (E)-MeCH=CHOCH(CHMe₂)CMe₂CHO z wydajnością praktycznie ilościową [268];

	Typ układu:	R	1		-
Substrat	Katalizator (rozpuszczalnik)	t [ºC] τ [h]	е [%]	Produkt	y [%] Z/E
	[Ru(CO) ₃ (PPh ₃ ) ₂ ] (-)	80 2	~100		~100 ^a
$i = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} $	[Ru(CO) ₃ (PPh ₃ ) ₂ ] (-)	80 2	~100	CH ₃	~100
Me	[Ru(CO) ₃ (PPh ₃ ) ₂ ] (-)	80 2	~100	Me O O	~100 a)
Me of Me	[Ru(CO) ₃ (PPh ₃ ) ₂ ] (C ₆ H ₆ )	120 2	>98	Me O CH ₃	>98 a)
Ph-Co-	[Ru(CO)3(PPh3)2] (TCE)	120 2	>98	Ph_O_CH3	>98 a)
	[RuHCl(CO)(PPh ₃ ) ₃ ] (TCE) [Ru(CO) ₃ (PPh ₃ ) ₂ ] (TCE)	80 2 80 2	>97 >97	CH3	>98 a) >98 a)
CH ₂	[RuHCl(CO)(PPh ₃ ) ₃ ] (TCE) Ru(CO) ₃ (PPh ₃ ) ₂ (TCE)	60 6 60 6	83 86	CH2 Me	~100 2,1 ~100 0,8
OH Me ₃ Si	[RuHCl(CO)(PPh ₃ ) ₃ ] (TCE) [Ru(CO) ₃ (PPh ₃ ) ₂ ] (TCE)	60 12 60 3	85 95	Me ₃ Si Me	~90 >97

a) - powstaje mieszanina izomerów konfiguracyjnych.

Tablica 3.4b c.d.

#### in distanti dalla

Izomeryzacja układow allilowych typu Q-CH(R)CH=CH2 (2M) wobec kompleksów rutenu (0,02M)

Tablica 3.4b c.d.

	Typ układu:	Q R	1		
Substrat	Katalizator (rozpuszczalnik)	t [ºC] τ [h]	е [%]	Produkt	y [%] Z/E
	[RuHCl(CO)(PPh ₃ ) ₃ ] (TCE) [Ru(CO) ₃ (PPh ₃ ) ₂ ] (TCE)	40 6 40 6	100 100	Me	100 2,1 100 1,6
Me	[RuHCl(CO)(PPh ₃ ) ₃ ] (-) [Ru(CO) ₃ (PPh ₃ ) ₂ ] (-)	140 4 140 4	28 35	Me O CN Me	>95 >10 >97 >10
101-12 ⁻¹	[RuCl ₂ (PPh ₃ ) ₃ ] (TCE)	140 8	78	Mar A Part	90a) >25
Me	[RuHCl(CO)(PPh ₃ ) ₃ ] (-) [Ru(CO) ₃ (PPh ₃ ) ₂	140 4 140	28 35	Me Me	>95 >95
Me	(-) [RuCl ₂ (PPh ₃ ) ₃ ] (TCE)	4 140 8	48	Me	90a)
HO	[RuHCl(CO)(PPh ₃ ) ₃ ] (TCE) [Ru(CO) ₃ (PPh ₃ ) ₂ ] (CDCl ₃ )	80 4 60 3	90 80	HO	>95 2,1 >95 0,7
ОН	[RuHCl(CO)(PPh ₃ ) ₃ ] (TCE) [Ru(CO) ₃ (PPh ₃ ) ₂ ] (CCl ₄ )	80 8 80 8	60 90		~50 b,c ~70 b.c
OH	[Ru(CO) ₃ (PPh ₃ ) ₂ ] (TCE)	60 12	90	CH3 CH3	~75 c,d
Ph	[RuHCl(CO)(PPh ₃ ) ₃ ] (TCE) [Ru(CO) ₃ (PPh ₃ ) ₂ ] (TCE)	100 8 100 8	~100 ~100	Ph	>97
EtO	[RuHCl(CO)(PPh ₃ ) ₃ ] (TCE) [Ru(CO)2(PPh ₂ ) ₂ ]	60 2 60	100	EtO	~100
EtO	(C ₆ D ₆ )	2	100	EtO	-100

a) - wydajność produktu oddestylowanego znad katalizatora;

- b) w mieszaninie poreakcyjnej obecne są także produkty migracji jednego wiązania podwójnego oraz produkty dysproporcjonowania, tj. nienasycone ketony i alkohole (patrz rozdział 3.7);
- c) na podstawie ¹H NMR i GC MS;
- d) w mieszaninie poreakcyjnej były również obecne produkty dysproporcjonowania, tj. nienasycony keton i alkohol zawierający jedno podwójne wiązanie (patrz rozdział 3.7).

### Tablica 3.4d.

Izomeryzacja układow allilowych typu Q-CH( $\mathbb{R}^1$ )C( $\mathbb{R}^2$ )=CH₂ (2M) wobec kompleksów rutenu (0,02M)

	E.	Typ układu:	Q			
Sul	bstrat	Katalizator (rozpuszczalnik)	R ² t [°C] τ [h]	б [%]	Produkt	y [%] Z/E
Me	Me	[Ru(acac) ₃ ] (C ₆ D ₆ ) [Ru(CO) ₃ (PPh ₃ ) ₂ ] (C ₆ D ₆ )	120 25 120 6	40 41	Me Me Me	90a) 90a)
Ph	Me	[RuHCl(CO)(PPh ₃ ) ₃ ] (TCE) [Ru(CO) ₃ (PPh ₃ ) ₂ ] (TCE)	140 4 140 4	77 86	Ph Me Me	>97 >97
Ph	OH Me	[RuHCl(CO)(PPh ₃ ) ₃ ] (TCE) [Ru(CO) ₃ (PPh ₃ ) ₂ ] (TCE)	120 6 120 6	>90 >95	Ph Me Me	70a) 85a)

a) - sumaryczna wydajność produktów (i nieprzereagowanego substratu) oddestylowanych znad katalizatora.

() encourses elements to an equiple trans advant points a stable in pointers of a sector. Provident the sector is an experimental interpletation and to propriotecopy with an encourse of the sector is interpreted with the sector of the sector of the encourse is a sector of the formation of the sector of the encourse is a sector of the formation. Tablica 3.4e.

Izomeryzacja układow allilowych typu Q-CH( $\mathbb{R}^1$ )CH=CH( $\mathbb{R}^2$ ) (2M) wobec kompleksów rutenu (0,02M)

			-		
		RI			
	Typ układu: Q	~	R2		
Substrat	katalizator	t [ºC]	З	Produkt	y [%]
	(rozpuszczalnik)	τ[h]	[%]		Z/E
MeO				MeO	
X > Ph	$[Ru(CO)_3(PPh_3)_2]$	120	~80	X > Ph	>95
Me O	(C6R6)	2		Me 0	( a)
CH2	[RuHCl(CO)(PPh ₃ ) ₃ ]	60	~100	CH ₂	>95
	(CH ₂ Cl ₂ )	4			1.00
НО СН2	$[Ru(CO)_3(PPh_3)_2]$	60	~100	0 CH	>95
b)	(CH ₂ Cl ₂ )	4	1 L	c)	
OH	[RuHCl(CO)(PPh ₃ ) ₃ ]	100	>95	0	>97
Contract I Tanking	(TCE)	8			d)
Ph	$[Ru(CO)_3(PPh_3)_2]$	100	>97	Ph Ma	>97
	(TCE)	8			d)
A Me	[RuHCl(CO)(PPh ₃ ) ₃ ]	80	12	Me Me	92
	(TCE)	8	e)	~~~	f)
100	$[Ru(CO)_3(PPh_3)_2]$	80	18	and the second	90
$\checkmark$	(TCE)	8	e)	$\sim$	f)
Me Me	[RuHCl(CO)(PPh ₃ ) ₃ ]	120	28	Me Me	80
	(TCE)	8			f,g)
	$[Ru(CO)_3(PPh_3)_2]$	120	33	N.	75
IVIE	(TCE)	8		INIC	f,h)

- a) głównym produktem reakcji był PhCH₂CH=CHOCH₂CMe₂CHO, powstały w wyniku przegrupowania (polegającego na otwarciu pierścienia i migracji wodoru) produktu podanego w tabeli; patrz rozdział 3.7; wydajność podana w tabeli jest sumaryczną wydajnością produktu migracji i aldehydu - produktu otwarcia pirerścienia;
- b) fragment struktury glicerydu kwasu (9Z)-12-hydroksy-9-oktadecenowego zawartego w oleju rycynowym;
- c) fragment struktury glicerydu kwasu (9Z)-12-hydroksy-9-oktadecenowego po izomeryzacji;
- d) rzeczywistym substratem był 1-fenylo-3-buten-1-ol; substrat podany w tabeli był produktem pośrednim tworzącym się na drodze izomeryzacji tego homoallilowego alkoholu do produktu (1-fenylo-1-butanonu) podanego w tabeli;
- e) rzeczywistym substratem był allilocykloheksan; substrat podany w tabeli jest produktem pośrednim, tworzącym się podczas izomeryzacji allilocykloheksanu do propylidenocykloheksanu;
- f) sumaryczna wydajność wszystkich izomerycznych alkenów oddestylowanych znad katalizatora;
- g) powstaje także 35% 4-metylo-1-pentenu;
- h) powstaje także 25% 4-metylo-1-pentenu,

Izomeryzacja układow allilowych typu Q-CH₂C( $\mathbb{R}^1$ )=CH( $\mathbb{R}^2$ ) (2M) wobec kompleksów rutenu (0,02M)

	Q- Typ układu:	RI	R2		
Substrat	Katalizator (rozpuszczalnik)	t [ºC] τ [h]	E [%]	Produkt	y [%] Z/E
Me Me Me	[RuHCl(CO)(PPh ₃ ) ₃ ] (TCE) [Ru(CO) ₃ (PPh ₃ ) ₂ ] (TCE)	180 6 180 6	85 a) 85 a)	Me	~70 b) ~30 b)
CN	[RuHCl(CO)(PPh ₃ ) ₃ ] (-)	160 4	14 c)	CN	95 d)
Me Me Me	[RuHCl(CO)(PPh ₃ ) ₃ ] (-) [Ru(CO) ₃ (PPh ₃ ) ₂ ] (-) [RuCl ₂ (PPh ₃ ) ₃ ] (-)	180 8 180 8 180 8	>90 >95 >95	Me Me Me	~80 e) ~90 e) ~80 e)

a) - rzeczywistym substratem był 1,2,4-triwinylocykloheksan; substrat podany w tabeli jest jednym z możliwych produktów przejściowych powstających na drodze izomeryzacji triwinylocykloheksanu do trietylobenzenu;

b) - z analizy widm GC-MS i ¹H NMR mieszaniny poreakcyjnej wynika, że poza trietylobenzenem zawierała ona jeszcze kilkanaście izomerycznych związków; były to zapewne różne winylowe i etylidenowe pochodne cykloheksanu oraz cykloheksenu i cykloheksadienu;

c) - stopień konwersji w kierunku produktu podanego w tabeli; sumaryczny stopień konwersji wynosił 66% ale tworzyły się wszystkie możliwe, izomeryczne cyjanki;

d) - sumaryczna wydajność wszystkich izomerycznych cyjanków oddestylowanych znad katalizatora;

e) - powstają także polimery.

Tablica 3.4g.

Izomeryzacja układow allilowych typu Q-CH₂CH=CR¹R² (2M) wobec kompleksów rutenu (0,02M)

	Typ układu: Q-	RI	-R ²		
Substrat	Katalizator (rozpuszczalnik)	t [°C] τ [h]	е [%]	Produkt	y [%] Z/E
CN	[RuHCl(CO)(PPh ₃ ) ₃ ] (-)	160 4	28 a)	C) CN	>95 b)
Meo	[RuHCl(CO)(PPh ₃ ) ₃ ] (TCE) [RuCl ₂ (PPh ₃ ) ₃ ] (TCE)	160 4 160	40 50	MeQ N	~90 c) ~80
MeO N N	[RuCl ₂ (1,5-COD)] _x TCE	160 4	35	allo	c) ~80 c)
(EtO) ₃ SiO Me	[RuHCl(CO)(PPh ₃ ) ₃ ] (TCE) [Ru(CO) ₃ (PPh ₃ ) ₂ ] (TCE)	150 6 150 6	85 93	(EtO) ₃ SiO	~95c) 1,2 90c) 0,8
Me Me	[RuHCl(CO)(PPh ₃ ) ₃ ] (-) [Ru(CO) ₃ (PPh ₃ ) ₂ ] (-)	180 4 180 4	15 d) 17 d)	Me Me	80 e) 85 e)
Me OCPh ₃	[RuHCl(CO)(PPh ₃ ) ₃ ] (-) [Ru(CO) ₃ (PPh ₃ ) ₂ ] (-) [RuCl ₂ (PPh ₃ ) ₃ ] (-)	180 2 180 2 180 2	80 60 80	Me OCPh ₃ Me	~60f) ~80f) ~60f)
PhCH ₂ O Me Me	[RuHCl(CO)(PPh ₃ ) ₃ ] (-) [Ru(acac) ₃ ]	180 2 160 12	~90 95	PhCH20	~80f) 90f)

 a) - stopień konwersji w kierunku produktu podanego w tabeli; sumaryczny stopień konwersji wynosił 66% ale tworzyły się wszystkie możliwe, izomeryczne cyjanki (GC - MS i ¹H NMR);

b) - sumaryczna wydajność wszystkich izomerycznych cyjanków oddestylowanych znad katalizatora;

c) - prawdopodobnie dochodzi do częściowej polimeryzacji produktu;

 d) - stopień przemiany w kierunku produktu podanego w tabeli; powstaje głównie keton sprzężony, a sumaryczny stopień przemiany wynosił ~ 75% (GC - MS i ¹H NMR); e) - sumaryczna wydajność ketonów oddestylowanych znad katalizatora;

f) - częściowa polimeryzacja, prawdopodobnie powstają także etery 3,7-dimetylo-1,3-oktadienolu.

Tablica 3.4h.

Izomeryzacja układow allilowych typu Q-CH( $\mathbb{R}^1$ )C( $\mathbb{R}^2$ )=CH $\mathbb{R}^3$ , Q-CH( $\mathbb{R}^1$ )CH=C $\mathbb{R}^2\mathbb{R}^3$ oraz Q-CH₂C( $\mathbb{R}^1$ )=C $\mathbb{R}^2\mathbb{R}^3$  (2M) wobec kompleksów rutenu (0,02M)



a) - stopień konwersji w kierunku produktu podanego w tabeli;

- b) sumaryczna wydajność alkenów oddestylowanych znad katalizatora; powstaje mieszanina izomerycznych oktenów;
- c) struktury w tabeli (substratu i produktu) to fragmenty struktury cholesterolu, przed i po izomeryzacji; w reakcji powstają także nienasycony keton i sprzężony dien - patrz rozdział 3.7;
- d) sumaryczna wydajność alkenów oddestylowanych znad katalizatora; powstaje mieszanina izomerycznych heksenów,

## 3.5. Indukcja asymetryczna i stereoróżnicowanie kinetyczne w reakcjach izomeryzacji

Badania nad stereoróżnicowaniem kinetycznym oraz indukcją asymetryczną w reakcjach migracji wiązania podwójnego katalizowanych przez kompleksy rutenu z chiralnymi fosfinami traktowałem jedynie jako rozpoznawcze.

Do badania stereoróżnicowania kinetycznego wybrałem - jako modelowe - reakcje izomeryzacji racemicznych: 4-winylo-1-cykloheksenu (a) i 2-cyjano-3-butenianu metylu (b).



Z kolei indukcję asymetryczną badałem na modelowej reakcji izomeryzacji prochiralnego eteru nerylowo-tritylowego ( (Z)-(3,7-dimetylo-2,6-oktadienylowo)-tritylowego):



Katalizatorami tych reakcji były kompleksy rutenu z chiralnymi fosfinami, otrzymywane *in situ* z RuCl₃*3H₂O lub [RuCl₂(1,5-COD)]_x, odpowiedniej fosfiny i NaBH₄, w rozpuszczalniku lub bez.

W reakcji a) maksymalne stereoróżnicowanie (~8%) osiągnięto wówczas, gdy katalizatorem był kompleks. rutenu, otrzymany z [RuCl₂(1,5-COD)]_X, (+)-DIOP i NaBH4 w roztworze 2-metoksyetanolu. Stopień konwersji wynosił 30% (tworzyły się prawie wyłącznie (2) i (3)), a niezmieniona część substratu miała konfigurację przeciwną niż fosfina. Reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej, stopniowo ooddestylowując jej lotne składniki, tj. niezmieniony substrat, produkt izomeryzacji i rozpuszczalnik. Podobne wyniki uzyskano gdy katalizatorem był kompleks otrzymany z [RuCl₃*3H₂O] i (-)-DPPB lub (+)-NORFOS. Warunki reakcji były jak poprzednio, stopień konwersji substratu wynosił odpowiednio 25 i 60%.

W reakcji b) stereoróżnicowanie wyniosło ~8%, gdy katalizatorem był kompleks rutenu otrzymany z [RuCl₂(1,5-COD)]_X, (+)-DIOP, NaBH₄ w roztworze 2-metoksyetanolu; reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia (produkt oddestylowywano z mieszaniny reakcyjnej), a stopień konwersji substratu wynosił 30%. Z kolei stereoróżnicowanie wyniosło ~10÷12%, gdy katalizatorem był kompleks rutenu otrzymany z [RuCl₃*3H₂O] i (+)-DIOP lub (-)-DPPB; reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia (produkt oddestylowywano z mieszaniny reakcyjnej), a stopień konwersji substratu wynosił odpowiednio 10 i 25%. Również tam konfiguracja niezmienionej części substratu była przeciwna do konfiguracji fosfin.

W reakcji izomeryzacji eteru nerylowo-tritylowego indukcja asymetryczna wyniosła 6÷8%, gdy katalizatorem był kompleks rutenu otrzymany z [RuCl₃*3H₂O] i (+)-NORFOS lub (-)-DPPB; reakcję prowadzono w temperaturze 180°C przez 2h; stopień konwersji substratu wynosił 80÷90%. Indukcja dotyczy aldehydu (konfiguracja przeciwna niż fosfin) powstałego po hydrolizie produktu migracji wiązania podwójnego. Wydajność aldehydu - 3,7-dimetylo-6-oktenalu (cytralu) wynosiła około 40÷45%.

W reakcjach z udziałem kompleksów rutenu otrzymanych z  $[RuCl_2(1,5-COD)]_X$  lub  $[RuCl_3*3H_2O]$  i (+)-BINAP nie uzyskano ani indukcji, ani też stereoróżnicowania. Prawdopodobnie ligand fosfinowy utleniał się w warunkach reakcji i tracił tym samym właściwości koordynujące, a reakcja izomeryzacji była katalizowana przez bliżej nieokreślone, achiralne kompleksy rutenu, tworzące się w środowisku reakcji z prekursorów bez udziału fosfiny.

Chiralne związki otrzymałem również w wyniku ogrzewania (w 180°C, przez 2h) racemicznych: 3,5,5-trimetylo-2-cykloheksen-1-olu i 1-fenylo-2-propen-1-olu z kompleksami rutenu otrzymanymi *in situ* z [RuCl3*3H₂O] i (+)-DIOP lub (-)-DPPB. Jednakże ze względu na wielokierunkowy przebieg tych reakcji (powstawały produkty dysproporcjonowania) analiza tych wyników była bardzo trudna. Chiralne produkty mogły bowiem powstać w reakcjach hydrogenacji C=C i C=O oraz dehydrogenacji ugrupowania CH-OH (migracji H₂), a nie izomeryzacji (migracji wiązania podwójnego).

Otrzymane wyniki uważam za dość obiecujące, ale uzyskanie zarówno stereoróżnicowania, jak i indukcji atrakcyjnych z punktu widzenia współczesnej syntezy organicznej, wymaga dalszych badań. Konieczne będzie znalezienie kompleksów rutenu bardziej aktywnych w reakcjach izomeryzacji układów allilowych, zawierających dodatkowe podstawniki w allilowym fragmencie cząsteczki.

3.6. Układy allilowe, które ulegały głównie innym przemianom niż izomeryzacja, lub pozostawały niezmienione

W niniejszym rozdziale wymieniłem te spośród badanych układów allilowych, które ulegały głównie innym przemianom niż izomeryzacja lub pozostawały niezmienione. Brak produktów izomeryzacji oznaczał w praktyce niewykrywalność tychże za pomocą metody ¹H NMR lub GC-MS. Oznacza to, że w niektórych przypadkach produkty migracji wiązania podwójnego mogły się tworzyć, ale ich wydajność była niższa niż 1-2%. Ponadto określenie "nie ulegały izomeryzacji" nie oznacza, iż nie zachodziły żadne przemiany substratu allilowego lub tworzącego się w niewielkich ilościach produktu migracji. Jednakże w tych przypadkach zmiana warunków reakcji - np. podwyższenie temperatury - prowadziło jedynie do produktów rozkładu lub polimeryzacji, a nie wzrostu wydajności produktu izomeryzacji. W odniesieniu do tych układów, które w pewnym stopniu ulegały izomeryzacji, podałem rodzaj katalizatora, warunki reakcji, całkowity stopień konwersji substratu oraz wydajność (najwyższą z uzyskiwanych) i nazwę produktu migracji wiązania podwójnego. Jednocześnie dla tych układów, które nie ulegały izomeryzacji wcale, przytoczyłem wszystkie badane katalizatory oraz (w sposób ogólny) warunki reakcji.

Układy allilowe, które ulegały głównie innym przemianom niż izomeryzacja

 a) Układy nie zawierające dodatkowych podstawników w allilowym fragmencie cząsteczki, a więc układy typu Q-CH₂CH=CH₂

allilotrichlorosilan ( $Q = Cl_3Si$ -)

[Ru(CO)₃(PPh₃)₂], 60°C, 3h, TCE, ~10% trichloro(1-propenylo)silanu przy około 60% konwersji substratu;

alkohol allilowy (Q = HO-)

[RuCl₂(PEt₃)₃], 120°C, 4h, 35% propanalu przy 65% konwersji substratu;

allilodimetyloamina ( $Q = Me_2N_-$ )

[RuCl(H)(CO)(PPh₃)₃], 80°C, 2h; TCE, 12% dimetylo(1-propenylo)aminy przy konwersji substratu > 95%;

tetraallilocyna ( $Q = (CH_2CH=CH_2)_3Sn$ -)

[RuCl(H)(CO)(PPh₃)₃], 60°C, 3h, TCE, ~35% tetra(1-propenylo)cyny^{*}) przy konwersji substratu wynoszącej ~60%;

diallilodibromocyna (Q = (CH₂CH=CH₂)Br₂Sn-)

[RuCl(H)(CO)(PPh₃)₃], 60°C, 3h, TCE, ~30% dibromobis(1-propenylo)cyny^{*}) przy konwersji substratu przekraczającej 90%;

 *) Wydajność przeliczona na produkt maksymalnie zizomeryzowany (wszystkie grupy allilowe przekształcone w 1-propenylowe); tworzyły się zapewne także produkty częściowej izomeryzacji; b) Układy allilowe zawierające dodatkowe podstawniki w allilowym fragmencie cząsteczki

3-metylo-2-buten-1-ol (układ typu Q-CH₂CH=CR¹R²)

[RuCl₂(AsPh₃)₃], 140°C, 4h, 20% 3-metylobutanalu przy 80% konwersji substratu;

(Z)-3,7-dimetylo-2,6-oktadien-1-ol (układ typu Q-CH₂CH=CR¹R²)

[RuCl₂(PPh₃)₃], 180°C, 4h, bez rozpuszczalnika, ~20% 3,7-dimetylo-6-oktenalu przy ~90% konwersji substratu;

cholesterol (układ typu Q-CH(R¹)CH=CR²R³)

[RuCl₂(PPh₃)₃], 180°C, 4h, bez rozpuszczalnika, ~20% cholestan-3-onu przy konwersji substratu przekraczającej 90%;

1,1-dimetoksy-3,7-dimetylo-2,6-oktadien (E + Z) (układ typu Q-CH(R¹)CH=CR²R³)

[RuCl₂(PPh₃)₃], 180°C, 4h, bez rozpuszczalnika, ~30% 1,1-dimetoksy-3,7-dimetylo-1,6-oktadienu przy konwersji substratu przekraczającej 95%;

2,5-dihydro-2,5-dimetoksyfuran (cis + trans) (układ typu Q-CH(R¹)CH=CHR²)

[Ru(CO)₃(PPh₃)₂], 100°C, 2h; TCE, ~20% 2,3-dihydro-2,5-dimetoksyfuranu przy konwersji substratu ~80%;

3,5,5-trimetylo-2-cykloheksen-1-ol (układ typu Q-CH(R¹)CH=CR²R³)

[RuCl₂(PPh₃)₃], 180°C, 4h, bez rozpuszczalnika, ~20% 3,5,5-trimetylocykloheksanonu przy konwersji substratu przekraczającej 95%;

Układy allilowe, które nie ulegały izomeryzacji

 a) Układy nie zawierające dodatkowych podstawników w allilowym fragmencie cząsteczki, a więc układy typu Q-CH₂CH=CH₂

### halogenki allilowe (Q = Cl, Br, I)

[Ru(CO)₃(PPh₃)₂], [RuCl(H)(CO)(PPh₃)₃], [RuCl₂(PPh₃)₃], [Ru(acac)₃], [RuH₂(CO)(PPh₃)₃], [RuH₂(PPh₃)₄]; do 120°C, do 8h; TCE, benzen lub bez rozpuszczalnika; a także [RuH₂(PPh₃)₄] + HPF₆ (w 1,4-dioksanie, 4h, 100°C) i [RuCl₃*3H₂O] (w etanolu, 5h, 80°C);

4-bromo-1-buten (Q = BrCH₂-)

[Ru(CO)₃(PPh₃)₂], [RuCl(H)(CO)(PPh₃)₃]; do 120°C, do 8h; TCE, benzen lub bez rozpuszczalnika;

3-butenal (Q = CHO)

[Ru(CO)₃(PPh₃)₂], [RuCl(H)(CO)(PPh₃)₃], [RuCl₂(PPh₃)₃], [RuH₂(PPh₃)₄]; do 120°C, do 8h; benzen lub bez rozpuszczalnika;

1-fenylo-2-aza-1,4-pentadien (Q = PhCH=N-)

 $[Ru(CO)_3(PPh_3)_2]$ ,  $[RuCl(H)(CO)(PPh_3)_3]$ ,  $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ ,  $[RuCl_2(AsPh_3)_3]$ ,  $[RuH_2(PPh_3)_4]$ ; do 160°C, do 4h; TCE, ksylen lub bez rozpuszczalnika;

sulfid allilowo-etylowy (Q = EtS-)

[Ru(CO)₃(PPh₃)₂], [RuCl(H)(CO)(PPh₃)₃], [RuCl₂(PPh₃)₃], [RuCl₂(AsPh₃)₃], [RuH₂(CO)(PPh₃)₃], [RuH₂(PPh₃)₄]; do 140°C, do 4h; TCE lub bez rozpuszczalnika; .

sulfid diallilowy ( $Q = CH_2 = CHCH_2S$ -)

 $[Ru(CO)_3(PPh_3)_2]$ ,  $[RuCl(H)(CO)(PPh_3)_3]$ ,  $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ ,  $[RuCl_2(AsPh_3)_3]$ ,  $[RuH_2(PPh_3)_4]$ ; do 140°C, do 4h; TCE lub bez rozpuszczalnika; a także  $[RuCl_3*3H_2O]$  (w etanolu, 5h, 80°C);

108

selenid allilowo-fenylowy ( $Q = PhSe_{-}$ )

 $[Ru(CO)_3(PPh_3)_2], [RuCl(H)(CO)(PPh_3)_3], [RuCl_2(PPh_3)_3], [RuH_2(PPh_3)_4]; do 160^{\circ}C, do 4h; TCE lub bez rozpuszczalnika;$ 

sulfotlenek allilowo-fenylowy (Q = PhS(O)-)

[Ru(CO)₃(PPh₃)₂], [RuCl(H)(CO)(PPh₃)₃], [RuCl₂(AsPh₃)₃], [Ru(acac)₃], [RuH₂(PPh₃)₄]; do 160° C, do 4h; TCE lub bez rozpuszczalnika;

izocyjanian i izotiocyjanian allilu (Q = O=C=N-, S=C=N-)

[Ru(CO)₃(PPh₃)₂], [RuCl(H)(CO)(PPh₃)₃], [RuCl₂(PPh₃)₃], [RuH₂(PPh₃)₄]; do 140°C, do 4h; TCE lub bez rozpuszczalnika;

triallilofosfina ( $Q = (CH_2=CHCH_2)_2P_-$ )

[Ru(CO)₃(PPh₃)₂], [RuCl(H)(CO)(PPh₃)₃], [RuCl₂(PPh₃)₃], [RuH₂(PPh₃)₄]; do 140°C, do 4h; TCE lub bez rozpuszczalnika; a także [RuCl₃*3H₂O] (w etanolu, 5h, 80°C);

fosforyn triallilu (Q =  $(CH_2=CHCH_2O)_2PO-$ )

 $[Ru(CO)_3(PPh_3)_2]$ ,  $[RuCl(H)(CO)(PPh_3)_3]$ ,  $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ ,  $[RuH_2(PPh_3)_4]$ ; do 140°C, do 4h; TCE lub bez rozpuszczalnika;

1-alliloimidazol (Q = 1-imidazolil)

 $[Ru(CO)_3(PPh_3)_2], [RuCl(H)(CO)(PPh_3)_3], [RuCl_2(PPh_3)_3], [RuCl_2(SbPh_3)_3], [RuH_2(PPh_3)_4], [RuCl_2(1,5-COD)]_x; do 160°C, do 4h; TCE lub bez rozpuszczalnika;$ 

nadtlenek allilowo-kumylowy (Q = PhC(Me)₂O-O-)

[Ru(CO)₃(PPh₃)₂], [RuCl(H)(CO)(PPh₃)₃]; 60°C, 4h; TCE lub bez rozpuszczalnika;

b) Układy allilowe zawierające dodatkowe podstawniki w allilowym fragmencie cząsteczki

tri(2-metyloalliloamina) (układ typu Q-CH₂C(R)=CH₂)

[Ru(CO)₃(PPh₃)₂], [RuCl(H)(CO)(PPh₃)₃], [RuCl₂(PPh₃)₃], [RuH₂(PPh₃)₄]; do 160°C, do 4h; bez rozpuszczalnika;

(1-bromoallilo)benzen (układ typu Q-CH(R)CH=CH₂)

 $[Ru(CO)_3(PPh_3)_2]$ ,  $[RuCl(H)(CO)(PPh_3)_3]$ ,  $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ ,  $[RuCl_2(SbPh_3)_3]$ ,  $[RuH_2(PPh_3)_4]$ ,  $[RuCl_2(1,5-COD)]_x$ ; do 160°C, do 4h; bez rozpuszczalnika;

3,4-dichloro-1-propen (układ typu Q-CH(R)CH=CH₂)

 $[Ru(CO)_3(PPh_3)_2]$ ,  $[RuCl(H)(CO)(PPh_3)_3]$ ,  $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ ,  $[Ru(acac)_3]$ ,  $[RuH_2(CO)(PPh_3)_3]$ ,  $[RuH_2(PPh_3)_4]$ ; do 140°C, do 8h; TCE, benzen lub bez rozpuszczalnika;

1-(2-chloroallilo)ftaloimid (układ typu Q-CH₂C(R)=CH₂)

 $[Ru(CO)_3(PPh_3)_2]$ ,  $[RuCl(H)(CO)(PPh_3)_3]$ ,  $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ ,  $[RuCl_2(SbPh_3)_3]$ ,  $[RuH_2(PPh_3)_4]$ ,  $[RuCl_2(1,5-COD)]_x$ ; do 160°C, do 4h; TCE lub 1-butanol;

3.7. Reakcje uboczne towarzyszące migracji wiązania podwójnego

Jak wiadomo, reakcjom migracji wiązania podwójnego, katalizowanym przez kompleksy metali przejściowych, towarzyszą niekiedy inne reakcje - równoległe i następcze. Także i ja obserwowałem w przypadku niektórych układów allilowych szereg innych reakcji, towarzyszących migracji wiązania podwójnego. Niekiedy nie zachodziła w ogóle migracja wiązania podwójnego, a jedynie inne przemiany układu allilowego. Obserwowałem też czasami następcze przemiany produktu izomeryzacji. W niniejszym rozdziale omówiłem, na wybranych przykładach, te reakcje uboczne, których produkty udało mi się zidentyfikować. Chcę jednak wyraźnie zaznaczyć, iż w swoich badaniach nie zajmowałem się szczegółowo reakcjami "ubocznymi". Jednakże tam gdzie to było szczególnie istotne, starałem się je poznać. Ponadto - jak to już zaznaczyłem w części literaturowej - termin "reakcje uboczne" traktowałem dość umownie i szeroko, określając tym mianem wszystkie inne przemiany układów allilowych, inne niż izomeryzacja, i to nawet wówczas, gdy były to reakcje dominujące.

Reakcje uboczne towarzyszące izomeryzacji alkoholi allilowych

W trakcie ogrzewania alkoholi allilowych z kompleksami rutenu obserwowałem powstawanie produktów dehydratacji, polimeryzacji oraz dehydrogenacji ugrupowania CH-OH do C=O i hydrogenacji wiązania C=C. A więc np. w reakcji cholesterolu z kompleksami rutenu ([RuCl₂L₃], [RuH₂L₄], [RuHCl(CO)L₃],  $L = PPh_3$ ), w temperaturze 180°C (2h, bez rozpuszczalnika) obserwowałem powstawanie - oprócz spodziewanego produktu migracji wiązania (2) - także nienasyconego ketonu (3) i dienu (4). Przebieg reakcji cholesterolu z ww. kompleksami rutenu przedstawiłem w sposób ogólny na schemacie 3.7a.



Nie jest przy tym wykluczone, że keton (2) powstał w wyniku dehydrogenacji substratu (następowało przekształcenie ugrupowania CH-OH w C=O), a następnie uwodornienia powstałego nienasyconego ketonu (3), a nie w reakcji migracji atomu wodoru i wiązania podwójnego. Tego typu reakcje przeniesienia H₂, katalizowane przez [RuCl₂(PPh₃)₃] i inne kompleksy rutenu, są

dobrze znane [90]. Z kolei obecność w produktach reakcji sprzężonego ketonu (3) i dienu (4), jest raczej rezultatem odpowiednio - dehydrogenacji i dehydratacji substratu. Także w reakcjach izomeryzacji alkoholu allilowego oraz 3,3-dimetyloallilowego powstawały podobne produkty jak w przypadku cholesterolu i to mimo stosowania różnych kompleksów rutenu jako prekursorów katalizatorów. Obserwowałem mianowicie powstawanie aldehydów (nasyconego i nienasyconego) oraz nienasyconego alkoholu. Reakcje te omówiłem szczegółowo w rozdziale 3.8.4. Podobnie jak cholesterol zachowywał się również 3,5,5-trimetylo-2-cykloheksen-1-ol. Ogrzewanie go w 180°C przez 2h z 1% mol. [Ru(CO)₃(PPh₃)₂], [RuCl₂(dppe)], [RuH₂(PPh₃)₄], [RuCl₂(PPh₃)₃] lub [RuCl₂(1,5-COD)]_x prowadziło do otrzymania ketonu nasyconego (3,5,5-trimetylo-2-cykloheksanonu), ketonu nienasyconego (3,5,5-trimetylo-2-cykloheksen-1-onu) i dienu sprzężonego (1,5,5-trimetylo--1,3-cykloheksadienu), przy praktycznie całkowitej konwersji substratu.

#### Reakcje następczego otwarcia pierścienia w niektórych pochodnych 2-etylideno-1,3-dioksanu

W reakcjach izomeryzacji niektórych pochodnych 2-winylo-1,3-dioksanu (schemat 3.7b), tworzące się pochodne etylidenowe ulegały następczemu otwarciu pierścienia, co prowadziło do zabezpieczonych ugrupowaniem 1-propenylowym,  $\beta$ -hydroksyaldehydów - w przypadku a) - z wydajnością praktycznie ilościową [268]. W odniesieniu do tych przemian termin "reakcja uboczna" jest oczywiście niefortunny i umowny. Jest to bowiem, jak sądzę, bardzo interesująca, nowa metoda syntezy  $\beta$ -hydroksyaldehydów ( $\alpha,\alpha$ -dipodstawionych), zabezpieczonych łatwym do usunięcia ugru-powaniem 1-propenylowym.



a):  $R^1 = H$ ;  $R^2 = H$ , CHMe₂ b):  $R^1 = Ph$ ;  $R^2 = H$ ;  $[Ru] = [Ru(CO)_3(PPh_3)_2]$ ; 120°C, C₆H₆, 2h

Metateza pochodnych winylosilanu

W reakcji allilotrimetylosilanu z [RuCl₃*3H₂O] w roztworze etanolu obserwowałem powstawanie gazowych produktów (prawdopodobnie propenu i butenu) i trimetylosililoalkenów, a więc typowych produktów metatezy winylosilanów [15]. Prawdopodobny przebieg tych reakcji ilustruje schemat 3.7c.



Wydaje się, iż reakcja ta zaczyna się od izomeryzacji allilosilanu do 1-propenylosilanu, który następnie ulega metatezie. Z badań innych autorów wynika bowiem, iż sam allilosilan nie ulega metatezie wobec kompleksów rutenu [14,15]. Analiza widm GC-MS mieszaniny poreakcyjnej wskazywała, iż tworzy się szereg różnych trimetylosililoalkenów.

Utleniająca addycja alkenu do [Ru], z rozerwaniem wiązania C-Q i reakcje następcze

Utleniającą addycję alkenu do kompleksu rutenu, z rozerwaniem wiązania Q-(C-3 1-propenu), stwierdziłem w przypadku wszystkich badanych halogenków allilowych. Prawdopodobny przebieg tych reakcji (przykładowo dla [Ru(CO)₃(PPh₃)₂]) przedstawia schemat 3.7d.



Jak widać, produktami tych reakcji są halogeno- $\pi$ -allilowe kompleksy rutenu. Są one nieaktywne katalitycznie, bowiem żaden z badanych halogenków allilu nie ulegał izomeryzacji w temperaturach 40 - 100°C. Jest to wynik nieco zaskakujący, ponieważ opisano izomeryzację alkenów katalizowaną przez kompleksy typu [RuX( $\eta^3$ -C₃H₃)(CO)₃], gdzie X = Br, Cl [23]. Kompleksy te nie były jednak zbyt aktywne - izomeryzacja biegła w 100°C [23]. Kompleksy powstałe w reakcji [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] z jodkiem i bromkiem allilu oraz 4-bromo-1-butenem wydzieliłem z mieszaniny poreakcyjnej i zarejestrowałem ich widma MS (kompleks powstały z [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] z bromku allilu - rys.2) i ¹H NMR. Analiza tych widm wskazuje jednoznacznie, iż kompleksy te zawierają chlorowce i ligand  $\pi$ -allilowy.

100.0 Prawdopodobna struktura niektórych jonów 277 90.0 (kationorodników lub kationów): O=PPh3 (278); PPh3 (262); HBr (80 i 82); 80.0 Br (79 i 81); CeHs (77); CH2=CH-CH2 (41). 70.0 60.0 50.0 40.0 30.0 41 199 152 162 20.0 108 10.0 0.0 220 260 280 180 200 240 100 120 140 160 40 60 80 m/e

Rys. 2. Widmo masowe kompleksu wydzielonego z reakcji [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] z Br-CH₂-CH=CH₂ w benzenie (kompleks zawiera tlenek trifenylofosfiny). Warunki reakcji: 80°C; 3 godziny

Fig. 2. Mass spectrum of the complex separated from the reaction products of [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] with Br-CH₂-CH=CH₂ in benzene (the complex contains triphenylphosphine oxide). The reaction conditions: 80°C; 3 hours

Bardzo ważnych dowodów przemawiających za proponowanym przebiegiem reakcji pomiędzy kompleksami rutenu a halogenkami allilu dostarczyły badania wpływu rozpuszczalników na izomeryzację safrolu (patrz rozdział 2.7.5). Otóż safrol nie ulegał izomeryzacji w obecności halogenków allilu oraz bromku i chlorku benzylu. Natomiast halogenki alkilowe (patrz tabela w rozdziale 2.7.5.) oraz CCl₄, CH₂Cl₂, CHCl₃, Cl₂C=CCl₂ i chlorobenzen nie tylko nie hamują migracji wiązania podwójnego w safrolu, ale są wręcz bardzo dobrymi rozpuszczalnikami w tej i różnych innych, badanych przeze mnie, reakcjach izomeryzacji wielu układów allilowych. To, iż halogenki alkilowe są bardzo dobrymi rozpuszczalnikami, może być wynikiem tworzenia się w środowisku reakcji znanych z wysokiej aktywności katalitycznej, kompleksów hydrydo  $\pi$ -olefinowych [2] - schemat 3.7e.



Interesujące było również to, iż 4-bromo-1-buten nie ulegał izomeryzacji wobec  $[Ru(CO)_3(PPh_3)_2]$  i  $[RuHCl(CO)(PPh_3)_3]$ , podczas gdy 6-bromo-1-heksen i 10-bromo-1-decen izomeryzują do mieszaniny izomerycznych alkenów (jednakże nie tworzą się układy allilowe) z wydajnością 96%. Oznacza to, iż utleniające przyłączenie do [Ru], z rozerwaniem wiązania C-halogen, zachodzi tylko dla pochodnych allilowych i jest szybsze niż migracja wiązania podwójnego. Wobec tego, w przypadku 4-bromo-1-butenu musiała zajść izomeryzacja, ale tworzący się 1-bromo-2-buten (halogenek allilowy) uległ szybkiej, utleniającej addycji do [Ru]. W wyniku tego aktywny kompleks został szybko, ilościowo i nieodwracalnie przekształcony w nieaktywny kompleks halogeno- $\pi$ -allilowy i izomeryzacja dalej nie biegła. Trzeba też dodać, że kompleksy rutenu są katalizatorami reakcji wymiany halogenu pomiędzy różnymi halogenkami alkilowymi [269]. Kluczowym etapem tych reakcji musi być addycja halogenku do [Ru], z rozszczepieniem wiązania C-halogen. Ponadto, utleniająca addycja halogenków allilu do kompleksów metali przejściowych (w tym także rutenu) jest metodą syntezy kompeksów halogeno- $\pi$ -allilowych [2]. Przykładem może tu być synteza  $[RuBr(\eta^3-C_3H_5)(CO)_3]$  w reakcji  $[Ru_3(CO)_{12}]$  z bromkiem allilu [196].

Tworzenie się trwałych, nieaktywnych katalitycznie kompleksów rutenu

W reakcjach pomiędzy kompleksami rutenu a tymi układami allilowymi, których grupy funkcyjne Q (wymieniłem je poniżej) miały silnie kompleksujące właściwości, nie obserwowano migracji wiązania podwójnego.

Q = PhS, EtS, PhS(O), PhSe, Allil₂P, (AllilO)₂P, O=C=N, S=C=N, 1-imidazolil,

Prawdopodobnie we wszystkich tych reakcjach tworzyły się nieaktywne katalitycznie kompleksy rutenu z grupą Q, uczestniczącą w koordynacji atomu metalu. Zagadnienie tworzenia tych kompleksów omówiłem dokładnie w rozdziale 2.8.

Nieaktywne katalitycznie kompleksy, powstawały również w reakcjach izomeryzacji pierwszorzędowych alkoholi allilowych. Przemiany kompleksów rutenu w formy nieaktywne

112

katalitycznie, w reakcjach z alkoholami allilowymi, opisałem w rozdziale 2.5. Podobne zjawisko obserwowano w reakcji izomeryzacji alkoholu allilowego, katalizowanej przez *trans*-[Mo(N₂)₂(dppe)₂] [63]. Wydajność produktu migracji była niska, bowiem zarówno alkohol, jak i tworzący się z niego aldehyd ulegały dekarbonylacji, a katalizator ulegał przekształceniu w nieaktywny *cis*-[Mo(CO)₂(dppe)₂] [63].

## Utleniająca addycja alkenu do [Ru], z rozerwaniem wiązań C-H, O-H lub O-R, znajdujących się w obrębie grupy funkcyjnej Q i reakcje następcze

Tego typu utleniająca addycja do [Ru] miała prawdopodobnie miejsce w reakcjach 3-butenalu (Q = CHO), kwasu 3-butenowego (Q = COOH) i estrów allilowych (Q = OCOR) z [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] oraz [RuHCl(CO)(PPh₃)₃]. Być może reakcje te przebiegały następująco:



Produkt utleniającej addycji (1) może oczywiście ulegać dalszym przemianom. Poważnych dowodów przemawiających za utleniającym przyłączeniem, jako kluczowym etapem tych przemian, znów dostarczają badania efektów rozpuszczalnikowych, towarzyszących reakcji izomeryzacji safrolu. Otóż safrol nie ulegał izomeryzacji w obecności aldehydów (3-butenalu, propenalu, propanalu, aldehydu fenylooctowego), kwasu 3-butenowego i octanu allilu. Aldehyd benzoesowy dodany do środowiska reakcji znacznie zmniejszał szybkość migracji wiązania podwójnego. Tymczasem migracja wiązania podwójnego w safrolu biegła bez przeszkód w acetonie i octanie etylu i zdecydowanie wolniej (niż w benzenie) w kwasie octowym.

W reakcjach izomeryzacji eteru allilowo-benzylowego wobec różnych kompleksów rutenu, obserwowałem powstawanie niewielkich ilości aldehydu benzoesowego. Prawdopodobny mechanizm powstawania aldehydu przedstawia schemat 3.3.4c, zamieszczony w rozdziale 3.3.4. Powstający benzaldehyd mógł następnie ulegać dekarbonylacji, a obecne w środowisku reakcji aktywne formy katalizatora przekształceniu w kompleksy nieaktywne jako katalizatory izomeryzacji. Dlatego zapewne konwersja eteru allilowo-benzylowego była zazwyczaj niższa niż 100%. Inhibujące działanie benzaldehydu (i innych aldehydów) na izomeryzację zostało potwierdzone w oddzielnych reakcjach - patrz rozdział 3.8.5.

Podobną utleniającą addycję układu allilowego do kompleksu metalu (z rozerwaniem wiązania C-O), a następnie powstawanie różnych produktów ubocznych obserwowano w reakcjach izomeryzacji eterów allilowych, katalizowanych przez *trans*-[Mo(N₂)₂(dppe)₂] [63]. W reakcji z

eterem diallilowym powstawały: eten, propen i heksadien, a w reakcji z eterem allilowo-fenylowym fenol i propen [63].

Należy dodać, że większość opisanych na początku tego rozdziału reakcji ubocznych, towarzyszących izomeryzacji alkoholi i eterów allilowych, jest, moim zdaniem, rezultatem ich utleniającej addycji do [Ru], z rozerwaniem wiązania O-H, lub O-R. Są to więc również reakcje należące do grupy przemian, zaczynających się od utleniającej addycji do [Ru], z rozszczepieniem wiązań C-H, O-H lub O-R, znajdujących się w obrębie grupy funkcyjnej.

#### Polimeryzacja substratu lub/i produktu

W niektórych rekcjach funkcyjnie podstawionych propenów z kompleksami rutenu (zwłaszcza tych prowadzonych w wysokich temperaturach) obserwowałem częściową polimeryzację substratu lub/i produktu. W przypadku układów typu Q-CH₂CH=CH₂ polimeryzację obserwowałem, gdy Q = PhC=C, RCH=CH, ArCH=N, Allil₂P, C₆Cl₅O. W niewielkim stopniu (5÷10%) polimeryzacja towarzyszyła także izomeryzacji innych układów, co było widoczne w trakcie destylacji mieszanin poreakcyjnych. Polimery mogły się jednak tworzyć w procesach termicznych, bez katalitycznego udziału kompleksów rutenu.

#### Hydroliza produktu migracji wiązania podwójnego

W reakcji izomeryzacji N-(2-chloroallilo)ftalimidu (1) - w warunkach jak na schemacie 3.7f - otrzymano N-(2-oksopropylo)ftaloimid (2) z praktycznie ilościową wydajnością.



(a): (1)- 2M; RuCl₂(AsPh₃)₃ - 0,02M; BuOH + 1% H₂O; 120°C; 4h

Co ważne, (1) nie ulegał praktycznie żadnym przemianom ogrzewany z [RuCl₂(PPh₃)₃], [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] lub [Ru(CO)₃(PPh₃)₂], w TCE lub absolutnym BuOH, w 130°C przez 2h. Mogło to być spowodowane tym, iż równowaga w układzie pochodna allilowa - pochodna 1propenylowa jest silnie przesunięta w lewo. Jednakże w warunkach reakcji jak na schemacie 3.7f, powstający produkt migracji wiązania podwójnego ulegał szybko hydrolizie do (2) - być może również katalizowanej przez kompleks rutenu. Powodowało to przesuwanie równowagi pochodna allilowa - pochodna 1-propenylowa w prawo - aż do ilościowego przekształcenia (1) w (2).

#### Inne reakcje uboczne

W niektórych reakcjach funkcyjnie podstawionych propenów z kompleksami rutenu powstawały produkty (mieszaniny produktów), których budowy nie udało się ustalić. Analiza widm ¹H NMR mieszanin poreakcyjnych wskazywała, że układ allilowy uległ znacznej lub całkowitej przemianie, a nie obserwowano charakterystycznych sygnałów produktów migracji wiązania podwójnego. Być może jedną z reakcji zachodzących w tych przypadkach była polimeryzacja. W przypadku układów typu Q-CH₂CH=CH₂, tego rodzaju przemiany obserwowano gdy Q = Allil₃Sn, Br₂(Allil)Sn, Allil₂N, Cl₂(Allil)Si.

Podsumowując, reakcji ubocznych jako procesów towarzyszących migracji wiązania podwójnego należy się spodziewać wówczas, gdy układ allilowy zawiera: nie zabezpieczone grupy OH, SH, NH₂, CHO, chlorowce w allilowym fragmencie cząsteczki (lub w pozycji benzylowej w grupie Q), grupę SiCl₃, silnie kompleksujące i nieosłonięte dużymi podstawnikami atomy azotu, fosforu, siarki, selenu. Reakcje "uboczne" są dominujące, gdy wiązanie C-Q (np. C-Br, C-I, C-Sn), lub wiązanie w obrębie samej grupy Q (np. Si-Cl), są najsłabszymi w cząsteczce. Zapewne dochodzi wówczas do utleniającej addycji tych pochodnych propenu do [Ru], z rozerwaniem najsłabszych wiązań i potem innych reakcji (innych niż izomeryzacja).

## 3.8. Związki pomiędzy strukturą a reaktywnością w reakcjach układów allilowych z kompleksami rutenu

#### 3.8.1. Wstęp

Rozdział 3.8 stanowi przede wszystkim komentarz do wszystkich przeprowadzonych badań, (których wyniki zamieściłem w poprzednich rozdziałach), pod kątem związków pomiędzy strukturą a reaktywnością. Jednakże część eksperymentów wykonałem przede wszystkim z myślą o uzyskaniu informacji o wpływie takich czynników, jak: struktura kompleksu, kompleksujące właściwości grupy Q, itp. na przebieg badanych reakcji, a więc z myślą o ustaleniu korelacji pomiędzy strukturą a reaktywnością. Tę drugą grupę wyników wraz z komentarzem zamieściłem wyłącznie w niniejszym rozdziale.

3.8.2. Wpływ grupy funkcyjnej Q na kierunek i szybkość reakcji pomiędzy układem allilowym a kompleksem rutenu

Z badań przeprowadzonych przeze mnie na ponad 200 układach modelowych wynika jednoznacznie, iż grupa funkcyjna Q (związana z węglem C-3 1-propenu) ma zasadniczy wpływ na kierunek i szybkość reakcji pomiędzy funkcyjnie podstawionym alkenem a kompleksem rutenu. Poniżej, na wybranych przykładach, pokazuję, jak "natura" grupy Q wpływa na przebieg reakcji. Przez pojęcie "natura" (traktowanym jakościowo) rozumie się różne czynniki elektronowe i steryczne, decydujące o oddziaływaniu tej grupy na przebieg reakcji. Są to przede wszystkim donorowo - akceptorowe i steryczne właściwości grupy Q, wpływające na szybkość i kierunek reakcji pomiędzy alkenem z grupą Q a kompleksem rutenu. Przedstawione niżej rozważania dotyczą zasadniczo reakcji katalizowanych przez [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] i przede wszystkim przez [Ru(CO)₃(PPh₃)₂]. Aktywność innych kompleków badałem jedynie w odniesieniu do niektórych układów allilowych. Dlatego też relacje pomiędzy strukturą a reaktywnością w reakcjach katalizowanych przez [Ru(2(PPh₃)₃], [RuH₂(PPh₃)₄] i inne kompleksy, wymienione w p.3.2, komentuję w ograniczonym zakresie.

a) donorowo - akceptorowe właściwości grupy Q a kierunek i szybkość reakcji alkenu z kompleksem rutenu

117

Do oceny donorowo-akceptorowych właściwości Q wykorzystałem liczby: donorową i akceptorową, zdefiniowane przez Gutmanna dla wielu rozpuszczalników organicznych [234,235]. Wykorzystałem przy tym strukturalne podobieństwa pomiędzy badanymi układami allilowymi a tymi rozpuszczalnikami, dla których wyznaczono liczbę donorową (DN) i akceptorową (AN) - patrz tablica 3.8.2a. Umożliwiło to jakościowe porównanie (jeśli chodzi o donorowo-akceptorowe właściwości) wielu układów allilowych.

#### Tablica 3.8.2a

Donorowo-akceptorowe właściwości wybranych rozpuszczalników i podobnych do nich układów allilowych

Rozpuszczalnik Właściwości donorowo-akce kryt. ilościowe [235] kryt. DN AN		lonorowo-akceptorowe 235] kryt. jakościowe	Układy allilowe o podobnych właściwościach donorowo-	
benzen	0,1	8,2	b.sł. donor	allilocykloheksan, allilobenzen.
			sł. akceptor	1,5-cyklooktadien, allilosilany
acetonitryl	14,1	18,9	śr. donor sł. akceptor	cyjanek allilu, cyjanek 2-cyklo- heksenylu
aceton	17,0	12,5	sł. donor, sł. akceptor	nienasycone ketony
octan etylu	17,1		sł. donor	estry allilowe
eter dietylowy	19,2	3,9	śr. donor, b.sł. akceptor	etery allilowe, acetale akroleiny
DMF	26,6	16,0	śr. donor, sł. akceptor	N-alliloamidy, N-alliloimidy
DMSO	29,8	19,3	śr. donor, śr. akceptor	sulfotlenek allilowo-fenylowy
pirydyna	33,1	14,2	śr. donor, sł. akceptor	N-alliloimidazol, N-alliloiminy
trietyloamina	61		b.m. donor	N-alliloaminy

#### kryt. - kryterium;

b.sł.; sł.; śr.; b.m.; - odpowiednio: bardzo słaby; słaby; średni; bardzo mocny.

Gdy grupa funkcyjna Q nie ma zbyt silnie koordynujących właściwości (i zbyt dużej objętości), migracja wiązania zachodzi bez przeszkód, a reaktywność różnych układów allilowych z taką grupą Q jest zbliżona lub identyczna. Należą tu układy allilowe, zawierające następujące grupy funkcyjne:

Q = R (Et, Cykloheksyl, ...), RCH=CH-, (R = CH=CH₂, CH₂CH=CH₂, ...),  $R^1R^2R^3Si$  (R = Me, Ph, ...), Ar (Ph, p-MeO-C₆H₄, ...), RO (R = Et, CH₂=CHCH₂, ...), ArO (Ar = Ph, p-O₂N-C₆H₄, ...), N-karbazolil, N-ftaloimidolil, Allil₃Ge.

Opisane nieco dalej rezultaty pomiarów względnych reaktywności wybranych układów allilowych pokazują, iż wymienione powyżej układy allilowe izomeryzują ze zbliżonymi szybkościami. Wskazuje to, iż najwolniejszym etapem ich izomeryzacji jest dysocjacja prekursora (i koordynacja rozpuszczalnika), a więc powstawanie aktywnej formy katalitycznej z prekursora. Ewentualne różnice w szybkości izomeryzacji, występujące w tej grupie układów allilowych, są, jak sądzę, raczej wynikiem efektów sterycznych niż elektronowych.

Gdy grupa funkcyjna ma średnie właściwości koordynujące, migracja wiązania zachodzi, ale obserwuje się najczęściej znaczne zmniejszenie szybkości reakcji. W efekcie reakcje trzeba prowadzić w temperaturach nawet o ~100°C wyższych niż w przypadku wcześniej wymienionej grupy układów allilowych. Ponadto w niektórych przypadkach tworzą się produkty uboczne. Do tej grupy należą N-alliloaminy, N-alliloamidy, cyjanek allilu. Należą tu także te układy allilowe, które zawierają silnie lub bardzo silnie kompleksujące atomy, ale których zdolności koordynujące zostały ograniczone w wyniku związania tych atomów z dużymi podstawnikami.

Grupy funkcyjne o średnich właściwościach kompleksujących w stosunku do atomu rutenu:

 $Q = R^1C(O)NR^2$ -, N=C-, (Me₃Si)₂N-, Ph₃CS-, Me₃CS-, Allil₂P, PhC=C

Z kolei gdy grupa Q ma silnie lub bardzo silne właściwości kompleksujące, reakcja migracji wiązania podwójnego nie zachodzi i to dla wszystkich kompleksów rutenu wymienionych w p. 3.2. Sądzę, iż tworzą się wówczas stosunkowo trwałe, mało labilne kompleksy (1) lub (2), z udziałem grupy funkcyjnej Q - schemat 3.8.2a:

Schemat 3.8.2a

$$Q \rightarrow (Ru) \rightarrow (Ru) - Q \rightarrow (Ru) \rightarrow (Ru) \rightarrow (Q)$$

Grupy funkcyjne o silnych i bardzo silnych właściwościach kompleksujących w stosunku do atomu rutenu:

Q = PhS, EtS, S=C=N, O=C=N, PhSe, PhCH=N, Allil₂P, PhS(O), (AllilO)₂PO

W przypadku niektórych alkenów (z grupą Q o silnych właściwościach kompleksujących) migracja wiązania zachodzi w małym stopniu, ale powstające produkty migracji wiązania tworzą trwałe i mało labilne (a przede wszystkim nieaktywne katalitycznie) kompleksy (3) lub (4) - schemat 3.8.2b:



Katalizator ulega więc "zużyciu" (przekształceniu w nieaktywną formę), w reakcjach opisanych schematami 3.2.8a i b i reakcja izomeryzacji dalej nie biegnie. Zmiana warunków reakcji - np. drastyczne podwyższenie temperatury - prowadzi do produktów polimeryzacji lub rozkładu

układu allilowego i destrukcji kompleksu rutenu, a nie do produktów migracji wiązania podwójnego.

Bardzo dobrym potwierdzeniem tezy o tworzeniu się trwałych, nieaktywnych katalitycznie kompleksów, jako przyczyny nieobserwowania migracji w niektórych reakcjach, są efekty rozpuszczalnikowe występujące w reakcjach izomeryzacji safrolu i eteru allilowo-fenylowego (omówiłem je szczegółowo w rozdziale 3.8.5). Otóż gdy do środowiska tych reakcji wprowadzić układy allilowe wymienione na schemacje 3.8.2a (a więc nie ulegające izomeryzacji), nie obserwuje się migracji wiązania w safrolu i eterze dla wszystkich badanych kompleksów rutenu. Także obecność takich rozpuszczalników, jak: Et2S, DMSO, PBu3 powoduje całkowite zablokowanie izomeryzacji. Można wiec powiedzieć, że jeśli w środowisku reakcji obecne są silnie koordynujące atom rutenu, atomy lub grupy, migracja wiązania podwójnego nie będzie zachodzić. Mogą to być atomy azotu (typu enaminowego), siarki (jak w sulfidach i sulfotlenkach), fosforu (jak w fosfinach), czy selenu, należące do grupy funkcyjnej Q alkenu lub pochodzące od rozpuszczalnika. Należy podkreślić, iż powyższy ogólny wniosek stosuje się do wszystkich badanych kompleksów rutenu nigdy nie zaobserwowałem żadnego odstępstwa od tej korelacji. Ważnym potwierdzeniem tezy o wpływie kompleksujących właściwości grupy Q na reakcję jest reaktywność układów S-allilowych. Otóż zarówno sulfid, jak i sulfotlenek allilowy nie ulegają izomeryzacji, podczas gdy (5) ulega izomeryzacji do (6) stosunkowo łatwo (schemat 3.8.2c):

Schemat 3.8.2c

(5) 
$$\frac{[Ru(CO)_{3}(PPh_{3})_{2}]}{TCE, 60^{\circ}C, 8h}$$
 (6) 
$$\varepsilon = 40\%$$
  
 $y = 100\%$ 

Zatem, gdy siarka traci swe kompleksujące właściwości, reakcja migracji wiązania podwójnego zachodzi. Zapewne z tych samych powodów eter allilowo-fenylowy nie ulega izomeryzacji w obecności sulfidów i sulfotlenku allilowo-fenylowego. Natomiast obecność (5) lub tetrametylenosulfonu (sulfolanu) nie przeszkadza migracji wiązania podwójnego w eterze.

b) steryczne oddziaływanie grupy Q na przebieg reakcji pomiędzy alkenem a kompleksem rutenu

Efekt steryczny grupy Q uwidacznia się zarówno w jej wpływie na szybkość, jak i kierunek reakcji. Przykładowo, 2,4,4-trimetylo-1-penten ( $Q = CMe_3$ ) izomeryzuje znacznie wolniej niż 2-metylo-1-buten (Q = Me), a 1-alilonaftalen, nieco wolniej niż alilobenzen. Jak to zaznaczyłem w p.a), sulfidy takie, jak: allilowo-etylowy, allilowo-fenylowy czy diallilowy nie ulegają izomeryzacji ze względu na bardzo silne kompleksujące właściwości siarki. Dopiero osłonięcie siarki dużą grupą, utrudniającą koordynowanie atomu rutenu, pozwala na przeprowadzenie reakcji migracji wiązania podwójnego. Sulfidy: allilowo-t-butylowy ( $Q = CMe_3$ ) i allilowo-trimetylosililowy ( $Q = SiMe_3$ ) izomeryzują do odpowiednich pochodnych 1-propenylowych. Prawdopodobnie również dzięki osłonięciu przez duże podstawniki atomu azotu możliwa była izomeryzacja N,N-bis(trimetylosililo)alliloaminy i trimetylosililodialliloaminy. Gdy podstawniki przy atomie azotu były

Tablica 3.8.2b

120

mniejsze (np. w N,N-dimetyloalliloaminie), migracja wiązania nie zachodziła wcale lub biegły głównie inne reakcje (inne niż izomeryzacja).

Opisane zależności pomiędzy kompleksującymi i sterycznymi właściwościami grupy funkcyjnej a szybkością migracji wiązania podwójnego ustaliłem na podstawie rezultatów oddzielnych reakcji. Tylko w niektórych przypadkach stosowałem metodę reakcji konkurencyjnych. Dotyczyło to mianowicie wpływu układów allilowych, które same nie izomeryzowały, na reaktywność innych, łatwo ulegających izomeryzacji. Metodę reakcji konkurencyjnych zastosowałem również dla wybranych, bardzo lub średnio reaktywnych układów allilowych. Poddałem mianowicie izomeryzacji równomolowe mieszaniny wybranych układów allilowych wobec [Ru(CO)₃(PPh₃)₂]. Wyniki tych badań bardzo dobrze korespondowały z wynikami oddzielnych reakcji. Dostarczyły także wielu nowych informacji o wpływie grupy Q na reakcję migracji wiązania podwójnego, katalizowaną przez [Ru(CO)₃(PPh₃)₂], nieosiągalnych w reakcjach oddzielnych. Pozwoliły między innymi na ustalenie względnych reaktywności różnych układów allilowych. Rezultaty tych pomiarów zamieściłem w tablicach 3.8.2b i 3.8.2c.

Dane zawarte w tablicach pokazują wyraźnie, że gdy grupa funkcyjna Q ma względnie słabe zdolności koordynacyjne, nie wpływa w sposób zasadniczy na szybkość migracji wiązania podwójnego. Dlatego względne reaktywności allilobenzenu (k = 1,0), allilocykloheksanu (k = 0,8), m- i p-podstawionych eterów allilowo-arylowych (k = 0,7 - 0,9), czy eteru allilowo-cykloheksylowego (k = 0.8), obliczone względem allilobenzenu (k = 1.0) są zbliżone lub identyczne. Oznacza to, iż najwolniejszym etapem całego procesu katalitycznego jest w tych przypadkach powstawanie aktywnej formy z [Ru(CO)₃(PPh₃)₂]. Dane, jakie uzyskałem z oddzielnych reakcji, sugerują, iż w przypadku [RuHCl(CO)(PPh3)3] korelacja pomiędzy donorowo-akceptorowymi właściwościami grupy Q a jej wpływem na szybkość izomeryzacji jest jakościowo taka sama, jak dla [Ru(CO)₃(PPh₃)₂]. Jednakże w przypadku reakcji izomeryzacji, katalizowanych przez [Ru(acac)₃] jest inaczej [208]. Donorowo-akceptorowe właściwości grupy Q miały zasadniczy wpływ na szybkość reakcji. Dlatego też allilobenzen był znacznie reaktywniejszy od eteru allilowofenylowego, a podstawniki obecne w pierścieniu benzenowym eterów allilowo-arylowych miały bardzo duży wpływ na szybkość migracji wiązania podwójnego [208]. Prawdopodobnie etapem ograniczającym szybkość całego procesu katalitycznego była tu koordynacja alkenu lub sama migracia wodoru i towarzysząca jej migracja wiązania podwójnego (patrz jeszcze p.3.9).

Metoda reakcji konkurencyjnych potwierdziła również, że efekt steryczny grupy Q jest niezbyt istotny. Co prawda, gdy objętość Q wzrasta, szybkość migracji spada, ale efekt ten jest znacznie mniejszy od spodziewanego dla tak dużych grup, jak chociażby Me₃Si, Ph₃C, Ph₃Si, czy 1-karbazolil. Znacznie większy wpływ (steryczny) na szybkość izomeryzacji, mają podstawniki obecne w allilowym fragmencie cząsteczki (patrz p. 3.8.3).

Katalizowana przez [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] izomeryzacja dwuskładnikowych mieszanin układów allilowych typu Q-CH₂CH=CH₂, Q-CH(R)CH=CH₂ i Q-CH₂CH=CHR; temperatura i czas reakcji: 50°C i 1h; proporcje reagentów i katalizatora - układ allilowy¹ : układ allilowy² : [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] = 1 : 1 : 0,005 a)

	1				
Q ¹		+		↓ →-o	-0-
Q2	сн,о-	ОН		Me ₃ Si-	Ph ₃ Si-
ε [%] Ζ/Ε	64 i 46 ^b ) 0,5 i 0,5 ^b )	66 i 47 c) 0,4 i > 20 c)	55 i 45 0,5 i 4,5	55 i 45 > 10 i >10	72 i 14 > 3 i > 3
Q1	$\bigcirc$	-0-	<u> </u>	0	<u> </u>
+ Q2	+	+ MeO	+ 0 ₂ N		+ Br
ε [%] Ζ/Ε	90 i 70 10 i 0,3	56 i 50 12 i 8	52 i 58 > 15 i > 15	55 i 55 > 15 i > 15	66 i 50 > 15 i > 15
Q1	<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>	<b></b> -o-
+ Q2	+	+ Ph3CO-	He C	+ Me ₃ C ^C N	+
					$\checkmark$
ε [%] Ζ/Ε	53 i 56 12 i >10	57 i 43 > 15 i > 15	25 i 24 > 10 i ~ 5	54 i 36 > 10 i > 5	44 i 22 > 15 i > 15
Q1 +	<b></b> -o-	<b>⊘</b> −o−			10.2
Q2	+ RCH ₂ =CHCH ₂ - d)	+ EtO- e)	115-10-		
ε [%] Z/E	52 i 60 > 10 i -	58 i 48 > 10 i -			

a) - ε i Z/E określono za pomocą ¹H NMR;

b) - czas reakcji 0,5h; po 1h  $\varepsilon_1$  > 95% i  $\varepsilon_2$  > 95%; c) - czas reakcji 0,5h; po 1h  $\varepsilon_1$  > 96% i  $\varepsilon_2$  > 96%;

 d) - drugim substratem był 1,5-cyklooktadien, a więc układ allilowy typu Q-CH₂CH=CHR, gdzie Q = -CH₂-, a R = -CH₂CH₂CH=CH-;

 e) - drugim substratem był 1,1-dietoksy-2-propen, a więc układ allilowy typu Q-CH(R)CH=CH₂, gdzie Q = R = EtO.

Tablica 3.8.2c

Względne reaktywności układów typu Q-CH₂CH=CH₂, Q-CH(R)CH=CH₂ i Q-CH₂CH=CHR, obliczone na podstawie danych zawartych w tab. 3.8.2b; układ odniesienia - PhCH₂CH=CH₂

Q	$\bigcirc$	сн,о-	ОН	$\frown$	Me ₃ Si-
k	1,0	0,7	0,7	0,8	0,6
Q	Ph ₃ Si-	<b></b> -0-	MeO-	0 ₂ N	
k	0,15	0,8	0,7	0,9	0,8
Q	Br O-	$\bigcirc - \mathbf{e}$	Ph ₃ CO-	Me ^C N	Me ₁ C ^C N
k	0,6	0,8	0,6	0,8	0,5
Q		RCH ₂ =CHCH ₂ - d)	EtO- ^{e)}		
k	0,4	0,9	0,6		

k - względna reaktywność w stosunku do allilobenzenu; inne oznaczenia - jak w tab. 3.8.2a.

### c) grupa funcyjna Q jest chlorowcem (Cl, Br lub I), lub R¹R²R³Sn

Reaktywność układów allilowych zawierających chlorowce omówiłem w rozdziale 3.6 i 3.7, a Sn-allilowych w p.3.3.2, 3.6 i 3.7. Tu przypomnę jedynie, że gdy alken zawiera chlorowiec w pozycji allilowej (lub benzylowej), nie obserwuje się migracji wiązania podwójnego. Dotyczy to wszystkich badanych przeze mnie kompleksów rutenu. Z kolei układy Sn-allilowe ulegały głównie reakcjom ubocznym - zapewne wskutek utleniającej addycji do [Ru], z rozerwaniem słabego wiązania C-Sn.

#### d) grupa funkcyjna zawiera grupę -OH, -CHO, -COOH RCOO-

Reaktywność takich układów omówiłem szczegółowo w rozdziałach 3.3.4, 3.3.7 i 4. Wydaje się, iż we wszystkich tych przypadkach dochodzi do szybkiej, utleniającej addycji funkcjonalizowanego alkenu do [Ru]. Następuje wówczas rozerwanie wiązania O-H (alkohol allilowy, kwas), C-H (aldehyd) lub O-C (aldehyd, ester allilowy) w substracie lub w tworzącym się produkcie migracji wiązania podwójnego. Produkty insercji ulegają następnie różnym przemianom w warunkach reakcji, prowadzącym do produktu migracji wiązania podwójnego lub produktów ubocznych.

Przedstawiona analiza pokazała wyraźnie, że grupa funkcyjna Q związana z węglem C-3 funkcyjnie podstawionego 1-propenu ma w wielu przypadkach zasadniczy wpływ na przebieg reakcji alkenu z kompleksem metalu. Decydujące znaczenie mają przy tym kompleksujące właściwości tej grupy oraz moc wiązania C-Q. Mniejsze znaczenie dla przebiegu reakcji ma natomiast stała równowagi: układ allilowy - układ 1-propenylowy. Szereg układów (sulfid allilowo-fenylowy, triallilofosfina, ...), dla których równowaga ta jest silnie przesunięta w prawo, nie ulegało bowiem izomeryzacji wcale.

W rozdziale 4 przedstawiłem w sposób graficzny propozycję przemian zachodzących w układzie: 3-funkcyjnie podstawiony 1-propen - [Ru(CO)₃(PPh₃)₂]. Zamieszczone tam schematy 4a i 4b pokazują także korelacje zachodzące pomiędzy strukturą układów allilowych a kierunkami ich przemian w reakcjach z kompleksem rutenu.

3.8.3. Wpływ podstawników obecnych w allilowym fragmencie cząsteczki na kierunek i szybkość reakcji układu allilowego z kompleksem rutenu

Jak to już napisałem w rozdziale 3.4, wprowadzanie podstawników do węgli C-1, C-2 i C-3, 3-funkcyjnie podstawionego 1-propenu, prowadzi do zmniejszenia szybkości migracji wiązania podwójnego. Analizując bardziej szczegółowo reaktywność układów jednopodstawionych można zauważyć, że efekt podstawnika zależy od jego położenia w układzie allilowym. Otóż szczególnie duży spadek szybkości migracji wiązania podwójnego obserwowałem, gdy podstawnik znajdował się przy węglu C-2. Uważam, iż różnice w reaktywności układów typu Q-CH(R)CH=CH2, Q-CH2C(R)=CH2 i Q-CH2CH=CHR, w porównaniu z układami typu Q-CH2CH=CH2 wynikają z różnic w trwałości kompleksów  $\pi$ -olefinowych (1) - (4), tworzących się w pierwszych etapach reakcji izomeryzacji.



Kompleks (2), powstały z układu typu Q-CH₂C(R)=CH₂, z podstawnikiem przy węglu C-2, będzie z pewnością bardziej destabilizowany przez steryczne oddziaływanie R niż kompleksy (3) i (4). Dlatego, jak sądzę, 2-metylo-1-buten izomeryzował znacznie wolniej niż 2-heksen. Analogiczny wpływ podstawników przy węglu C-2 obserwowano w reakcjach redoks-izomeryzacji alkoholi allilowych, katalizowanych przez [RuClCp(PPh₃)₂] [143]. Z kolei nadspodziewanie duża szybkość izomeryzacji 1,5-cyklooktadienu i 1,5,9-cyklododekatrienu (układy typu Q-CH₂CH=CHR) może być efektem udziału drugiego wiązania podwójnego w koordynacji atomu rutenu. Ta dodatkowa koordynacja powinna stabilizować stan przejściowy i tym samym ułatwiać migrację wiązania podwójnego oraz towarzyszącą jej migrację wodoru wg mechanizmu proponowanego w rozdziale 3.9. Uważam, iż duża szybkość izomeryzacji acetali 2-propenalu (układy typu Q-CH(R)CH=CH₂) może być rezultatem udziału obu atomów tlenu w koordynacji atomu metalu, co również powinno ułatwiać reakcję. Wszystkie powyższe uwagi dotyczą oczywiście wpływu podstawników na reaktywność tych układów allilowych, które jako "niepodstawione" (Q-CH₂CH=CH₂) ulegają izomeryzacji. Wprowadzanie podstawników do allilowego fragmentu cząsteczki układów, które nie izomeryzowały (wymieniłem je w paragrafie 3.6), niczego nie zmienia. A więc ponieważ halogenki allilowe typu Q-CH₂CH=CH₂ (Q = Br, Cl, J) nie ulegały izomeryzacji, nie obserwowałem jej również w przypadku bromku 1-fenylo-allilowego, 3,4-dichloro-1-butenu i 1,4-dibromo-2-butenu. Także wprowadzanie podstawników do allilowego fragmentu cząsteczki układów, które ulegały głównie innym przemianom niż izomeryzacja (również wymienione w paragrafie 3.6), nie jest korzystne. Przykładowo, izomeryzacja trialliloaminy zachodziła z trudnością - nie jest więc niespo-dzianka, że tris(2-metyloalliloamina) okazała się całkowicie niereaktywna.

#### 3.8.4. Struktura kompleksu a jego aktywność i selektywność katalityczna

W niniejszym rozdziale omówiłem wpływ struktury kompleksu rutenu na kierunek i szybkość jego reakcji z układem allilowym. Reakcjami modelowymi były przede wszystkim izomeryzacje: 1-allilo-3,4-metylenodioksybenzenu (safrolu), alkoholu allilowego, alkoholu 3,3-di-metyloallilowego, eteru allilowo-fenylowego i 1,5-cyklooktadienu. Problem wpływu (lub braku wpływu) ligandów na przebieg reakcji pomiędzy alkenem (lub jego funkcyjnie podstawioną pochodną) a kompleksem rutenu pojawiał się także w wielu innych reakcjach, np. halogenków allilowych, układów zawierających silnie koordynujące atomy, itd. Analizując związki pomiędzy strukturą kompleksu a jego aktywnością katalityczną na podstawie całego materiału doświadczalnego, można wysnuć następujące wnioski:

1. Gdy funkcyjnie podstawiony alken zawiera silnie koordynujące, nieosłonięte atomy (azotu, fosforu, siarki), nie udaje się zmodyfikować struktury kompleksu tak, by zapobiec tworzeniu się nieaktywnych katalitycznie kompleksów. Izomeryzacja nie zachodzi wówczas mimo stosowania różnych kompleksów Ru(0), Ru(II) i Ru(III) oraz różnych warunków reakcji. W chwili obecnej jedynym sposobem prowadzącym jednak do izomeryzacji takich funkcjonalizowanych układów jest modyfikacja samego alkenu, polegająca na osłonięciu silnie koordynujących atomów dużymi podstawnikami. Podstawniki te (ME₃C, Ph₃C, Me₃Si) utrudniają kompleksowanie atomu metalu przez Q i migracja wiązania wówczas zachodzi.

2. Nie udało się również zmodyfikować struktury kompleksu katalitycznego tak, by uzyskać większą selektywność w reakcjach izomeryzacji alkoholi allilowych. Zmiana stopnia utlenienia atomu centralnego, modyfikacje ligandów fosfinowych, czy też wymiana ligandów fosfinowych na inne (np. 1,5-COD, AsPh₃) nie wpływały znacząco na skład produktów badanych reakcji. Dane zawarte w tabelach 3.8.4a i b wskazują, że skład produktów reakcji pomiędzy alkoholami allilowymi a badanymi przeze mnie kompleksami rutenu jest jednakowy pod względem jakościowym dla wszystkich badanych typów kompleksów - zmieniają się jedynie proporcje otrzymanych produktów; także izomeryzacje cholesterolu i 3,5,5-trimetylo-2-cykloheksen-1-olu (patrz.p.3.7) przebiegały podobnie.

3. Również, gdy alken zawiera chlorowiec w pozycji allilowej, izomeryzacja nie zachodzi, mimo stosowania różnych kompleksów Ru(0), Ru(II) lub Ru(III) i prowadzenia reakcji w możliwie wysokiej temperaturze. Dochodzi wówczas do utleniającego przyłączenia halogenku do [Ru], (z rozerwaniem wiązania C-halogen), znacznie szybszego niż migracja wiązania podwójnego i prowadzącego do nieaktywnych katalitycznie kompleksów - patrz p.3.7.

4. Wszystkie badane przez mnie kompleksy rutenu, bez względu na strukturę, są bardzo wrażliwe na obecność podstawników w allilowym fragmencie izomeryzowanego związku. Wprowadzenie dwóch, a zwłaszcza trzech podstawników do tego fragmentu cząsteczki powoduje drastyczny spadek szybkości reakcji bez względu na rodzaj kompleksu.

5. [RuCl₃*3H₂O] w roztworze etanolu jest mało użyteczny jako katalizator migracji wiązania podwójnego; badałem jego aktywność katalityczną w reakcjach izomeryzacji: allilobenzenu, 1,5-cyklooktadienu, allilotrimetylosilanu, eteru allilowo-fenylowego, bromku allilu, sulfidu diallilowego, N-allilokarbazolu, alkoholu allilowego, 2-winylo-1,3-dioksolanu; w żadnej z tych reakcji nie uzyskałem wysokiej konwersji substratu, a często migracji wiązania podwójnego towarzyszyły bliżej nie rozpoznane reakcje uboczne.

6. Badane kompleksy Ru(III) z ligandami 1,3-diketonianowymi są znacznie mniej aktywne katalitycznie niż kompleksy Ru(0) i Ru(II); wśród kompleksów Ru(II) uderza niska aktywność katalityczna kompleksów typu [RuCl₂L₃] i [RuH₂(PPh₃)₄] w umiarkowanych temperaturach. Jednakże w odpowiednich warunkach (temperatura powyżej 100°C) kompleksy te stają się bardziej labilne [2]; są wówczas bardzo dobrymi katalizatorami wielu reakcji, często lepszymi niż inne. Mniejsza aktywność kompleksów Ru(III) wynika, jak sądzę, ze zbyt małej gęstości elektronowej na atomie metalu. Dowodem na to jest mniejsza aktywność [Ru(tfacac)₃] niż [Ru(acac)₃] w reakcji izomeryzacji eteru allilowo-fenylowego [208]. Wprowadzenie silnie elektronoakceptorowej grupy CF₃ do pierścienia chelatowego powoduje bowiem obniżenie gęstości elektronowej na atomie rutenu [270,271]. To z kolei powoduje obniżenie energii orbitali d metalu, które stają się wówczas zbyt słabymi donorami i niechętnie uczestniczą w tworzeniu kompleksów  $\pi$ -olefinowych, co czyni je mało aktywnymi katalizatorami reakcji biegnących poprzez takie kompleksy.

7. Dane zawarte w tab. 3.8.4c i d pokazują, że modyfikacja liganda fosfinowego w kompleksach typu [RuCl₂(PPh₃)₃] lub [Ru(CO)₃(PPh₃)₂], polegająca na wprowadzeniu podstawników (Cl lub MeO) w pozycję para w pierścieniu benzenowym fosfiny, nie wpływa zasadniczo na aktywność katalityczną kompleksów. Jednakże wprowadzenie grupy metylowej w pozycję orto (o znacznie większym  $\Theta$  niż PPh₃ [213]) w pierścieniu benzenowym fosfiny powoduje znaczny spadek aktywności [RuHCl(CO)L₃] (L = PPh₃ lub (o-Me-C₆H₄)₃P), a tylko nieznaczny wzrost stosunku Z/E w reakcji izomeryzacji eteru allilowo-fenylowego. Podobnie wymiana PPh₃ na tri-1-naftylofosfinę, powoduje spadek aktywności kompleksów typu [RuHCl(CO)L₃] (L = PPh₃ lub P(1-Naftyl)₃); także wymiana jednej grupy metylowej na 1-Naftyl w [Ru(MeCOCHCOMe)₃] powoduje znaczny spadek aktywności katalitycznej kompleksu - zapewne odpowiedzialny jest za to głównie efekt steryczny 1-Naftylu.

8. Wymiana PPh₃ w kompleksach typu [RuCl₂L₃] na fosfiny o silniejszych właściwościach donorowych (L = PEt₃, P(NMe₂)₃, P(OEt)₃) powoduje drastyczny spadek szybkości izomeryzacji. Zapewne zbytni wzrost gęstości elektronowej na atomie metalu i brak ligandów  $\pi$ -akceptorowych jest wysoce niekorzystny dla właściwości katalitycznych badanych prekursorów.

9. Kompleksy z difosfinami są znacznie mniej aktywne katalitycznie niż ich analogi z monofosfinami, niemniej jednak są aktywne; stwarza to nadzieję wykorzystania kompleksów z

Tablica 3.8.4b

126

chiralnymi difosfinami w reakcjach z prochiralnymi układami allilowymi i w stereoróżnicowaniu kinetycznym.

 Kompleksy kationowe generowane in situ z [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] i [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] w sposób opisany w p.3.2 nie wykazują zbytniej aktywności katalitycznej.

11. Możliwe jest zwiększenie aktywności prekursora ( $[RuCl_2(1,5-COD)]_x$ ,  $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ ) poprzez przekształcenie go *in situ* w kompleks hydrydowy w reakcji z NaBH₄. Wysoka aktywność kompleksu otrzymanego *in situ* w reakcji  $[RuCl_2(1,5-COD)]_x$  z NaBH₄ w metanolu jest szczególnie interesująca, jako że sam  $[RuCl_2(1,5-COD)]_x$  jest całkowicie nieaktywny w umiarkowanych temperaturach.

12. Względna aktywność katalityczna badanych kompleksów bardzo silnie zależy od temperatury reakcji. Badając izomeryzację olejów roślinnych zauważyłem, że wpływ ligandów (ogólnie struktury kompleksu) na jego aktywność katalityczną jest wyraźny w niskich temperaturach, a niewielki w wysokich [272]; oleje: sojowy, rzepakowy i rycynowy izomeryzowały praktycznie ilościowo w 60°C (2M oleju, 0,01M kompleksu w TCE lub CH₂Cl₂) wobec [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] lub [RuCl(H)(CO)(PPh₃)₃], gdy tymczasem [RuCl₂(PPh₃)₃], [RuH₂(PPh₃)₄], [RuCl₂(1,5-COD)]_x i [Ru(acac)₃] były w tych warunkach praktycznie nieaktywne.

Tablica 3.8.4a.

Wpływ struktury kompleksów Ru(III), Ru(II) i Ru(0) na skład produktów izomeryzacji alkoholu 3,3-dimetyloallilowego ^{a)}

Katalizator	t [°C]	τ [h]	Me Me	Me Me CHO	Me CHO	Me OH	H ₂ O	x
[RuCl3*3H2O]	140	4	20	20	24	29	2	5
[Ru(acac)3]	140	4	63	8	7	16	2	4
[RuCl ₂ (PPh ₃ ) ₃ ]	140	4	31	4	19	39	0	7
[RuCl ₂ L ₃ ]	140	4	62	3	14	11	4	6
$L = (o-Me-C_6H_4)_3P$								
[RuCl ₂ L ₃ ]	140	4	31	4	25	32	0	8
$L = (p-Cl-C_6H_4)_3P$								
[RuCl ₂ (PEt ₃ ) ₃ ]	140	4	19	3	23	48	4	4
[RuCl ₂ (AsPh ₃ ) ₃ ]	140	4	24	20	15	27	0	14
[RuCl ₂ (dppe) ₂ ]	140	4	87	1	4	5	3	1
[RuCl ₂ (1,5-COD)] _X	140	4	12	3	15	14	2	54
[Ru(CO) ₃ (PPh ₃ ) ₂ ]	140	4	64	4	13	19	0	0

 a) - w tabeli podano skład (w % wag.) destylatu, otrzymanego po oddestylowaniu lotnych składników mieszaniny poreakcyjnej znad katalizatora; wydajność destylatu wahała się w granicach 80 + 95% wag.;

X - nieznane składniki destylatu;

dppe - 1,2-bis(difenylofosfino)etan.

Wpływ struktury kompleksów Ru(III), Ru(II) i Ru(0), na skład produktów izomeryzacji alkoholu allilowego ^{a)}

Katalizator	t	τ	<i>─</i> ^{ОН}	СНО	СНО	~_он	H ₂ O	x
10-10-00-00	[°	[h]	1.1.1.1.1.1		17.4828			
	C]							
[RuCl ₃ *3H ₂ O]	120	4	22	38	17	21	2	0
[Ru(CO)3(PPh3)2]	120	4	54	16	5	18	7	0
[RuCl ₂ (AsPh ₃ ) ₃ ]	120	4	15	36	27	20	1	1
[RuCl(H)(CO)(PPh ₃ )] ₃	120	4	28	24	21	25	2	0
[RuCl ₂ (PEt ₃ ) ₃ ]	120	4	20	35	18	26	1	0

 a) - w tabeli podano skład (w % wag.) destylatu otrzymanego po oddestylowaniu lotnych składników mieszaniny poreakcyjnej znad katalizatora; wydajność destylatu wahała się w granicach 75 ÷ 90% wag.;

X - nieznane składniki destylatu.

Jednakże w temperaturze 212°C (bardzo niskie stężenia kompleksów: 35-110ppm w przeliczeniu na ruten) wszystkie wymienione w poprzednim zdaniu kompleksy, a także [RuCl₂(AsPh₃)₃] i [RuH₂(PPh₃)₄] wykazywały zbliżoną aktywność; prawdopodobnie wszystkie te prekursory ulegały w tej wysokiej temperaturze przekształceniu w podobne formy aktywne [272,273].

Porównując różne kompleksy rutenu używam pojęcia "aktywność katalityczna", mimo iż nie prowadziłem odpowiednich badań kinetycznych, a więc obserwowane i cytowane w pracy różnice pomiędzy reakcjami nie są rezultatem porównywania stałych szybkości, a jedynie stopni przemiany układu allilowego po ustalonym czasie, w danej temperaturze. Jednakże wielokrotnie różnice w przebiegu reakcji były tak duże, iż przyjęta metoda pozwala inerpretować otrzymane wyniki jako wynikające z różnic strukturalnych (różnic w aktywności katalitycznej) pomiędzy katalizatorami.

Jak zaznaczyłem na początku, wpływ struktury prekursora na szybkość izomeryzacji badałem również na innych reakcjach modelowych, np. reakcji izomeryzacji 1,5-cyklooktadienu i eteru allilowo-fenylowego. Uzyskane rezultaty były jakościowo i ilościowo zbliżone do tych uzyskanych z reakcji izomeryzacji safrolu.

BALOYOLEBI DESERTO
 BALOYOLEBI DESERTO

Tablica 3.8.4c

Wpływ struktury kompleksów Ru(III), Ru(II) i Ru(0) na ich aktywność katalityczną w reakcji izomeryzacji 1-allilo-3,4-metylenodioksybenzenu ^{a)}

Kompleks Rutenu	t [°C]	τ [h]	Rozpuszczalnik	ε [%]
[Ru(acac)3]	60	3	CHCl ₃ b)	0
[Ru(acac)3]	120		C ₆ H ₆	99
cis-[Ru(CF3COCHCOCH3)3]	120	2	C ₆ H ₆	67
trans-[Ru(CF3COCHCOCH3)3]	120	2	C ₆ H ₆	58
[Ru(MeCOCHCO(1-Naftyl))3]	120	3	C ₆ H ₆	35
[RuCl ₂ (PPh ₃ ) ₃ ]	60	3	CHCl ₃	21
[RuCl ₂ (PPh ₃ ) ₃ ]	60	3	CF ₃ CH ₂ OH	54
[RuCl ₂ (PPh ₃ ) ₃ ]	60	3.	C ₆ H ₆	12
[RuCl ₂ (PPh ₃ ) ₃ ] + NaBH ₄ ^{c)}	60	3	МеОН	~100
$[RuCl_2(PPh_3)_3] + NaBH_4^{c})$	60	1	МеОН	76
[RuCl ₂ ((p-Cl-C ₆ H ₄ ) ₃ P) ₃ ]	60	3	CF ₃ CH ₂ OH	14
[RuCl ₂ ((p-MeO-C ₆ H ₄ ) ₃ P) ₃ ]	60	3	C ₆ H ₆	16
[RuCl ₂ ((o-Me-C ₆ H ₄ ) ₃ P) ₃ ]	60	3	C ₆ H ₆	13
a final for the sector states	60	3	CF ₃ CH ₂ OH	0
[RuCl ₂ (PEt ₃ ) ₄ ]	60	3	CHCl3	0
	60	3	МеОН	72
[RuCl ₂ ((P(OEt) ₃ ) ₄ ]	100	2	C ₆ H ₆ d)	0
[RuCl ₂ (AsPh ₃ ) ₃ ]	60	3	CHCl ₃	0
[RuCl ₂ (1,5-COD)] _x	60	3	CHCl3	0
[RuCl ₂ (1,5-COD)] _x	40	3	CF ₃ CH ₂ OH	13
$[RuCl_2(1,5-COD)]_x + NaBH_4^{c)}$	60	3	МеОН	100
$[RuCl_2(1,5-COD)]_x + NaBH_4^{c)}$	40	3	MeOH	54
[RuCl ₂ (NBD)] _x	60	3	C ₆ H ₆	0
$[RuCl_2(NBD)]_x + NaBH_4^{c})$	60	3	EtOH	89
$[RuCl_2(P(NMe_2)_3)_3]$	60	3	C ₆ H ₆	0
[RuHCl(PPh ₃ ) ₃ ]	60	3	C ₆ H ₆	87
[RuH ₂ (PPh ₃ ) ₄ ]	60	3	C ₆ H ₆ e)	0
	120	3	C ₆ H ₆	99

a) - stężenie 1-allilo-3,4-metlenodioksybenzenu - 2M; stężenie [Ru] - 0,02M;

b) - w C₆H₆, CF₃CH₂OH i Cl₂C=CCl₂ (TCE)  $\varepsilon = 0$ ;

c) - B/Ru = 6; d) - w MeOH i  $CH_2Cl_2 \varepsilon = 0$ .

e) - w Cl₂C=CCl₂  $\varepsilon = 0$ .

Wpływ struktury kompleksów Ru(III), Ru(II) i Ru(0) na ich aktywność katalityczną w reakcji izomeryzacji 1-allilo-3,4-metylenodioksybenzenu ^{a)}

Tablica 3.8.4d

Kompleks Rutenu	t [°C]	τ[h]	Rozpuszczalnik	ε [%]
[RuHCl(CO)(PPh ₃ ) ₃ ]	40	1,5	Cl ₂ C=CCl ₂	75
and south the state of the	40	1,5	C ₆ H ₆	70
the state of the state of the state	40	1,5	THF	65
division and second sizes of	40	1,5	CHCl ₃	60
$[RuHCl(CO)(PPh_3)_3] + KPF_6$	80	2	CF ₃ CH ₂ OH	96
	40	3	CF.3CH2OH	12
$[RuHCl(CO)(PPh_3)_3] + HPF_6^{(6)}$	60	3	THF	54
	40	1,5	Cl ₂ C=CCl ₂	53
[RuHCl(CO)(P(1-Naftyl) ₃ ) ₃ ]	40	1,5	C ₆ H ₆	52
	40	1,5	THF	47
	40	1,5	CHCl3	46
$[RuHCl(CO)(P(o-Me-C_6H_6)_3)_3]$	40	3	CF ₃ CH ₂ OH ^{c)}	0
	120	3	TCE	98
[RuHCl(CO)(PPh ₃ )(dppe)]	60	3	CHCl ₃ d)	0
	120	3	TCE	99
	60	3	THF	34
[RuH ₂ (CO)(PPh ₃ ) ₃ ]	60	3	MeCN	100
	60	3	Cl ₂ C=CCl ₂	72
[RuH ₂ (CO)(PPh ₃ )(dppe)]	60	3	THF	11
states with the Party	120	3	C ₆ H ₆	100
	40	1,5	Cl ₂ C=CCl ₂	79
and the second sec	40	1,5	C ₆ H ₆	75
[Ru(CO) ₃ (PPh ₃ ) ₂ ]	40	1,5	THF	84
and the second se	40	6	THF + HPF ₆ ^{b)}	36
	40	6	THF + HBF ₄ b)	46
	40	1,5	CHCl3	84
[Ru(CO) ₃ L ₂ ]	40	3	TCE	65
$L = (p-MeOC_6H_4)_3P$	11111		1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.	
[Ru(CO) ₃ (dppe)]	40	3	CF ₃ CH ₂ OH	10
	120	3	TCE	99

a) - stężenie 1-allilo-3,4-metlenodioksybenzenu - 2M; stężenie [Ru] - 0,02M;

b) - 0,5% HPF₆ lub HBF₄;

c) - w MeOH i CH₂Cl₂  $\varepsilon = 0$ ;

d) - w C₆H₆ i Cl₂C=CCl₂  $\varepsilon$  = 0.

3.8.5. Wpływ rozpuszczalników na szybkość i kierunek reakcji pomiędzy układem allilowym a kompleksem rutenu

Badania efektów rozpuszczalnikowych w reakcjach funkcyjnie podstawionych propenów z kompleksami rutenu dostarczyły wielu cennych informacji o mechanizmach tych złożonych procesów. Muszę jednak zaznaczyć, iż pojęcie "rozpuszczalnik" traktowałem często dość szeroko, nazywając tak wszystkie związki dodawane do środowiska reakcji modelowych w ilościach porównywalnych z liczbą moli substratu. A więc "rozpuszczalnikami" były nie tylko benzen, THF, CCl₄, TCE, itp., ale także niektóre układy allilowe, PPh₃, PhCHO i wiele innych związków. Główną reakcją modelową była izomeryzacja 1-allilo-3,4-metylenodioksybenzenu (safrolu) katalizowana przez [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] i [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] - najaktywniejsze i najbardziej wszechstronne katalizatory migracji wiązania spośród tych, które badałem. Problem efektów rozpuszczalnikowych pojawiał się również w szeregu innych reakcji, np. izomeryzacji allilobenzenu, eteru allilowo-fenylowego, allilotrimetylosilanu, itd., katalizowanych przez [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] i [RuHCl(CO)(PPh₃)₃].

Rezultaty badań nad efektami rozpuszczalnikowymi w reakcji izomeryzacji safrolu wobec [Ru(CO)₃L₂] i [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] zamieściłem w tablicach 3.8.5a i b. Analizując zawarte w nich dane, podzieliłem wszystkie badane rozpuszczalniki na trzy grupy:

a) Takie, w których migracja wiązania podwójnego zachodzi bez przeszkód, z szybkością porównywalną do szybkości reakcji wzorcowej, tj reakcji w benzenie;

należą tu: C₆H₆, CH₃COCH₃, CH₂Cl₂, CCl₄, Cl₂C=CCl₂, PhMe, MeCOOEt, Et₂O, THF, EtI, EtBr, i-PrCl, DMF, sulfolan; BrCH₂CH₂Br, CF₃CHBrCl;

Zwraca uwage fakt, iż izomeryzacja biegnie w halogenkach alkilowych, podczas gdy halogenki allilowe (same nie ulegające izomeryzacji) i benzylowe hamują ją całkowicie. To bardzo ważny dowód potwierdzający, iż obecność halogenu w pozycji allilowej lub benzylowej jzomeryzowanego związku lub rozpuszczalnika powoduje przekształcanie prekursorów w nieaktywne formy. Jak to już omawiałem wcześniej (p.3.7), dochodzi wówczas do utleniającej addycji halogenku do [Ru], z rozerwaniem wiązania C-halogen i tworza się kompleksy halogeno- $\pi$ -allilowe lub (w przypadku halogenków benzylu) halogeno-o-karbylowe. Prawdopodobnie utleniająca addycja ma miejsce również w reakcjach z halogenkami alkilowymi, np. jodkiem etylu lub 1,2-dibromoetanem. Jednakże tworzace sie wówczas kompleksy halogeno-σ-karbylowe moga ulegać przekształceniu w aktywne kompleksy hydrydo- $\pi$ -olefinowe w wyniku typowej eliminacji wodoru z pozycji  $\beta$  w ligandzie σ-karbylowym [2]. Podobnie fakt, iż izomeryzacja safrolu biegnie w octanie etylu a nie zachodzi w octanie allilu (który również nie izomeryzuje w niskich temperaturach), może być wyjaśniony utleniającą addycją estru do [Ru], z utworzeniem mało aktywnych kompleksów. Równie ciekawe było to, iż izomeryzacja zachodziła w sulfolanie, podczas gdy sulfidy (Et₂S i nie ulegające izomeryzacji sulfidy allilowe) i sulfotlenki (DMSO i nie ulegający izomeryzacji sulfotlenek allilowo-fenylowy), blokowały ją całkowicie. A więc, gdy siarka traci swe silnie koordynujące właściwości (a tak jest w sulfolanie), migracja wiazania w safrolu zachodzi bez przeszkód. Z tych samych powodów izomeryzacji ulega łatwo 2,5-dihydro-1,1-dioksotiofen, a nie ulegaja jej

wspomniane wyżej sulfotlenki i sulfidy allilowe. Powyższe obserwacje są doskonałym potwierdzeniem tezy, iż to właśnie efekty koordynacyjne są odpowiedzialne za brak reaktywności niektórych układów allilowych i blokowanie reakcji przez podobne (gdy chodzi o zdolności kompleksujące) rozpuszczalniki.

b) Takie, które mniej lub bardziej zmniejszają szybkość migracji w porównaniu z reakcją wzorcową, tj. reakcją w roztworze benzenu;

należą tu: MeCN, CH₂=CHCH₂CN, PhCHO, CH₂=CHCH₂COOH, heksan, PhCH₂OH, MeOH, CHCl₃, PhC(Me)₂OOCH₂CH=CH₂, p-ksylen, mezytylen, CF₃COOH, THF + HPF₆, PPh₃, Et₃N, HCOOH;

Zmniejszanie szybkości izomeryzacji safrolu przez MeCN, CH₂=CHCH₂CN i Et₃N jest z pewnością związane z kompleksującymi właściwościami tych rozpuszczalników. Konkurują one z podwójnym wiązaniem izomeryzowanego alkenu w dostępie do wolnych miejsc koordynacyjnych wokól atomu metalu. Co ważne, sam cyjanek allilu izomeryzuje znacznie wolniej niż safrol, nic więc dziwnego, że on sam oraz podobny do niego acetonitryl spowalniają izomeryację safrolu. Podobnie spadek szybkości reakcji w szeregu benzen > toluen > p-ksylen > mezytylen bardzo dobrze koreluje ze wzrastającymi  $\pi$ -donorowymi właściwościami tych rozpuszczalników. Podobną zależność obserwowano w reakcji izomeryzacji 1-pentenu wobec [H₄Ru₄(CO)₁₁P(OEt)₃] [233]. Może to także oznaczać, iż nadmierny wzrost gęstości elektronowej na atomie metalu nie jest korzystny. Potwierdzają to rezultaty badań nad wpływem fosfin na aktywność prekursorów opisane w p 3.8.4. Wzrost  $\sigma$ -donorowych właściwości fosfin, a więc wzrost gęstości elektronowej na atomie metalu (przy jednoczesnym braku ligandów  $\pi$ -akceptorowych), powodował spadek aktywności katalizatorów. Gwałtowny spadek szybkości reakcji w heksanie jest wynikiem małej rozpuszczalności katalizatora w niekoordynujących rozpuszczalnikach.

c) Te, w których migracja wiązania nie zachodzi;

należą tu: Et₂S, DMSO, PhSCH₂CH=CH₂, (CH₂=CHCH₂)₂S, PBu₃, N(CH₂CH=CH₂)₃, P(CH₂CH=CH₂)₃, P(OCH₂CH=CH₂)₃, P(OMe)₃, PhSeCH₂CH=CH₂, CH₂=CHCH₂X (X = Cl, Br, I), PhCH₂X (X = Br,Cl), pirydyna, CH₂=CHCHO, PhC=CCH₂CH=CH₂, eter allilowo-pentachlorofenylowy, heksachlorocyklopentadien, PhCH=NCH₂CH=CH₂.

Analiza wpływu tej grupy rozpuszczalników na izomeryzację safrolu jest szczególnie istotna ze względu na tkwiące w tych wynikach informacje o mechanizmach badanych reakcji. Widać wyraźnie, że migracja wiązania podwójnego w safrolu nie zachodzi, gdy rozpuszczalnik zawiera silnie koordynujące atomu azotu, fosforu, siarki lub selenu. Można też dostrzec, iż izomeryzację safrolu blokują układy allilowe, które same nie ulegają izomeryzacjį i podobnie jak Et₂S, PBu₃, Py, DMSO i P(OMe)₃ zawierają silnie koordynujące atomy. Izomeryzację safrolu blokują też całkowicie halogenki allilowe, które same również nie ulegały izomeryzacji wobec żadnego z badanych przeze mnie kompleksów rutenu.

Opisane powyżej korelacje pomiędzy właściwościami kompleksującymi rozpuszczalników a szybkością migracji wiązania podwójnego w safrolu i innych układach allilowych mają charakter jakościowy. Uważam, iż aktualnie nie ma sposobu na ilościowe ujęcie tej korelacji. Brak bowiem uniwersalnej, ilościowej miary "zdolności kompleksujących" rozpuszczalników.

Tablica 3.8.5b.

Tablica 3.8.5a,

Wpływ rozpuszczalników na izomeryzację 1-allilo-3,4-metylenodioksybenzenu (2M) wobec  $[Ru(CO)_3(PPh_3)_2]$  (0,02M) w temperaturze 40°C (± 0,02°C)

								-
Rozpuszczalnik	τ	3	Rozpuszczalnik	τ	ε	Rozpuszczalnik	τ	З
And Advantage of the local division of the l	[h]	[%]		[h]	[%]		[h]	[%]
C ₆ H ₆	2	93a)	THF + $H_2O^{c}$ )	2	80	CH ₂ =CHCHO	2	<2b)
Cl ₂ C=CCl ₂	2	90a)	$CHCl_3 + H_2O^{c})$	2	72	EtCHO	2	<2
heksan	2	7	THF + HPF6 ^{d)}	2	44	PhCHO	2	5h)
toluen	2	85	i-PrCl	2	75	MeCO ₂ Allil	2	0
p-ksylen	2	80	t-BuCl	2	76	CH2=CHCH2CN	2	45
mezytylen	2	71	EtBr	2	95a)	MeCN	2	35
THF	2	89a)	EtI	2	100	(CH ₂ =CHCH ₂ ) ₂ S	2	0b)
CCl4	2	83a)	i-PrBr	2	75	Et ₂ S	2	0p)
CHCl3	2	78a)	BrCH ₂ CH ₂ Br	2	98	DMSO	2	0b)
CH ₂ Cl ₂	2	94a)	CF ₃ CHBrCl	2	97	sulfolan	2	94
МеСОМе	2	93a)	Cl ₃ CCHCl ₂	2	73	$PPh_3 + C_6H_6$	2	20 ⁱ )
MeCOOEt	2	94a)	PhCH ₂ Br	2	6	$PPh_3 + C_6H_6$	2	5j)
МеОН	2	68	PhCH ₂ Cl	2	5	Et ₂ NH	2	42
CF ₃ CH ₂ OH	2	45	CH2=CHCH2Cl	2	0p)	pirydyna	2	0p)
СН3СООН	2	41	CH ₂ =CHCH ₂ Br	2	0p)	Et ₃ N	2	51
нсоон	2	37	CH2=CHCH2I	2	0p)	PhCH ₂ OH	2	10
CF ₃ COOH	2	40	CH2=CHCH2OH	2	<3	(CH ₂ =CHCH ₂ ) ₃ N	2	<5
PhSCH ₂ CH=CH ₂	2	0	R ¹ OOR ² e)	2	4	PhOH	2	76
t-BuOH	2	89a)	CH2=CHCH2COOH	2	~5	PhSeCH ₂ CH=CH ₂	2	0b)
PhC=CCH2CH=CH2	2	0b)	(CH ₂ =CHCH ₂ ) ₃ P	2	0p)	(AllilO) ₃ P	2	0b)
PhS(O)CH2CH=CH2	2	0р	triazynaf)	2	0p)	C ₆ Cl ₅ OAllil	2	0
CH2=CHCH2CHO	2	0p)	iminag)	2	0p)	C ₅ Cl ₆ ^{k)}	2	0
P(OMe) ₃	2	0b)	acetamid	2	76	DMF	2	85

a) - po 4h w 40°C  $\varepsilon = 100\%$ ; b) - po 2h w 100°C  $\varepsilon < 3\%$ ; c) - ~0,5% H₂O;

d) - ~0,5% HPF₆; e) -  $R^1$  = PhC(Me)₂,  $R^2$  = CH₂CH=CH₂; f) - 2,4,6-trialliloksy-1,3,5-triazyna; g) - PhCH=NCH₂CH=CH₂; h) - po 2h w 100°C  $\varepsilon$  = 95%; i) - [Ru(CO)₃(PPh₃)₂]/PPh₃ = 1:2; j) - [Ru(CO)₃(PPh₃)₂]/PPh₃ = 1:10; k) - heksachlorocyklopentadien. Wpływ rozpuszczalników na izomeryzację 1-allilo-3,4-metylenodioksybenzenu (2M) wobec RuHCl(CO)(PPh₃)₃] (0,02M) w temperaturze 40°C (± 0,02°C)

Rozpuszczalnik	τ	ε	Rozpuszczalnik	τ	3	Rozpuszczalnik	τ	3
a straps of	[h]	[%]		[h]	[%]		[h]	[%]
C ₆ H ₆	2	97a)	THF + H ₂ Oc)	2	71	CH ₂ =CHCHO	2	<2b)
Cl ₂ C=CCl ₂	2	96a)	$CHCl_3 + H_2O^{c})$	2	65	EtCHO	2	<2
heksan	2	5	THF + HPF6 ^{d)}	2	57	PhCHO	2	5f)
toluen	2	83	i-PrCl	2	85	MeCO ₂ Allil	2	0
p-ksylen	2	70	t-BuCl	2	82	CH2=CHCH2CN	2	45
mezytylen	2	61	EtBr	2	90a)	MeCN	2	35
THF	2	87a)	EtI	2	100	(CH2=CHCH2)2S	2	0p)
CCl ₄	2	93	i-PrBr	2	85	Et ₂ S	2	0ь)
CHCl3	2	49	BrCH ₂ CH ₂ Br	2	100	DMSO	2	0p)
CH ₂ Cl ₂	2	94a)	CF ₃ CHBrCl	2	90	sulfolan	2	94
МеСОМе	2	83a)	Cl ₃ CCHCl ₂	2	81	BrCH ₂ CH ₂ CH=CH ₂	2	<3
MeCOOEt	2	100	PhCH ₂ Br	2	15	Et ₃ N	2	51
МеОН	2	48	PhCH ₂ Cl	2	17	Et ₂ NH	2	42
CF ₃ CH ₂ OH	2	75	CH2=CHCH2Cl	2	0 b)	pirydyna	2	0
СН3СООН	2	40	CH2=CHCH2Br	2	0 b)	PhCH ₂ OH	2	10
нсоон	2	51	CH2=CHCH2I	2	0 b)	РһОН	2	76
CF3COOH	2	36	CH2=CHCH2OH	2	<3	(CH ₂ =CHCH ₂ ) ₃ N	2	<5
PhSCH ₂ CH=CH ₂	2	0p)	R ¹ OOR ² e)	2	~0	$PPh_3 + C_6H_6 g)$	2	6
PhSeCH ₂ CH=CH ₂	2	0b)	CH2=CHCH2COOH	2	~6	$PPh_3 + C_6H_6 h)$	2	0 b)
PhC=CCH2CH=CH2	2	0p)	(CH2=CHCH2)3P	2	0p)	(CH ₂ =CHCH ₂ O) ₃ P	2	0 b)
P(OMe) ₃	2	0b)	acetamid	2	89	DMF	2	95
PhS(O)CH ₂ CH=CH ₂	2	0ь	triazyna ¹⁾	2	0р)	C ₆ Cl ₅ OAllil	2	0
CH2=CHCH2CHO	2	0p)	imina j)	2	0b)	C ₅ Cl ₆ k)	2	0

a) - po 4h w 40°C  $\varepsilon = 100\%$ ; b) - po 2h w 100°C  $\varepsilon < 3\%$ ; c) - ~0,5% H₂O; d) - ~0,5% HPF₆; e) - R¹ = PhC(Me)₂, R² = CH₂CH=CH₂, f) - po 2h w 100°C  $\varepsilon = 95\%$ ;

g) -  $[RuHCl(CO)(PPh_3)_3]/PPh_3 = 1:2;$  h) -  $[RuHCl(CO)(PPh_3)_3]/PPh_3 = 1:10;$ 

i) - 2,4,6-trialliloksy-1,3,5-triazyna; j) - PhCH=NCH₂CH=CH₂; k) - heksachlorocyklopentadien.

Próby łącznego wykorzystania dwóch liczb: donorowej i akceptorowej (zdefiniowanych przez Gutmanna [234,235]) zawiodły. Wynika to, moim zdaniem, ze sposobu zdefiniowania tych parametrów. Uważam, że korelacje z użyciem liczny donorowej (DN) byłyby dobre wówczas, gdyby atom centralny był równie mocnym akceptorem jak SbCl₅ (użyty do zdefiniowania tej liczby).

Przedstawiona wyżej analiza efektów rozpuszczalnikowych dotyczy reakcji pomiędzy 3-funkcyjnie podstawionymi 1-propenami a [Ru(CO)₃(PPh₃)₂]. Wpływ rozpuszczalników na reakcje z udziałem [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] jest jakościowo i ilościowo podobny. Można to łatwo dostrzec porównując ze sobą dane zawarte w tablicach 3.8.5a i b.

Badałem również izomeryzację wybranych funkcyjnie podstawionych alkenów w rozpuszczalnikach deuterowanych (schemat 3.8.5a). Rezultaty tych badań w istotny sposób przyczyniły się do poznania mechanizmów badanych reakcji izomeryzacji.

Schemat 3.8.5a 0 (d₀, d₁, d₂, ...)^a

## Q = Ph, PhO, MeC(O)NPh $[D] = C_6D_6, CDCl_3, CD_3COCD_3, CD_3OD$ $[Ru] = [Ru(acac)_3], [RuCl_2(PPh_3)_3], [RuHCl(CO)(PPh_3)_3], [Ru(CO)_3(PPh_3)_2]$

Stwierdziłem, że rezultaty tych doświadczeń zależą nie tylko od rodzaju kompleksu rutenu i rozpuszczalnika ale przede wszystkim od temperatury prowadzenia reakcji. Zależności te ilustruje schemat 3.8.5b.



a) Na schemacie pominąłem reakcje w C₆D₆, ponieważ nigdy nie obserwowałem przeniesienia deuteru od tego rozpuszczalnika do produktu izomeryzacji. Reakcje z udziałem [RuCl₂(PPh₃)₃] i [Ru(acac)₃] prowadziłem jedynie w 120°C, ponieważ w niższych temperaturach

szybkość izomeryzacji była mała.d₀, d₁, d₂ - odpowiednio: produkt niedeuterowany, monodeuterowany i dideuterowany;  $L = PPh_3$ ;

Jak widać, jedynie w reakcjach katalizowanych przez [Ru(acac)₃] nie obserwowano przeniesienia deuteru od rozpuszczalnika do produktu migracji wiazania. Oznacza to, iż migracja katalizowana przez ten kompleks nie zachodzi wg mechanizmu hydrydowego. Szczególnie interesujące były jednak rezultaty reakcji katalizowanych przez [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] i [Ru(CO)₃(PPh₃)₂]. Otóż przeniesienie deuteru od rozpuszczalnika do produktu izomeryzacji następowało w mierzalnym stopniu jedynie w wysokich temperaturach. Natomiast w temperaturze 40-60°C nie obserwowałem deuterowanych produktów, mimo iż czasy reakcji wielokrotnie przekraczały  $\tau_{100\%}$ . W przypadku [RuHCl(CO)(PPh₃)₃], dla którego postulowano zarówno mechanizm hydrydowy, jak i hydrydo-πallilowy (patrz p.2.9), sugeruje to, iż migracja wodoru ma charakter wewnątrzcząsteczkowy podobnie jak w przypadku [CoH(CO)4] [2] lub [PtH(PPh₃)2]CLO4 [106]. Możliwe jest również, iż wymiana H-D jest znacznie wolniejsza niż migracja wiązania podwójnego - podobnie jak w przypadku hydrydowego kompleksu niklu [270]. Z kolei dla reakcji katalizowanej przez [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] oznacza to, że mechanizm migracji wiązania jest inny niż mechanizm wymiany H-D. Prawdopodobnie migracja wiązania podwójnego zachodzi wg mechanizmu hydrydo-πallilowego lub ma charakter nadpłaszczyznowego przeniesienia wodoru (1,3-suprafacial hydrogen shift). Natomiast wymianę H-D katalizują kompleksy hydrydowe, tworzące się z prekursora j rozpuszczalników dopiero w wyższych temperaturach. Rezultaty otrzymane dla [RuCl₂(PPh₃)₃] potwierdzają doniesienia literaturowe, iż ten prekursor przekształca się powoli w warunkch reakcji (w obecności donorów H) w kompleks hydrydowy (patrz p.2.9).

Podobne efekty rozpuszczalnikowe obserwowałem także w innych reakcjach izomeryzacji katalizowanych przez [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] i [Ru(CO)₃(PPh₃)₂]. Na przykład eter allilowo-fenylowy i 1,5-cyklooktadien ulegały 100% konwersji do eteru 1-propenylowego i 1,3-cyklooktadienu (40°C, 4h) w C₆H₆, CH₃COCH₃, CH₂Cl₂, CCl₄, Cl₂C=CCl₂, MeCOOEt, THF, Etl, EtBr, i-PrCl, MeOCH₂CH₂OH. Z kolei wprowadzenie do środowiska tych reakcji silnie kompleksujących rozpuszczalników (PBu₃, Et₂S, DMSO, Py) lub funkcyjnie podstawionych propenów o podobnych właściwościach (np. PAllil₃, PhSAllil, PhC=CAllil) skutkowało całkowitym zahamowaniem izomeryzacji.

Badania nad wpływem rozpuszczalników na reakcje pomiędzy alkenem (lub jego funkcjonalizowaną pochodną) a kompleksem rutenu pozwoliły na wyjaśnienie wielu obserwacji poczynionych w trakcie izomeryzacji samych układów allilowych - bez udziału dodatkowego rozpuszczalnika. Dostarczyły też wielu nowych informacji o mechanizmach i związkach pomiędzy strukturą a reaktywnością występujących w badanych reakcjach. Potwierdziły, że jeśli układ allilowy nie ulega izomeryzacji, to będzie również blokował izomeryzację reaktywnych alkenów, np. safrolu czy eteru allilowo-fenylowego. Oczywiście, przyczyny braku reaktywności tych układów (i blokowania izomeryzacji innych, reaktywnych układów) są różne. Może to być rezultat silnego kompleksowania atomu rutenu i tym samym powstawania mało labilnych, nieaktywnych kompleksów. Może to również być rezultat utleniającej addycji funkcjonalizowanego alkenu do [Ru], z rozerwaniem wiązania C-Q lub innego wiązania w obrębie grupy Q (np. O-H, C-H) i znów powstania kompleksów

# 3.9. Mechanizmy katalizowanych przez kompleksy rutenu migracji wiązania podwójnego i izomeryzacji E-Z

Z przeprowadzonych przeze mnie badań wynika, iż mechanizmy zarówno migracji wiązania podwójnego, jak i towarzyszącej jej najczęściej reakcji izomeryzacji Z-E (i E-Z), katalizowanych przez kompleksy rutenu, mogą być bardzo różne - w zależności od rodzaju kompleksu, struktury izomeryzowanego alkenu i warunków reakcji. Szczegółowe badania mechanizmu reakcji izomeryzacji przeprowadziłem w odniesieniu do reakcji katalizowanych przez [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] i [Ru(acac)₃], najważniejszych przedstawicieli kompleksów Ru(0) i Ru(III), spośród wszystkich stosowanych w niniejszej pracy prekursorów. Mniej uwagi poświęciłem kompleksom Ru(II) takim, jak: [RuHCl(CO)(PPh₃)₃], [RuHCl(PPh₃)₃] i [RuCl₂(PPh₃)₃], ponieważ mechanizmy izomeryzacji z ich udziałem są dość dobrze poznane (patrz p.2.8).

#### 1. Mechanizmy migracji wiązania podwójnego

### Mechanizm migracji wiązania podwójnego, katalizowanej przez [Ru(CO)3(PPh3)2]

Propozycję mechanizmu katalizowanej przez [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] migracji wiązania podwójnego przedstawiłem na schemacie 3.9a.

Schemat 3.9a

$$\begin{array}{c} \operatorname{Ru}(\operatorname{CO})_{3}(\operatorname{PPh}_{3})_{2}] \xrightarrow{+\operatorname{So} + \operatorname{O}_{2}} & [\operatorname{Ru}(\operatorname{CO})_{3}(\operatorname{PPh}_{3})(\operatorname{So})]^{a} \\ (1) & (2) \\ \operatorname{So} = \operatorname{C} H_{1} & \operatorname{CL} \operatorname{C} = \operatorname{CCh} & b \end{array}$$

(2) + Q  $\longrightarrow$  [Ru(CO)₃(PPh₃)(Q )] + So (3)



 $[Ru] = [Ru(CO)_m(PPh_3)_n]; m = 2; 3 n = 0; 1$ 

a) Utlenieniu może ulec również druga cząsteczka trifenylofosfiny.

b) Rolę rozpuszczalnika może również pełnić sam substrat allilowy, pod warunkiem, że zawiera atomy lub ugrupowania zdolne do koordynacji atomu metalu, np. atomy tlenu lub pierścień benzenowy. Rozpuszczalnikiem nie może być heksan, a w niskich temperaturach także prosty alken lub dien (np. 1-heksen lub 1,5-heksadien).

Wiele wskazuje na to, iż migracja wiązania podwójnego, katalizowana przez [Ru(CO)₃(PPh₃)₂], przebiega w sposób przedstawiony na schemacie 3.9a. Przekonujące, jak sądzę, dowody przemawiające za tym, iż migracja ta ma charakter nadpłaszczyznowego przeniesienia wodoru typu 1,3 (1,3-suprafacial hydrogen shift), przedstawiłem poniżej (schematy 3.9b i 3.9c) [274].

Schemat 3.9b



(a): 2M 1 lub 2, 0,02M [Ru(CO)₃(PPh₃)₂], C₆D₆, 80°C, 6h.



 $[D] = C_6D_6, CDCl_3, CD_3COCD_3, CD_3OD,$  $[Ru(CO)_3(PPh_3-d_{15})_2]$ 

Analiza informacji zawartych na schematach 3.9a, b i c wskazuje, iż równocześnie:

1. Izomeryzacji O-deuterowanego alkoholu (1) nie towarzyszyło powstawanie β-deuteropropiofenonu [274].

2. Izomeryzacji C-deuterowanego alkoholu (2) nie towarzyszyło powstawanie α-deuteropropiofenonu [274].

3. W niskich temperaturach nie obserwowałem przeniesienia deuteru od rozpuszczalnika do produktu.

4. Nie obserwowałem powstawania deuterowanych produktów, gdy katalizatorem był [Ru(CO)₃(PPh₃-d₁₅)₂]. Oznacza to, iż reakcja ortometalacji nie odgrywa istotnej roli w tworzeniu aktywnej formy z prekursora lub jest procesem znacznie wolniejszym niż izomeryzacja.

5. Z mieszaniny poreakcyjnej z izomeryzacji allilobenzenu w  $C_6D_6$  wydzieliłem kompleks rutenu (zanieczyszczony tlenkiem fosfiny), zawierający skoordynowany  $C_6D_6$ , co jednoznacznie wynikało z analizy widma masowego tego kompleksu (Rys.3 i 4). Z literatury wiadomo, iż fosfinowe kompleksy Ru (np. [RuCl₂(PPh₃)₃] [275]) oddysocjowują w benzenie cząsteczkę fosfiny; w obecności tlenu - a tak prowadziłem wszystkie reakcje - tworzy się tlenek fosfiny.

Podobny mechanizm proponowany był dla izomeryzacji alkenów katalizowanej przez karbonylki żelaza [2,160] i eterów allilowych katalizowanej przez kationowe kompleksy rodu [180].





Fig.3. Mass spectrum of the complex separated from the reaction products of  $[Ru(CO)_3(PPh_3)_2]$  with C₆D₆ (contains triphenylphosphine oxide). The reaction conditions: 120°C; 3 hours



139

Rys.4. Widmo masowe [Ru(CO)₃(PPh₃)₂]; widmo masowe trifenylofosfiny jest praktycznie identyczne

Fig.4. Mass spectrum of [Ru(CO)₃(PPh₃)₂]; The spectrum of triphenylphosphine is practically identical

Mechanizm migracji wiązania podwójnego, katalizowanej przez [Ru(acac)3]

Propozycję mechanizmu migracji wiązania podwójnego katalizowanej przez [Ru(acac)₃] przedstawiłem na schemacie 3.9d.

Następujące fakty eksperymentale przemawiają za takim właśnie przebiegiem reakcji:

Podobnie jak w przypadku reakcji katalizowanej przez [Ru(CO)₃(PPh₃)₂], izomeryzacji
 O-deutero-1-fenylo-2-propen-1-olu nie towarzyszy powstawanie β-deuteropropiofenonu. Również
 Georgoulis i inni badajac izomeryzację kilku innych O-deuterowanych, drugorzędowych alkoholi
 allilowych wobec [Ru(acac)₃] nie obserwowali powstawania β-deuterowanych ketonów [144].

2. Izomeryzacji 1-deutero-1-fenylo-2-propen-1-olu nie towarzyszy powstawanie α-deuteropropiofenonu [208].

138



3. Nie obserwowałem przeniesienia deuteru od rozpuszczalnika (CD₃OD) do produktu izomeryzacji eteru allilowo-fenylowego, tj. do eteru fenylowo-(1-propenylowego) [208].

4. W reakcji izomeryzacji allilobenzenu, katalizowanej przez  $\Delta(+)$ -[Ru(acac)₃], katalizator zachowuje wyjściową czynność optyczną [208].

5. W reakcjach izomeryzacji allilobenzenu katalizowanych przez cis- lub trans-[Ru(tfacac)₃] konfiguracja katalizatora nie ulega zmianie [208].

6. W reakcji  $\Delta(+)$ -[Ru(acac)₃] z MeCN i HX (X = ClO₄, BF₄, PF₆) otrzymywałem chiralne kompleksy kationowe typu  $\Delta(+)$ -[Ru(acac)₂(MeCN)₂]X [276]. Kompleksy te w reakcji z R¹COCH₂COR² tworzą chiralne  $\Delta(+)$ -[Ru(acac)₂(R¹COCHCOR²)]. Oznacza to, iż wymiana liganda 1,3-diketonianowego jest całkowicie stereoselektywna, a konfiguracja wokół atomu rutenu jest cały czas zachowana - zarówno w kompleksie kationowym jak i obojętnym [276]. Wobec tego uwolnienie nawet dwóch miejsc koordynacyjnych w prekursorze (co jest warunkiem poprawności proponowanego mechanizmu izomeryzacji) jest możliwe i nie oznacza zmiany wyjściowej konfiguracji katalizatora.

#### Mechanizm migracji wiązania podwójnego, katalizowanej przez [RuHCl(CO)(PPh3)3]

Z danych literaturowych wynika, iż mechanizm migracji wiązania podwójnego, katalizowanej przez ten kompleks, ma złożony charakter [210] - patrz rozdział 2.8. Reakcja zachodzi głównie wg mechanizmu hydrydowego, ale należy również uwzględnić udział zachodzi głównie wg mechanizmu hydrydowego, ale należy również uwzględnić udział mechanizmu hydrydo-π-allilowego [210]. Taki sam mechanizm potwierdzono również dla strukturalnie analogicznego kompleksu osmu - [OsHCl(CO)(PPh₃)₃] [210]. Z moich badań wynika jednak, że migracja wodoru (i towarzysząca jej migracja wiązania podwójnego), katalizowana przez [RuHCl(CO)(PPh₃)₃], może mieć również charakter procesu wewnątrzcząsteczkowego. W reakcji izomeryzacji allilobenzenu nie obserwowałem bowiem przeniesienia deuteru od rozpuszczalnika (CDCl₃, CD₃COCD₃) do produktu, jeśli temperatura reakcji była niska (do 80°C). Nieznaczne deuterowanie produktu obserwowałem dopiero po kilkugodzinnym ogrzewaniu reagentów w 120°C. Jest oczywiście możliwe, że wymiana H-D zachodzi znacznie wolniej niż migracja wiązania podwójnego - jak to ma miejsce w przypadku izomeryzacji 1-butenu, katalizowanej przez hydrydowy kompleks niklu [270]. Moim zdaniem tak duża różnica pomiędzy szybkością migracji wodoru a wymianą H-D z rozpuszczalnikiem jest mało prawdopodobna. Jest też możliwe, że wymiana H-D zachodzi poprzez inne formy aktywne niż migracja wiązania podwójnego, tworzące się powoli w środowisku reakcji z [Ru] i deuterowanych rozpuszczalników.

#### 2. Izomeryzacja Z-E (i E-Z)

Produktami większości badanych przeze mnie reakcji izomeryzacji funkcyjnie podstawionych alkenów były mieszaniny izomerów konfiguracyjnych. Jednakże w niektórych reakcjach katalizowanych przez [RuHCl(CO)(PPh₃)₃], a zwłaszcza przez [Ru(CO)₃(PPh₃)₂], stosunek Z/E był bardzo wysoki lub nawet tworzyły się wyłącznie izomery Z. Analiza tych reakcji, w których obserwowałem wysoką selektywność (wysoki stosunek Z/E), wskazuje na trzy przyczyny jej wystąpienia: - czynniki steryczne, pochodzące od funkcyjnie podstawionego alkenu (duża grupa funkcyjna - np. Ph₃C, Me₃Si);

- czynniki steryczne, pochodzące od kompleksu metalu; oddziaływanie pomiędzy grupą Q a dużymi ligandami (fosfinami), co wymusza konfigurację (Z)-skoordynowanego alkenu i potem produktu;
- specyficzne efekty koordynacji, wynikające z udziału grupy Q w tworzeniu kompleksu aktywnego.

## Izomeryzacja Z-E katalizowana przez [Ru(CO)3(PPh3)2]

W pierwszym etapie katalizowanej przez ten kompleks izomeryzacji układów allilowych tworzą się izomery (Z)-1-propenylowe. Z moich badań wynika jasno, iż w wielu reakcjach katalizowanych przez [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] ma miejsce izomeryzacja Z-E. Szereg razy obserwowałem bowiem zmniejszanie się stosunku Z/E w miarę postępu reakcji. Stwierdziłem także, że [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] katalizuje izomeryzację Z-E w eterze fenylowo-((Z)-1-propenylowym). Co ciekawe, kompleks ten katalizuje również izomeryzację (Z)-1,2-difenyloetenu do równowagowej mieszaniny (prawie wyłącznie izomer (E)) (Z)- i (E)-1,2-difenyloetenów. Po 3h reakcji w 60°C (w TCE lub w CH₂Cl₂) otrzymywałem równowagowe mieszaniny obu izomerów (E/Z > 50). Udział kompleksów hydrydo- $\pi$ -allilowych w tej reakcji jest oczywiście wykluczony. Potwierdza to również koncepcję, iż kompleksy takie nie biorą udziału w migracji wiązania podwójnego. Stanowi wobec tego dodatkowy argument przemawiający za tym, iż migracja wiązania podwójnego, katalizowana przez [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] przebiega tak, jak to zaproponowałem na schemacie 3.8a.


Jest to, jak widać, propozycja mechanizmu analogiczna do proponowanej dla [Fe(CO)₅] [2]. Co ciekawe, mimo, iż kompleksy (1) i (2) mają charakter rodników, dodanie do środowiska reakcji izomeryzacji (Z)-1,2-difenyloetenu galwinoksylu lub p-t-butylofenolu nie spowodowało istotnej zmiany szybkości ustalania się równowagi Z-E.

Jak wspomniałem wcześniej, w niektórych reakcjach katalizowanych przez [RuHCl(CO)(PPh₃)₃], a zwłaszcza przez [Ru(CO)₃(PPh₃)₂], powstawały prawie wyłącznie izomery (Z)-1-propenylowe. Przykładem mogą być katalizowane przez [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] izomeryzacje eteru allilowo-(o-bromofenylowego), N-allilo-N-(o-bromofenylo)acetamidu, czy też przedstawiona na schemacie 3.9f izomeryzacja o-hydroksyallilobenzenu.



Jeśli przyjąć, że migracja wiązania zachodzi poprzez 1,3-suprafacjalne, nadpłaszczyznowe przeniesienie wodoru, stan przejściowy w tej reakcji może wyglądać następująco:



Jak widać, udział grupy OH w koordynacji rutenu wymusza konfigurację (Z) produktu migracji. Przypuszczalnie podobne efekty występują w reakcjach izomeryzacji eteru allilowo-(obromofenylowego) i N-allilo-N-(o-bromofenylo)benzamidu, w których również obserwowałem powstawanie głównie izomerów (Z). Za takim udziałem zdolnych do koordynacji grup w pozycji orto przemawia brak selektywności w reakcjach izomeryzacji eterów allilowo-(p-metoksy- i p-bromofenylowego) i powstawanie głównie izomeru (E) w reakcji izomeryzacji p-metoksyallilobenzenu (jak dla niepodstawionego allilobenzenu).

## Izomeryzacja Z-E katalizowana przez [Ru(acac)3]

Jak to już zaznaczyłem, w przeciwieństwie do reakcji katalizowanych przez  $[Ru(CO)_3(PPh_3)_2]$  i  $[RuHCl(CO)(PPh_3)_3]$ , w reakcjach izomeryzacji katalizowanych przez  $[Ru(acac)_3]$  powstają najpierw izomery (E)-1-propenylowe [182,208]. Izomeryzacja E-Z w reakcjach katalizowanych przez  $[Ru(acac)_3]$ , zachodzi, jak sądzę, tak, jak to przedstawiłem na schemacie 3.9b, a więc wskutek obrotu wokół wiązania C-C w kompleksie hydrydo- $\sigma$ -karbylowym, będącym zawsze w równowadze z kompleksem hydrydo- $\pi$ -allilowym (5). Szczegółowe badania kinetyki migracji wiązania podwójnego i towarzyszącej jej E-Z izomeryzacji, katalizowanej przez Ru(acac)_3, opublikowałem wcześniej [182].

## Izomeryzacja Z-E katalizowana przez [RuHCl(CO)(PPh3)3]

Zaobserwowałem, że (Z)-1,2-difenyloeten ulega pod wpływem [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] (w TCE, CH₂Cl₂ lub CD₃OD) izomeryzacji Z-E. Po 3h reakcji w 60°C otrzymywałem równowagowe mieszaniny obu izomerów (E/Z > 50). Stwierdziłem również, że 1,2-difenyloeteny ulegają powoli deuterowaniu, gdy reakcję izomeryzacji prowadziłem w CD₃OD. Po 3h w 60°C stopień zdeute-rowania (oznaczony metodą MS) wynosił ~10%.

Dane literaturowe, które przedstawiłem w p.2.8, dotyczące wymiany H-D w (E)-1,2-dideuteroetenie oraz izomeryzacji 1,2-dideutero-1-pentenu wskazują jednaznacznie na udział [Ru]-H w tych reakcjach. Zapewne także badana przeze mnie izomeryzacja Z-E difenyloetenu zachodzi wg typowego mechanizmu z udziałem kompleksu hydrydowego [2,183]. Jednakże niski stopień przeniesienia deuteru od rozpuszczalnika do alkenu, wskazuje wyraźnie, że izomeryzacja jest znacznie szybsza niż wymiana H-D. Sądzę, iż jest także możliwe, że izomeryzacja Z-E katalizowana przez [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] zachodzi bez udziału liganda hydrydowego, a więc tak, jak w przypadku [Ru(CO)₂(PPh₃)₂].

Na zakończenie chciałbym wyraźnie podkreślić, iż wszystkie propozycje mechanizmów badanych reakcji migracji wiązania podwójnego dotyczą obszaru niskich temperatur. Jest bowiem bardzo mało prawdopodobne, by mechanizm izomeryzacji, np. 1-pentenu, allilobenzenu czy eterów allilowo-arylowych, był taki sam, jak mechanizm izomeryzacji np. 5-fenylo-3-pentyn-1-enu, kwasu 3-butenowego lub olejów roślinnych. Izomeryzacja tych pierwszych przebiegała bowiem łatwo już w temperaturach 40-60°C, podczas gdy tych drugich dopiero w 140-220°C.

3.10. Możliwości wykorzystania wyników badań w syntezie organicznej - podsumowanie

Jednym z najważniejszych celów pracy było pokazanie, iż izomeryzacja alkenów i ich pochodnych, katalizowana kompleksami tylko jednego metalu (rutenu), może mieć szerokie zastosowanie w syntezie organicznej. W niniejszym rozdziale pokazuję na wybranych przykładach wiele możliwości aplikacyjnych tkwiących, moim zdaniem, w badanych przeze mnie reakcjach. Podaję też szereg warunków dotyczących budowy układów allilowych, jakie muszą być spełnione, aby migracja wiązania podwójnego, prowadząca do pochodnej 1-propenylowej, była możliwa i zachodziła z wysoką wydajnością. Omówiłem również ogólne zasady doboru katalizatora izomeryzacji spośród badanych przeze mnie kompleksów rutenu oraz podałem wskazówki odnośnie do warunków prowadzenia izomeryzacji. Wskazuję też na ograniczenia i trudności, jakie mogą się pojawić przy próbach izomeryzacji niektórych układów allilowych wobec badanych przeze mnie kompleksów rutenu.

1. Możliwości zastosowania migracji wiązania podwójnego do syntez organicznych

Synteza układów typu CH₃CH=CHX - potencjalnych dienofili w reakcjach cykloaddycji lub monomerów 1-propenylowych - analogów monomerów winylowych [274,277]

X = -CN, -COOH, -COOMe, -OR (R = Et, Ph₃C, Me₃Si, MeCH=CH-, ...), -OAr (Ar = Ph, p-O₂N-C₆H₄, p-MeO-C₆H₄, 2-Py, ...), -SiR₃ (R = Me, Ph), -SR (R = t-Bu, CPh₃, SiMe₃), -PPh₂, -NR¹R² (R¹ = R² = SiMe₃, R¹ = -CH=CHMe, R² = SiMe₃, ...)

$$-N$$
 (imidy)  $-N$   $C$   $-R^2$   $R^1 = Me$ , Ph, MeCH=CH-  $R^2 = Me$ , Ph, CMe₃

Otrzymałem wiele układów tego typu - najczęściej z ilościowymi lub wysokimi wydajnościami; niekiedy były to wyłącznie lub prawie wyłącznie izomery (Z).

## Synteza substratów do reakcji typu Hecke'a [274]

Najciekawszymi przykładami reagentów tego typu mogą być - jak sądzę - następujące pochodne 1-propenylowe:



Cyklizacja tych układów w reakcjach typu Hecke a (patrz przykład poniżej), katalizowanych przez kompleksy palladu, prowadziłaby do związków heterocyklicznych.



Synteza pochodnych winylosilanu - substratów do reakcji metatezy i kometatezy z alkenami [15,274]

Niżej wymienione 1-propenylosilany, otrzymane w wyniku izomeryzacji odpowiednich allilosilanów wobec [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] lub [RuHCl(CO)(PPh₃)₃], są nowymi i, jak sądzę, atrakcyjnymi pochodnymi winylosilanu:



Szczególnie interesujące są: chloro- i chlorometylosilany. Obecność chloru stwarza bowiem możliwość dalszej ich modyfikacji (funkcjonalizacji).

Izomeryzacja jako kluczowy etap procesu uwalniania grupy OH, zabezpieczonej ugrupowaniem allilowym

Możliwości wykorzystania kompleksów rutenu w procedurze uwalniania grupy hydroksylowej zabezpieczonej przez ugrupowanie allilowe, testowałem na wielu związkach modelowych. Najciekawszymi wśród nich są, jak sądzę, następujące pochodne cukrów, gliceryny, 1,3-dioksanu i 1,3-dioksolanu [268,278]:



Izomeryzacja tych układów do odpowiednich pochodnych 1-propenylowych wobec [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] zachodziła praktycznie z ilościową wydajnością w krótkim czasie i w niskiej temperaturze. Interesujące jest także to, iż kompleksy rutenu mogły być użyte do izomeryzacji związków, zawierających niezabezpieczone grupy hydroksylowe.

Innym, ciekawym przykładem możliwości syntetycznego wykorzystania izomeryzacji układu, zawierającego grupę OH zabezpieczoną ugrupowaniem eterowym, jest następująca reakcja:



Izomeryzacja układów, w których R = H lub p-X-C₆H₄ (X = drugi pierścień oksepinowy), katalizowana przez [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] zachodziła bardzo łatwo i z ilościową wydajnością. Mogłaby to być metoda syntezy podstawionych:  $\gamma$ -hydroksyaldehydów lub  $\gamma$ -hydroksyketonów, bowiem wprowadzenie jednego podstawnika do pierścienia (do węgla C-3 lub C-4) nie powinno zbytnio utrudnić reakcji.

Izomeryzacja jako kluczowy etap procesu uwalniania grupy SO₃H zabezpieczonej ugupowaniem N-alliloamidowym

Reakcją modelową była tu następująca reakcja:

$$Me \longrightarrow SO_2NH \longrightarrow I. [Ru] Me \longrightarrow SO_3H$$

Ostatecznym produktem był kwas, a więc w warunkach reakcji następowała hydroliza powstałej pochodnej 1-propenylowej, co jest korzystne z praktycznego punktu widzenia.

Synteza 2-etylidenowych pochodnych 1,3-dioksolanu i 1,3-dioksanu - nowych, dwufunkcyjnych monomerów winylowych i nowych pochodnych 1,3-dioksanu i 1,3-dioksolanu [268]



Zsyntezoweałem szereg takich pochodnych w wyniku izomeryzacji odpowiednich pochodnych winylowych, a wydajności reakcji były najczęściej bardzo wysokie lub ilościowe. 2-Etylidenowe pochodne 1,3-dioksolanu i 1,3-dioksanu są atrakcyjnymi, dwufunkcyjnymi monomerami. Przede wszystkim jednak mogą ulegać katalizowanej kompleksami rutenu reakcji otwarcia pierścienia, co stwarza nowe i bardzo ciekawe możliwości aplikacyjne.

Synteza zabezpieczonych ugrupowaniem 1-propenylowym β-hydroksyaldehydów [268]



Jest to przykład wykorzystania reakcji następczej, zachodzącej po migracji wiązania podwójnego. Sądzę, że reakcja ta kryje w sobie duże możliwości aplikacyjne i jest aktualnie przedmiotem moich dalszych intensywnych badań. Być może uda się ją wykorzystać do syntezy szeregu innych  $\alpha$ - i  $\beta$ - podstawionych (zabezpieczonymi grupami OH, NH₂), pochodnych aldehydów i ketonów.

Synteza di- i polifunkcyjnych układów 1-propenylowych do sieciowania struktur polimerowych [274,278] Przykłady tego rodzaju związków zamieściłem poniżej:

Synteza monomerów 1-propenylowych - analogów monomerów winylowych [274,278]

Większość otrzymywanych przeze mnie produktów migracji wiązania podwójnego może pełnić rolę monomerów 1-propenylowych. Niektóre z nich przedstawiłem już wcześniej jako: układy typu MeCH=CHX, pochodne winylosilanu lub związki do sieciowania struktur polimerowych. Tu pokazuję jeszcze kilka innych, nie opisanych dotąd w literaturze.



Synteza nienasyconych kwasów karboksylowych z wykorzystaniem izomeryzacji estrów kwasu 2-allilomalonowego



(1) - hydroliza; (2) - dekarboksylacja

Aktualnie zbadałem izomeryzację dla R = H, ale nie widzę przeszkód dla podobnych przemian, gdy R = Me, Ph, -CH₂OMe i innych.

#### Kompleksy rutenu jako katalizatory izomeryzacji Z-E

Dobrym przykładem może tu być reakcja izomeryzacji (Z)-stilbenu do (E)-stilbenu, katalizowana przez [Ru(CO)₃(PPh₃)₂]. Reakcja zachodziła w łagodnych warunkach (60°C) i z równowagową wydajnością.

## 2. Możliwości wykorzystania izomeryzacji w technologii chemicznej

Istnieje także możliwość wykorzystania rezultatów przeprowadzonych przeze mnie badań w technologii chemicznej. Chodzi tu mianowicie o modyfikację przemysłowych olejów roślinnych (sojowego, lnianego, słonecznikowego i rzepakowego), służących do produkcji żywic alkidowych. Istotą procesu modyfikacji olejów jest izomeryzacja zawartych w nich glicerydów nienasyconych kwasów tłuszczowych. W wyniku migracji wiązań podwójnych z estrów zawierających izolowane układy wiązań podwójnych powstają glicerydy kwasów sprzężonych. Farby i lakiery otrzymane z wykorzystaniem olejów modyfikowanych dają trwalsze powłoki lakiernicze. Opracowałem nie tylko metodykę izomeryzacji olejów, ale również bardzo skuteczną i prostą metodę wydzielania katalizatora z oleju izomeryzowanego. W efekcie otrzymałem oleje izomeryzowane o wysokiej zawartości izomerów sprzężonych, małej zawartości polimerów, jasnej barwie i śladowej zawartości rutenu [272,273].

Na zakończenie tej analizy aplikacyjnych możliwości wykorzystania katalizowanej kompleksami rutenu migracji wiązania podwójnego jeszcze kilka zdań o innych, badanych przeze mnie reakcjach. Na pojedyńczych modelach pokazałem także możliwość syntezy takich układów, jak: ArC=CCH=CHMe, R¹CH=CHCOOR², R¹CH=CHCOR², ArCH=NCH=CHMe, N-(1-propenylowe), pochodne azotowych układów heterocyklicznych, w reakcjach izomeryzacji odpowiednich układów alliłowych, wobec [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] i innych kompleksów rutenu. Także izomeryzacja 1-alkenów do 2-alkenów, alliłoarenów do 1-propenyloarenów, dienów i trienów izolowanych do układów sprzężonych, katalizowane przez [Ru(CO)₃(PPh₃)₂], przebiegały w bardzo łagodnych warunkach. Potwierdza to szczególną pozycję tego kompleksu jako katalizatora izomeryzacji alkenów i ich funkcjonalizowanych pochodnych. Co ważniejsze, nie był on jak dotąd znany jako katalizator migracji wiązania podwójnego i izomeryzacji Z-E, a więc wprowadzenie tego kompleksu do tego typu katalizy stanowi ważny element pracy.

3. Ograniczenia i bariery stosowania w syntezie organicznej, katalizowanej kompleksami rutenu izomeryzacji alkenów i ich funkcjonalizowanych pochodnych.

Aby katalizowana stosowanymi w niniejszej pracy kompleksami rutenu migracja wiązania podwójnego z pozycji allilowej do winylowej mogła być przydatna w syntezie, muszą być spełnione pewne warunki. Dotyczą one budowy związku allilowego, struktury katalizatora oraz warunków prowadzenia reakcji izomeryzacji.

#### Związek allilowy: warunki jaki musi spełniać, by izomeryzacja zachodziła

Jeśli związek allilowy ma ulec izomeryzacji wobec badanych przeze mnie kompleksów rutenu, nie może zawierać następujących elementów strukturalnych:

- halogenu w allilowym fragmencie cząsteczki;

- allilowej, pierwszorzędowej grupy OH;

- nie zabezpieczonych dużymi podstawnikami grup SH i NH2;

- grupy aldehydowej, grupy -SiCl3;

 atomów azotu, siarki, selenu, fosforu (i innych silnie koordynujących atomów i grup atomów) nie osłoniętych dużymi podstawnikami, utrudniającymi kompleksowanie atomu rutenu;

Obecność w układzie allilowym wyżej wspomnianych ugrupowań oraz silnie koordynujących atomów prowadzi bowiem do przekształcenia prekursora w kompleksy nieaktywne (lub mało aktywne) jako katalizatory izomeryzacji. Prowadzi również do innych niż izomeryzacja i niepożądanych przemian substratu allilowego. Jest oczywiście możliwe względnie łatwe pokonanie niektórych trudności związanych z obecnością w układzie allilowym wyżej wspomnianych elementów strukturalnych. Na przykład grupę aldehydową można przeprowadzić w ugrupowanie acetalowe, aminową w bis(trimetylosililową), tiolową w sulfidową (t-Bu lub CPh₃), hydroksylową w eterową, itp. Z kolei obecność takich ugrupowań, jak: -CN, -COOH, -C≡C- spowoduje konieczność znacznego podniesienia temperatury reakcji, ale migracja wiązania podwójnego jest możliwa. W przypadku grupy karboksylowej przeprowadzenie jej w estrową pozwala na obniżenie temperatury reakcji o ~100°C.

## Kompleks rutenu - prekursor katalizatora

Gdy chodzi o dobór katalizatora do izomeryzacji, to szczególnie aktywny i często wysoce selektywny był [Ru(CO)₃(PPh₃)₂]. Kompleks ten może być stosowany do większości z omawianych powyżej syntez. W niektórych przypadkach równie aktywne lub niekiedy aktywniejsze są kompleksy hydrydowe: [RuHCl(CO)(PPh₃)₃], [RuH₂(PPh₃)₄] lub generowane *in situ* z [RuCl₂(PPh₃)₃]. Z kolei do reakcji biegnących w wysokich temperaturach (np. izomeryzacji olejów roślinnych) można stosować różne prekursory (np. [RuCl₂PPh₃)₃], [RuCl₂(1,5-COD)]_x, [Ru(acac)₃]). W temperaturach powyżej 200°C nie obserwowałem bowiem znaczącego wpływu struktury prekursora na wynik reakcji izomeryzacji olejów [272].

## Warunki prowadzenia izomeryzacji

Z moich badań wynika, iż reakcje izomeryzacji układów allilowych mogą być prowadzone w różnorodnych rozpuszczalnikach, np. benzenie, czterochlorku węgla, chloroformie, dichlorometanie, 1,4-dioksanie, tetrachloroetenie. Reakcje z udziałem substratów aromatycznych lub zawierających atomy zdolne do koordynacji atomu metalu nie wymagają stosowania rozpuszczalnika. Z punktu widzenia syntezy organicznej ważne jest także to, iż izomeryzacja może być prowadzona w atmosferze powietrza, a rozpuszczalnik i substrat nie muszą być absolutnie bezwodne. Izomeryzacja nie może być prowadzona w rozpuszczalnikach silnie koordynujących, a więc np. w DMSO, pirydynie, acetonitrylu. Niekorzystna jest także obecność kwasów, szczególnie mocnych. Temperatura reakcji może się wahać w bardzo szerokich granicach (40 - 220°C), w zależności od reaktywności układu allilowego, trwałości substratu i produktu izomeryzacji oraz aktywności i trwałości katalizatora. 4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Niniejsza rozprawa stanowi studium nad reaktywnością układów allilowych, w reakcjach izomeryzacji do odpowiednich pochodnych 1-propenylowych (ogólnie winylowych), katalizowaną przez kompleksy rutenu. Badaniami objęto ponad 200 różnorodnych układów allilowych należących do 3-B, 3-C, 3-Si, 3-Ge, 3-Sn, 3-N, 3-P, 3-O, 3-S, 3-Se, 3-Cl, 3-Br i 3-I podstawionych 1-propenów oraz kilka typów kompleksów Ru(III), Ru(II) i Ru(0) jako prekursorów rzeczywistych katalizatorów. W efekcie możliwe było zakreślenie obszaru zastosowań reakcji izomeryzacji układów allilowych, katalizowanych przez różnorodne kompleksy rutenu w syntezie organicznej. Możliwa była również szeroka dyskusja nad związkami pomiędzy strukturą a reaktywnością w badanych reakcjach.

#### Znaczenie wyników badań w kontekście syntezy organicznej

W kontekście syntezy organicznej efektem badań było znaczne poszerzenie obszaru zastosowań kompleksów rutenu w reakcjach izomeryzacji alkenów, dienów, pochodnych allilobenzenu, alkoholi i szczególnie eterów allilowych. W pracy pokazano również wiele nowych możliwości zastosowania kompleksów rutenu do izomeryzacji nienasyconych ketonów, estrów nienasyconych kwasów, N-alliloamin, N-alliloamidów, N-alliloimidów, allilosilanów. Przede wszystkim jednak opisano szereg nowych zastosowań kompleksów rutenu (a w wielu przypadkach kompleksów metali przejściowych wogóle) jako katalizatorów migracji wiązania podwójnego w: estrach allilowych kwasów karboksylowych oraz kwasu borowego i krzemowego, pochodnych 2-winylo-1,3-dioksanu i 2-winylo-1,3-dioksolanu, sulfidach allilowych, allilodifenylofosfinie, pochodnych B-, Sn- i Ge-allilowych, różnych układach heterocyklicznych, zawierających ugrupowanie allilowe. W efekcie praca zawiera szereg nowych propozycji zastosowania izomeryzacji alkenów i ich funkcjonalizowanych pochodnych do syntezy:

- układów typu MeCH=CHX, potencjalnych dienofili w reakcjach cykloaddycji i nowych monomerów winylowych;
- substratów do reakcji Heckea;
- 1-propenylosilanów, substratów do reakcji metatezy i kometatezy;
- 2-etylidenowych pochodnych 1,3-dioksolanu i 1,3-dioksanu nowych monomerów winylowych i nowych pochodnych 1,3-dioksanu i 1,3-dioksolanu;
- pewnych β-hydroksyaldehydów, w których grupa hydroksylowa jest zabezpieczona ugrupowaniem 1-propenylowym; związki te są produktami następczego (następującego po migracji wiązania podwójnego) otwarcia pierścienia w niektórych 2-etylidenowych pochodnych 1,3-dioksanu; tego rodzaju przemiana nie była dotąd znana, jest to więc nowa, oryginalna metoda syntezy ważnej grupy związków organicznych, jakimi niewątpliwie są β-hydroksyaldehydy;
- di- i polifunkcyjnych układów 1-propenylowych do sieciowania struktur polimerowych.

Pokazano również szereg nowych możliwości zastosowania kompleksów rutenu w procesie uwalniania grup funkcyjnych (-OH i -SO₃H), zabezpieczonych ugrupowaniem allilowym, oraz w reakcjach izomeryzacji Z-E. Zaproponowano również wykorzystanie katalizowanej kompleksami rutenu izomeryzacji przemysłowych olejów roślinnych do otrzymywania olejów modyfikowanych, z przeznaczeniem do produkcji farb i lakierów. Warto dodać, że otrzymane w trakcie badań oleje izomeryzowane (lniany, sojowy, słonecznikowy i rzepakowy) charakteryzowały się wysoką zawartością układów sprzężonych, niską zawartością polimerów i jasną barwą. Opracowano także prostą i efektywną metodę wydzielania katalizatora z olejów izomeryzowanych. Jednym z najważniejszych rezultatów badań było wprowadzenie do reakcji izomeryzacji alkenów i ich pochodnych nowego katalizatora - [Ru(CO)₃(PPh₃)₂], który okazał się niezwykle aktywny i wszechstronny. Izomeryzacje różnych typów układów allilowych katalizowane przez ten kompleks biegły w łagodnych warunkach, z wysokimi lub ilościowymi wydajnościami. Co ważne z punktu widzenia syntezy organicznej, [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] nie wymagał stosowania ściśle bezwodnych i beztlenowych warunków prowadzenia izomeryzacji. Poszerzono również obszar zastosowań jako katalizatorów izomeryzacji kilku innych kompleksów rutenu - szczególnie RuHCl(CO)(PPh₃)₃.

## Związki między strukturą a reaktywnością

Ważnym rezultatem badań jest wiele nowych informacji - niekiedy o charakterze ogólnym - o związkach pomiędzy strukturą a reaktywnością w reakcjach pomiędzy funkcyjnie podstawionymi alkenami a kompleksami rutenu.

Przede wszystkim wykazano, że zasadniczy wpływ na kierunek reakcji pomiedzy kompleksem metalu a funkcyjnie podstawionym alkenem mają kompleksujące właściwości grupy O. Gdy grupa ta nie ma zbyt silnych właściwości kompleksujących, migracja wiazania podwójnego zachodzi i katalizują ją zasadniczo wszystkie badane kompleksy Ru(III), Ru(II) i Ru(0). Ważne jest także to, że szybkość migracji praktycznie nie zależy od rodzaju Q, jeśli ta nie ma zbyt dużej objętości. Z kolei gdy O zawiera atomy azotu, fosforu, siarki lub selenu (nie osłoniete przez duże podstawniki, takie jak: Me₃C, Ph₃C, Me₃Si), o charakterze miekkich lub średnich donorów, nie obserwuje sie migracji wiązania podwójnego. W reakcji pomiedzy alkenem a prekursorem tworzą się wówczas nieaktywne katalitycznie kompleksy rutenu, w ktorych atom metalu jest skoordynowany z alkenem poprzez grupę Q lub grupę Q i wiązanie podwójne równocześnie. Obserwowana zależność pomiedzy kompleksującymi właściwościami grupy Q a kierunkiem reakcji funkcjonalizowanego alkenu z prekursorem ma w dużej mierze charakter ogólny. Jest spełniona dla wszystkich badanych w niniejszej pracy kompleksów rutenu. Bardzo dobrym potwierdzeniem ogólnego charakteru tej zależności były efekty rozpuszczalnikowe obserwowane w reakcjach izomeryzacji 1-allilo-3,4-metylenodioksybenzenu i eteru allilowo-fenylowego (katalizowanych głównie przez [Ru(CO)₃(PPh₃)₂]. [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] i [Ru(acac)₃]). Zaobserwowano mianowicie, iż rozpuszczalniki o średnich lub silnych właściwościach kompleksujących zwalniają, lub całkowicie blokują migracje wiazania podwójnego. Nie stwierdzono jednak korelacji pomiędzy liczbą donorową tych rozpuszczalników, a szybkością izomeryzacji.

Bardzo dużą rolę w badanych reakcjach pomiędzy układami allilowymi a kompleksami rutenu odgrywają efekty steryczne. Wzrost objętości grupy Q oraz wprowadzenie podstawników do

allilowego fragmentu cząsteczki powoduje spadek szybkości migracji wiązania podwójnego. Jednakże w niektórych przypadkach, oddziaływania steryczne grupy Q mogą pełnić pozytywną rolę. Otóż wprowadzenie do Q, zawierającej silnie koordynujące atomy azotu, fosforu lub siarki dużych podstawników (takich jak np. Me₃C, Ph₃C), utrudniających koordynowanie atomu rutenu, umożliwiło izomeryzację szeregu układów N-, P- i S-allilowych. Ponadto wzrost objętości grupy Q powoduje również zwiększenie selektywności niektórych reakcji, tj. wzrost stosunku Z/E powstających pochodnych 1-propenylowych.

Analizując związki pomiędzy strukturą a reaktywnością w badanych reakcjach od strony kompleksów rutenu, można również zauważyć szereg ogólnych prawidłowości. Po pierwsze, kompleksy Ru(II) i Ru(0) są lepszymi katalizatorami izomeryzacji niż badane w niniejszej pracy i znane z literatury kompleksy Ru(III). Po drugie, modyfikacja struktury kompleksu pozwala na zwiększenie jego aktywności i selektywności, ale istnieją tu wyraźne ograniczenia. Na przykład nie udało się znaleźć katalizatora izomeryzacji układów allilowych, zawierających silnie koordynujące grupy oraz chlorowce w pozycji allilowej. Prawdopodobnie, znalezienie katalizatora rutenowego do tych reakcji będzie bardzo trudne.

Próbę kompleksowego podsumowania przeprowadzonych badań nad reakcjami zachodzącymi w układzie 3-funkcyjnie podstawiony 1-propen - kompleks rutenu stanowią schematy 4a i 4b. Na schemacie 4a przedstawiono reakcje zachodzące w badanym układzie, gdy nie dochodzi do rozerwania wiązań w samej grupie funkcyjnej. Natomiast na schemacie 4b pokazano przemiany w badanym układzie, gdy obejmują one także grupę Q. W obu przypadkach prekursorem katalizatora jest [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] - najaktywniejszy i najwszechstronniejszy spośród wszystkich badanych w niniejszej pracy kompleksów rutenu. Dla innych badanych kompleksów rutenu (szczególnie dla [RuHCl(CO)(PPh₃)₃]) schematy te byłyby podobne - a gdy chodzi o typy głównych przemian układów allilowych - praktycznie identyczne. Uznałem jednak, że próba połączenia wszystkich badanych reakcji (katalizowanych przez różne kompleksy rutenu) w jeden ogólny schemat byłaby mało komunikatywna.

Jak widać, reakcje zaczynają się od przekształcenia prekursora w aktywną formę - [Ru] lub [Ru]-H. Aktywna forma powstaje w wyniku oddysocjowania, a potem utlenienia fosfiny, co pozbawia ją właściwości koordynujących i ewentualnie koordynacji cząsteczki rozpuszczalnika. [Ru]-H powstaje wyjątkowo - gdy Q lub rozpuszczalnik zawierają aktywny wodór lub w wyższych temperaturach. Następnie [Ru] koordynuje substrat (1) poprzez Q lub podwójne wiązanie, lub Q oraz podwójne wiązanie równocześnie i tworzą się kompleksy (2), (3) i (4). Jeśli koordynacja poprzez Q jest bardzo silna, migracja wiązania nie zachodzi - w mieszaninie poreakcyjnej obecne są nieaktywne katalitycznie kompleksy (3) i (4). Może też dojść do rozerwania wiązania C-Q z utworzeniem kompleksów  $\pi$ -allilowych typu (5) - nieaktywnych jako katalizatory migracji, które mogą ulegać dalszym przemianom. Gdy Q ma szczególnie silne właściwości kompleksujące, mogą ulec wymianie dwa lub nawet wszystkie ligandy prekursora z utworzeniem kompleksów typu (6), również nieaktywnych katalitycznie. Z kolei gdy Q nie ma zbyt silnych właściwości kompleksujących lub gdy obecne w niej atomy silnie koordynujące są osłonięte przez duże grupy, zachodzi migracja wiązania podwójnego i powstaje kompleks (7). Dalej, w wyniku następczej, wolniejszej od migracji podwójnego wiązania izomeryzacji Z-E tworzy się kompleks (9) poprzez kompleks (8).





Migracja wiązania podwójnego i towarzysząca jej migracja wodoru, prowadząca od (2) do (7) to najprawdopodobniej nadpłaszczyznowe przeniesienie wodoru typu 1,3 (*1,3-suprafacial hydrogen shift*). Migracja wiązania (i izomeryzacja Z-E) może zachodzić także - w niewielkim stopniu - gdy Q ma silnie kompleksujące właściwości. Jednakże wówczas kompleksy (7) i (9) ulegają przemianie w zazwyczaj nieaktywne katalitycznie kompleksy (14). Te ostatnie mogą też ulegać dalszej przemianie, np. z rozerwaniem wiązania C-Q i utworzeniem kompleksu (15). Kompleksy (7) i (9) są w równowadze z nieskoordynowanymi produktami migracji wiązania podwójnego, tj. (Z)- (10) i (E)- (11) 1-funkcyjnie podstawionymi 1-propenami.

OR

Ponadto, jeśli w środowisku reakcji pojawi się [Ru]-H, dochodzi do reakcji z jego udziałem. I tak addycja [Ru]-H do wiązania podwójnego substratu lub produktu migracji (powstałego bez udziału [Ru]-H) prowadzi do kompleksu (12). Dalej następuje rozerwanie wiązania C-Q z utworzeniem kompleksu (13) i propenu. Kompleks (13) może uczestniczyć następnie w dalszych reakcjach z udziałem (1) (lub (9) i (10)), co prowadzi do odtworzenia [Ru]-H i dalej produktów metatezy. Należy dodać, że udział grupy Q w koordynacji atomu centrałnego nie musi zawsze oznaczać blokowania migracji lub prowadzić do przemian innych niż oczekiwana izomeryzacja. Uważam, iż właśnie udział bromu lub grupy OH (znajdujących się w pozycjach orto w pierścieniu benzenowym) w pochodnych allilobenzenu, eteru allilowo-fenylowego i N-allilo-N-fenyloacetamidu w koordynacji atomu rutenu zwiększyła selektywność reakcji migracji wiązania podwójnego w tych przypadkach (Z/E > 20).

Z przeprowadzonych badań wynika, iż w przypadku niektórych układów allilowych (kwas 3-butenowy, 3-butenal, alkohol allilowy, estry allilowe) dochodzi do przemian w obrębie samej grupy funkcyjnej Q. Na schemacie 4b przedstawiono propozycję przemian, jakie zachodzą wówczas w badanym układzie. A więc związek allilowy (1) izomeryzuje do pochodnej 1-propenylowej (2) tak jak inne układy allilowe. Jednakże z izomeryzacją konkurują reakcje rozerwania wiązania Y-X (najczęściej O-H lub O-R) i tworzą się kompleksy (3) i (4). Kompleksy (3) i (4) są mało aktywnymi katalizatorami izomeryzacji, ale mogą ulegać dalszym przemianom, zwłaszcza w wysokich temperaturach. Przykładowo, w reakcjach 2- i 3-butenali z kompleksami rutenu może dojść do dekarbonylacji aldehydu. Z kolei kompleksy powstałe w reakcji [Ru] z kwasem 3-butenowym stają się aktywne (zapewne ulegają przemianom do innych kompleksów, a nie tylko dysocjacji) po znacznym podniesieniu temperatury - w efekcie kwas ulega praktycznie ilościowej izomeryzacji do kwasu 2-butenowego.

Szerokie studia związków pomiędzy strukturą a reaktynością pozwoliły również na ustalenie warunków (odnośnie do budowy układu allilowego, struktury prekursora, warunków prowadzenia reakcji), jakie muszą być spełnione, aby izomeryzacja układu allilowego mogła być wykorzystana w syntezie. Wskazały również ograniczenia i bariery stosowania w syntezie organicznej katalizowanej kompleksami rutenu, izomeryzacji alkenów i ich pochodnych.

Potwierdzeniem znaczenia badań przedstawionych w niniejszej rozprawie jest to, iż niektóre ich wątki były realizowane we współpracy z innymi badaczami, zajmującymi się syntezą organiczną oraz katalizą homogeniczną. I tak izomeryzacja N-alliloimin do 2-aza-1,3-dienów była badana we współpracy z Prof. W.Zielińskim i Dr M.Mazik z Politechniki Śląskiej, zajmującymi się między innymi zastosowaniem azadienów w reakcjach cykloaddycji. Badania nad izomeryzacją 2-winylo-1,3-dioksanów i 2-winylo-1,3-dioksolanów były prowadzone we współpracy z Prof. J.Maślińską-Solich z Politechniki Śląskiej, zajmującą się utlenianiem i polimeryzacją cyklicznych acetali nienasyconych aldehydów. Natomiast badania nad izomeryzacją allilosilanów zrealizowano we współpracy z grupą badawczą Prof. B.Marcińca z Uniwersytetu Poznańskiego, zajmującą się od szeregu lat przemianami winylosilanów (w tym metatezą), katalizowanymi kompleksami rutenu. Badania nad mechanizmami wymiany ligandów w kompleksach Ru(III) z ligandami 1,3-diketonianowymi wykonano we współpracy z Dr, R.Grobelnym z Uniwersytetu Wrocławskiego.

175 × 175)

# 5. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

## 5.1. Wstęp

Rozpuszczalniki stosowane w reakcjach izomeryzacji oczyszczano w standardowy sposób (suszenie sitami molekularnymi 3A lub 4A, lub metalicznym sodem i destylacja). Wszystkie izomeryzowane związki (zarówno handlowe, jak i syntezowane) były oczyszczane (suszone sitami 3A lub 4A i destylowane lub krystalizowane) przed reakcją z kompleksami rutenu. Widma ¹H i ¹³C NMR wykonywano na spektrometrze Varian XL-300. Widma UV-Vis wykonywano na spektrofotometrze Shimadzu UV-2102 PC. Widma IR wykonywano na zmodyfikowanym spektrofotometrze M-80. Pomiary skręcalności wykonano na polarymetrze Perkin Elmer 141. Analizy GC-MS wykonano na Shimadzu GCMS QP-2000.

## 5.2. Układy allilowe i inne reagenty stosowane w badaniach

Nastepujace układy allilowe były produktami handlowymi (Aldrich lub Merck): 1-penten, 1-heksen, 1-okten, 1-decen, (E + Z)-2-hekseny, (E + Z)-2-okteny, (E)-4-okten, allilobenzen, 1-allilo-3,4-metylenodioksybenzen, 1-allilo-4-metoksybenzen, (Z)-4-metylo-2-penten, 2-allilofenol, 1,4-pentadien, 2,4,4-trimetylo-2-penten, 1,5-heksadien, 4-winylo-1-cykloheksen, kwas 3-butenowy, 5-heksen-2-on, 6-metylo-5-hepten-2-on, 1,5-cyklooktadien, 2-allilomalonian dietylu, 3-butenonitryl, 2-metylo-1-buten, cyjanek allilu, 5-winylo-2-norbornen, 2,3-dimetylo-1-buten, 1,2,5-triwinylocykloheksan, 1,5,9-cyklododekatrien, allilotrimetylosilan, allilotrifenylosilan, allilo-(diizopropyloamino)dimetylosilan, (1-hydroksyallilo)trimetylosilan, diallilodimetylosilan, allilochlorodimetylosilan, allilochlorometylodimetylosilan, allilotrichlorosilan, allilotrifenylocyna, trialliloamina, izocyjanian allilu, izotiocyjanian allilu, N,N-dimetyloalliloamina, tris(2-metyloalliloamina), N-alliloimidazol, alkohol allilowy, 3-metylo-2-buten-1-ol, 1,5-heksadien-3,4-diol, 3-buten-1-ol, 1-heksen-3-ol, 9-decen-1-ol, octan allilu, propionian allilu, maślan allilu, ftalan diallilu, chlorek allilu, bromek allilu, jodek allilu, 4-bromo-1-buten, 6-bromo-1-heksen, 9-bromo-1-nonen, 1.4-dibromo-2-buten, sulfid diallilowy, sulfid allilowo-fenylowy, sulfotlenek allilowo-fenylowy, selenid allilowo-fenylowy, triallilofosfina, allilodifenylofosfina, 2-allilo-4,4,5,5-tetrametylo-1,3-dioksaborolan, cholesterol, nerol, geraniol, brucyna, eter allilowo-etylowy, 2,5-tetrahydrofuran, eter allilowo-(2.4.6-tribromofenylowy), eter allilowo-glicydylowy, eter diallilowy, bezwodnik kwasu cis-1,2,3,6-tetrahydroftalowego, (E + Z) acetale dimetylowy cytralu, (-)-cynchonidyna, (+)-cynchonina, acetal dietylowy akroleiny, octan 1-acetoksyallilu, 2-(1-cykloheksenylo)etanonitryl, 2,5-dimetoksy-2,5-dihydrofuran, 1,1-diokso-2,5-dihydrotiofen, 3,5,5-trimetylo-2-cykloheksen-1-ol, 1,3,5triallilo-1,3,5-triazyna-2,4,6-(1H,3H,5H,)-trion, 4,7-dihydro-1,3-oksepin, 2-alliloksy-2-etylo-1,3propanodiol, 1-izopropylo-4-metylo-1,4-cyklo-heksadien, 5,6-dihydro-2H-piran, α-terpinen, 1,3-diallilomocznik, octan (1-cyjanoallilu), 2,4,6-tri-alliloksy-1,3,6-benzotriazyna, 3,4-dichloro-1-buten, (E)-3-pentenonitryl, 2,5-dihydrofuran, 3-alliloksy-1,2-propanodiol.

## Układy allilowe otrzymane metodami znanymi z literatury

1-allilonaftalen [279], 3-buten-1-ynylobenzen [280], 4-penten-2-on [281], 3-butenal [282], 3-butenian metylu [283], tetraallilosilan [284], diallilodibromocyna [285], tetraallilocyna [286], tetraallilogerman [287], triallilobor [288], ortomrówczan triallilu [289,290], ortobenzoesan triallilu [289,290], sulfid allilowo-(t-butylowy) [291], sulfid allilowo-trifenylometylowy [291], 1-fenylo-2propen-1-ol [292], 1-deutero-1-fenylo-2-propen-1-ol [293,294], 1-fenylo-3-buten-1-ol [295], fosforyn triallilu [296], benzoesan allilu [297], N-alliloftaloimid [189,298], N-alliloiminy (aldehydu benzoesowego i p-dimetyloaminobenzoesowego) [299,300], tetraalliloksysilan [301], trialliloksyetoksysilan [301], dialliloksydietoksysilan [301], alliloksytrietoksysilan [301], dialliloksydimetylosilan [302], 1-O-allilo- $\alpha$ -D-glukoza [303], allilofenylometyloamina [304], trialliloksybor [305,306], diallilofenyloamina [124,307], eter allilowo-trimetylosililowy [308], eter allilowo-(t-butylowy) [309], (Z)-O-allilobenzaldoksym [305,310]. Oleje roślinne stosowane w badaniach (rzepakowy, lniany, sojowy, słonecznikowy i rycynowy) pochodziły z Cieszyńskiej Fabryki Farb i Lakierów "Polifarb" S.A. [272,273]. Były to typowe oleje przemysłowe stosowane do produkcji żywic alkidowych.

Układy allilowe otrzymane przy wykorzystaniu metod opisanych dla podobnych związków

Allilocykloheksan i 4,4-dimetylo-1-penten otrzymano wg metody opracowanej dla 1-heptenu, w reakcji odpowiedniego bromku alkilomagnezowego z bromkiem allilu [305],

(1-Bromoallilo)benzen otrzymano z 80% wydajnością, w reakcji bromowania allilobenzenu N-bromoimidem kwasu bursztynowego wg metody jak dla 3-bromo-1-cykloheksenu [305].

Eter benzylowo-geranylowy otrzymano z wydajnością 75%, w reakcji geraniolu z bromkiem benzylu, w warunkach PTC, tj. w układzie dwufazowym (benzen - 30% NaOH) i w obecności chlorku benzylotrietyloamoniowego [311÷313].

Wszystkie N-alliloamidy kwasów karboksylowych [49,305,314,315] i p-tolueno-sulfonowego [305] otrzymano wg ogólnej metody z odpowiednich: chlorku kwasowego [305,314,315] lub bezwodnika kwasu [49,305] i N-alliloaminy.

Dialilotrimetylosililoaminę otrzymano z 82% wydajnością wg metody jak dla N-allilobis(trimetylosililo)aminy, tj. w reakcji dialliloaminy z heksametylodisilazanem [316].

N-allilokarbazol otrzymano (z 85% wydajnością) z karbazolu i nadmiaru bromku allilu, w warunkach PTC, tj. w układzie dwufazowym (benzen - 30% NaOH) i w obecności chlorku benzylotrietyloamoniowego [183]; metoda ta była wcześniej opisana dla N-butylokarbazolu [317].

Sulfid allilowo-etylowy otrzymano z 70% wydajnością, z etanotiolu i nadmiaru bromku allilu, w warunkach PTC, tj. w układzie dwufazowym (substraty - 30% NaOH) i w obecności chlorku benzylotrietyloamoniowego [183];

Etery allilowo-: p-nitrofenylowy, m- i p-chlorofenylowe, pentachlorofenylowy, p-acetylofenylowy, o- i p-bromofenylowy, 2-pirydylowy otrzymano z odpowiedniego fenolu i bromku allilu wg metody opisanej dla eteru allilowo-fenylowego [183]. W ten sam sposób otrzymano 1,4-dialliloksybenzen i 1,3,5-trialliloksybenzen.

Etery allilowo-: (1-metylopropylowy), benzylowy, p-metylofenylowy, p-metoksyfenylowy otrzymano z odpowiedniego fenolu lub alkoholu i nadmiaru bromku allilu, w warunkach PTC, tj. w układzie dwufazowym benzen - 30% NaOH i w obecności chlorku benzylotrietyloamoniowego [183].

N-fenyloimid kwasu cis-1,2,3,6-tetrahydroftalowego otrzymano z bezwodnika kwasu cis-1,2,3,6-tetrahydroftalowego i aniliny wg metody dla N-fenyloftaloimidu [183,298]. Analogiczną metodę zastosowano do syntezy opisanych w literaturze N-alliloimidów kwasów: maleinowego, bursztynowego i pentanodiowego [183,298]. Również N-(2-chloroallilo)ftaloimid otrzymano w reakcji bezwodnika ftalowego z 2-chloroalliloaminą, a więc analogicznie jak N-alliloftaloimid [183,298].

Sulfid allilowo-trimetylosililowy otrzymano w reakcji merkaptanu allilowego z chlorotrimetylosilanem w THF, w obecności trietyloaminy. Wykorzystano tu metodę opisaną dla eteru allilowo-trimetylosililowego [154,308,318].

Diallilodietoksysilan [319] i allilotrietoksysilan [319] otrzymano wg ogólnej metody syntezy alkilo- (allilo)(alkoksy)silanów, tj. w wyniku etanolizy odpowiednich chlorosilanów [320].

Trietoksy(3-metylo-2-butenyloksy)silan otrzymano z wydajnością 35%, w reakcji transestryfikacji tetraetoksysilanu 3-metylo-2-buten-1-olem. Zastosowano ogólną metodę syntezy niesymetrycznych alkoksysilanów w reakcji transestryfikacji tetrametoksy- lub tetraetoksysilanu wyższymi alkoholami [321].

(Z)-1,4-bis(trimetylosililoksy)-2-buten otrzymano w reakcji (Z)-2-buten-1,4-diolu z chlorotrimetylosilanem w THF, w obecności trietyloaminy, z wydajnością 64%. Wykorzystano tu ogólną metodę syntezy eterów sililowych w reakcji odpowiedniego alkoholu z chlorotrimetylosilanem [154,308,318].

Pochodne 2-winylo-1,3-dioksanu i 2-winylo-1,3-dioksolanu tj.: 2-winylo-1,3-dioksan, 2-winylo-1,3-dioksolan, 4-(2-alliloksymetylo)-2-winylo-1,3-dioksolan otrzymano w reakcji odpowiedniego diolu i akroleiny, w obecności kwasu p-toluenosulfonowego jako katalizatora [322,323].

Etery tritylowe, tj. allilowo-tritylowy, (Z)-(3,7-dimetylo-2,6-oktadienylowo)-tritylowy i allilowo-(3-metylo-2-butenylowy) otrzymano w reakcji odpowiedniego alkoholu z chlorkiem tritylu w acetonitrylu, w obecności trietyloaminy [324,325].

Etery allilowo-sililowe, tj. allilowo-trifenylosililowy i allilowo-(t-butylo)dimetylosililowy otrzymano z wydajnościami 60 i 75%, tak samo jak eter allilowo-trimetylosililowy, tj. w reakcji alkoholu allilowego z odpowiednim chlorosilanem (w DMF), w obecności zasady - imidazolu [318,326].

Układy allilowe otrzymane od innych badaczy, za co składam im podziękowanie

5-etylo-5-acetoksymetylo-2-winylo-1,3-dioksan, 5,5-dimetylo-2-winylo-1,3-dioksan, 4-izopropylo-5,5-dimetylo-2-winylo-1,3-dioksan, 5,5-dimetylo-2-styrylo-1,3-dioksan, 4-metylo-2winylo-1,3-dioksan, 4,6-dimetylo-2-winylo-1,3-dioksan, 4-fenylo-2-winylo-1,3-dioksolan, 1,4bis[1-(4,7-dihydro-1,3-oksepinodiylo)]fenyl (od Prof. dr hab. inż. J.Maślińskiej-Solich);

- 4-metylo-2-winylo-1,3-dioksolan, mezo- i racemiczny 4,5-dimetylo-2-winylo-1,3-dioksolan (od Prof. dr hab. inż. J.Łukaszczyka);

1-O-allilo-2-fluoro-3,4,5,6-tetra-O-benzylo-α-D-glukoza, 1-O-allilo-2-chloro-3,4,5,6-tetra-O-benzylo-α-D-glukoza (od Dr inż. A.Rajcy);

3-O-allilo-1,2,4,5-di-O-izopropylideno-α-D-fruktofuranoza (od Dr inż. T.Biega);

- nadtlenek allilowo-kumylowy (od Dr hab inż. S.Baja).

Inne reagenty stosowane w badaniach

W badaniach nad izomeryzacją Z-E stosowano eter (Z)-fenylowo-(1-propenylowy), otrzymany w reakcji izomeryzacji eteru allilowo-fenylowego wobec t-BuOK w DMSO [183,327] oraz (Z)-1,2-difenyloeten firmy Fluka..

5.3. Kompleksy rutenu - prekursory katalizatorów

W badaniach stosowano [RuCl3*3H2O] firmy Johnson Matthey.

Następujące kompleksy rutenu otrzymano wg metod znanych z literatury: racemiczny [Ru(acac)₃] [328],  $\Delta$ -(+)-[Ru(acac)₃] [329], [RuCl₂(PPh₃)₃] [330,331], [RuCl₂((p-MeO-C₆H₄)₃P)₃] [332], [RuCl₂((p-Cl-C₆H₄)₃P)₃] [206], [RuCl₂(AsPh₃)₃] [152,333], [RuCl₂(dppe)₂] [333], [RuCl₂(P(OEt)₃)₄] [334], [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] [355,336], [RuHCl(PPh₃)₃] [171,336], [RuH₂(CO)(PPh₃)₃] [335], [RuH₂(CO)(dppe)(PPh₃)] [337], [RuH₂(PPh₃)₄] [338,339], [RuCl₂(1,5-COD)]_x [340,341], [RuCl₂(NBD)]_x [340,341], [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] [335], [Ru(CO)₃((p-MeO-C₆H₄)₃P)₂] [342].

Z kolei  $[RuCl_2((o-Me-C_6H_4)_3P)_3]$  oraz  $[RuCl_2(P(NMe_2)_3)_3]$  otrzymano w reakcji  $[RuCl_3*3H_2O]$  z odpowiednią fosfiną (tri-o-tolilofosfiną lub tri-dimetyloaminofosfiną), a więc wg ogólnej metody syntezy kompleksów typu  $[RuCl_2L_3]$ , gdzie L jest triarylo- lub trialkilofosfiną [206,330+332]. Podobnie  $[RuCl_2(PPh_3-d_{15})_3]$  otrzymano w reakcji  $[RuCl_3*3H_2O]$  z PPh_3-d_15.

[RuCl₂(PEt₃)₄] otrzymano jak [RuCl₂(P(OEt)₃)₄], a więc w reakcji [RuCl₃*3H₂O] z trietylofosfiną, w obecności NaBH₄ [334].

[RuCl₂(SbPh₃)₃] otrzymano analogicznie jak kompleks z trifenyloarsyną, a więc w reakcji [RuCl₃*3H₂O] z trifenylostibiną, w metanolu [333].

[RuHCl(CO)(o-tolil₃P)₃] oraz [Ru(CO)₃(dppe)] zsyntezowano analogicznie jak kompleksy z trifenylofosfiną [335].

Cis- i trans-[Ru(CF₃COCHCOCH₃)₃] oraz (cis + trans)-Ru[(MeCOCHCO(1-naftyl)]₃ otrzymano od Dr. R.Grobelnego z Uniwersytetu Wrocławskiego, za co składam mu podziękowanie.

5.4. Metodyka prowadzenia reakcji izomeryzacji

Metodykę prowadzenia reakcji izomeryzacji opisywałem w swoich pracach wielokrotnie [15,182,208,272,273].

Zdecydowaną większość reakcji izomeryzacji prowadzono w atmosferze powietrza najczęściej w zatopionych, termostatowanych (± 0,1°C) szklanych ampułkach lub hermetycznych, ciśnieniowych, zakręcanych ampułkach. Objętość mieszaniny reakcyjnej wahała się w granicach od 0,3 do 10 cm³ (najczęściej 0,3 - 1 cm³). Jedynie izomeryzację olejów roślinnych prowadzono w większej skali - do 1dm³ substratu [272,273].

## Izomeryzacja 4-winylo-1-cykloheksenu (stereoróżnicowanie kinetyczne)

Mieszaninę substratu, kompleksu rutenu, difosfiny i NaBH₄ (100:1:1:6) ogrzano do wrzenia w 2-metoksyetanolu (objętość rozpuszczalnika była 3 razy większa od objętości substratu), w atmosferze argonu. Następnie powoli oddestylowywano lotne składniki mieszaniny reakcyjnej pod normalnym ciśnieniem. Skład destylatu analizowano za pomocą GC-MS, UV i ¹H NMR; mierzono również jego skręcalność.

## Izomeryzacja 2-cyjano-3-butenianu metylu (stereoróżnicowanie kinetyczne)

Mieszaninę substratu, kompleksu rutenu, difosfiny i NaBH₄ (100:1:1:6) ogrzano do wrzenia w atmosferze argonu. Następnie powoli oddestylowywano lotne składniki mieszaniny reakcyjnej pod normalnym ciśnieniem. Skład destylatu analizowano za pomocą GC-MS i ¹H NMR; mierzono również jego skręcalność.

## Izomeryzacja eteru nerylowo-tritylowego (indukcja asymetryczna)

Mieszaninę substratu, [RuCl₃*3H₂O] i chiralnej difosfiny (100:1:1) ogrzewano w 180°C, w atmosferze argonu przez. 2h Po zakończeniu reakcji produkt izomeryzacji oraz nieprzereagowany substrat poddano hydrolizie w standardowy sposób, a następnie ekstrahowano heksanem. Po wysuszeniu i oddestylowaniu lotnych frakcji destylowano pozostałość pod zmniejszonym ciśnieniem. Następnie określano zawartość 3,7-dimetylo-6-oktenalu metodą GC-MS i mierzono skręcalność destylatu.

## 5.5. Analiza składu mieszanin poreakcyjnych i wydzielanie produktów izomeryzacji

Skład mieszanin poreakcyjnych był analizowany przede wszystkim za pomocą ¹H NMR oraz GC-MS. W badaniach nad izomeryzacją olejów roślinnych, cholesterolu i 3,5,5-trimetylo-3-cykloheksen-1-olu stosowano również spektroskopię UV oraz IR.

Produkty izomeryzacji wydzielano z mieszaniny poreakcyjnej w następujący sposób: a) w wyniku destylacji znad katalizatora pod ciśnieniem normalnym lub zmniejszonym; była to najczęściej stosowana metoda oddzielania produktu od katalizatora;

 b) poprzez sublimację znad katalizatora - po oddestylowaniu rozpuszczalnika na wyparce próżniowej; w ten sposób wydzielono np. N-(1-propenylokarbazol) i eter pentachlorofenylowo-(1propenylowy);

c) poprzez adsorpcję katalizatora na ziemi okrzemkowej; tę metodę oddzielenia katalizatora od produktu izomeryzacji stosowano w przypadku olejów roślinnych [272,273].

# Literatura

1. Otsuka S., Tani K., Synthesis, 1985, 665.

2. Pruchnik F.P., Chemia Metaloorganiczna, PWN, W-wa 1991

3. Pruchnik F.P., Kataliza homogeniczna, PWN, W-wa 1993.

4. Lu X., Ma D., Pure & Appl. Chem., 62, 723 (1990).

5. Lu X., Guo C., Ma D., Synlett, 1990, 357.

6. Corriu R.J.P., Huynh V., Iqbal J., Moreau J.J.E., Vernhet C., Tetrahedron, 48, 6231 (1992)

7. Guo C., Lu X., Tetrahedron Lett., 32, 7549 (1991).

8. Ma D., Lu X., Tetrahedron Lett., 46, 3189 (1990).

9. Trost B.M., Livingston R.C., J. Am. Chem. Soc., 117, 9586 (1995).

10. Chan A.S., Laneman S.A., Day C.X., Inorg. Chim. Acta, 228, 159 (1995).

11. Noyori R., Takaya H., Acc. Chem. Res., 23, 345 (1990).

- 12. Sun Y., LeBlond C., Wang J., Blackmond D.G., J. Am. Chem. Soc., 117, 12647 (1995).
- Takaya H., Ohta T., Inoue S., Tokunaga M., Kitamura M., Noyori R., Organic Synthesis, 72, 74 (1995).
- 14. Foltynowicz Z., Polish J. Chem., 67, 1361 (1993).
- 15. Foltynowicz Z., Krompiec S., Wagner P., Maciejewski H., Polish J. Chem., 70, 468 (1996).
- Marciniec B., Foltynowicz Z., Pietraszuk C., Guliński J., Maciejewski H., J. Mol. Catal., 90, 213 (1994).
- 17. Marciniec B., Pietraszuk C., Foltynowicz Z., J. Organomet. Chem., 474, 83 (1994)
- 18. Marciniec B., Pietraszuk C., J. Organomet. Chem., 447, 163 (1993).
- 19. Marciniec B., Lewandowski M., Inorg. Organometal. Polym., 5, 115 (1995).
- 20. Marciniec B., Pietraszuk C., Foltynowicz Z., J. Mol. Catal., 76, 307 (1992).
- Marciniec B., Rzejak L., Guliński J., Foltynowicz Z., Urbaniak W., J. Mol. Catal., 46, 329 (1988).
- 22. Foltynowicz Z., Marciniec B., Pietraszuk C., J. Mol. Catal., 65, 113 (1991).
- 23. Sbrana G., Braca G., Benedetti E., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, 754.
- 24. Komiya S., Yamamoto A., J. Mol. Catal., 5, 279 (1979).
- 25. Graff J.L., Wrighton M.S., Inorg. Chim. Acta, 63, 63 (1982).
- Alexiev V.D., Binsted N., Cook S.L., Evans J., Price R.J., Clayden N.J., Dobson C.M., Smith D.J., Greaves G.N., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1988, 2649.
- 27. Castiglioni M., Milone L., Osella D., Vaglio G.A., Valle M., Inorg. Chem., 15, 394 (1976).
- 28. Vaglio G.A., Osella D., Valle M., Trans. Met. Chem., 2, 94 (1977).
- 29. Karlen T., Ludi A., Helv. Chim. Acta, 75, 1604 (1992).
- 30. Bouachir F., Chaudret B., Tkatchenko I., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1986, 94.

64. Onishi M., Oishi S., Sakaguchi M., Takaki I., Hiraki K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 3925 (1986).

- Bouachir F., Chaudret B., Dahan F., Agbossou F., Tkatchenko I., Organometallics, 10, 455 (1991).
- 32. Bennett M.A., Ennett J.P., Inorg. Chim. Acta, 198-200, 583 (1992).
- 33. Ahn J.H., Jo Y.D., Ihm S.K., Korean J. Chem. Eng., 8, 193 (1991); CA 116:83010r (1992).
- 34. Park K.S., Ihm S.K., Polym. Bull. (Berlin), 27, 399 (1992); CA 118:6596a (1993).
- Pertici P., Baretta G.U., Burzagli F., Salvadori P., Bennett M.A., J. Organomet. Chem., 413, 303 (1991).
- 36. Sanchez-Delgado R.A., Duran I., Monfort J., Rodriguez E., J. Mol. Catal., 11,193 (1981).
- 37. Hilal H.S., Khalaf S., Jondi W., J. Organomet. Chem., 452, 167 (1993).
- 38. Hilal H.S., Jondi W., Khalaf S., Abu-Halawa R., J. Organomet. Chem., 432, 161 (1992).
- 39. Itoh K., Nagashima H., Ohshima T., Oshima N., J. Organomet. Chem., 272, 179 (1984).
- 40. Sherman E.O. Jr., Olson M., J. Organomet. Chem., 172, C13 (1979).
- 41. Albers M.O., Singleton E., J. Mol. Catal., 31, 211 (1985).
- 42. Lyons J.E., Ger. Offen., 2,147,323; CA 77: 5130s (1972).
- 43. Zoran A., Sasson Y., Blum J., J. Org. Chem., 46, 255 (1981).
- 44. Gandilhon P., Ger. Offen., 1, 976 727; CA 73:14467b (1970).
- 45. Crivello J. V., Suh D. H., J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 31, 1847 (1993).
- Szharf W.Z., Frejdlin L.C., Szczekojan I.S., Krutij W.N., *Izv. Akad. Nauk SSSR s. Chim.*, 1975, 575.
- 47. R.H.Grubbs, M.Hillmyer, A.Benedicto, Wu Zhe, *Polym. Prepr., (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*) 35, 688 (1994); CA 122:10702g (1995).
- 48. Castiglioni M., Giordano R., Sappa E., J. Organomet. Chem., 319, 167 (1987).
- 49. Stille J. K., Becker Y., J. Org. Chem., 45, 2139 (1980).
- 50. Zhang S.-W., Mitsudo T., Kondo T., Watanabe Y., J. Organomet. Chem., 485, 55 (1995).
- 51. Delogu G., Faedda G., Gladiali S., J. Organomet. Chem., 268, 167 (1984).
- 52. Alper H., Hachem K., Trans. Met. Chem., 6, 219 (1981).
- 53. Inoue S., Takaya H., Otsuka S., Sato T., Noyori R., J. Am. Chem. Soc., 112, 4897 (1990).
- 54. Tani K., Yamagata T., Akutagawa S., Kumobayashi H., Taketomi T., Takaya H., Miyashita A., Noyori R., Otsuka S., J. Am. Chem. Soc., 106, 5208 (1984).
- 55. Otsuka S., Tani K., Asymmetric Synthesis, 5, 171 (1985).
- 56. Noyori R., Chem. Soc. Rev., 18, 187 (1989).
- 57. Tani K., Yamagata T., Otsuka S., Kumobayashi H., Akutagawa S., *Organic Synthesis*, 67, 33 (1989).
- 58. Tani K., Yamagata T., Tatsuno Y., Yamagata Y., Tomita K., Akutagawa S., Kumobayashi H., Otsuka S., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24, 217 (1985).
- 59. Noyori R., Takaya H., Acc. Chem. Res., 23, 345 (1990).
- 60. Salas M., Al-Khawaja I.K., Thomas M.J., Joule J.A., J. Chem. Res. (S), 1988, 218.
- 61. Corriu R., Huynh V., Moreau J., Portanol-Sad M., J. Organomet. Chem., 255, 359 (1983).
- 62. Yamada H., Sodeoka M., Shibasaki M., J. Org. Chem., 56, 4569 (1991).
- 63. Tatsumi T., Hashimoto K., Tominaga H., Mizuta K., Hata K., Hidai H., Uchida Y., J. Organomet. Chem., 252, 105 (1983).

65. Kumobayashi H., Akutagawa S., Otsuka S., J. Am. Chem. Soc., 100, 3949 (1978). 66. Akita M., Yasuda M., Nagasuna K., Nakamura K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 554 (1982). 67. Hubert A.J., Moniotte P., Goebbels G., Warin R., Teyssié P., J. Chem. Soc., Perkin 2 Trans., 1973, 1954. 68. Hubert A.J., Feron A., Goebbels G., Warin R., Teyssié P., J. Chem. Soc., Perkin 2 Trans., 1977, 11. 69. Davies S.G., Organotransition Metals Chemistry. Application to Organic Synthesis, Pergamon Press, Oxford, ch.7, 1982. 70. Tatsumi K., Hoffmann R., Yamamoto A., Stille J.K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, 1875 (1981). 71. Murai T., Kasai Y., Isihara H., Kato S., J. Org. Chem., 57, 5542 (1992). 72. Barolo P. Rossi P.F., Ann. Chim., 59, 268 (1969). 73. Barolo P. Rossi P.F., Ann. Chim., 59, 762 (1969). 74. Barolo P. Rossi P.F., Ann. Chim., 58, 1416 (1968). 75. Krompiec S., Mazik M., Zieliński W., Wagner P., Smolik M., Poilsh J. Chem., 70, 1223 (1996).76. Hitchcock P.B., Lappert M.F., Pye P.L., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1978, 826. 77. Dedieu M., Pascal Y.-L., J. Mol. Catal., 9, 59 (1980). 78. Langenbahn M., Bernauer K., Süss-Fink G., J. Organomet. Chem., 379, 165 (1989). 79. McGrath D.V., Grubbs R.H., Ziller J.W., J. Am. Chem. Soc., 113, 3611 (1991). 80. Crivello J. V., Jo K. D., J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 31, 1473 (1993). 81. Head R.A., Nixon J.F., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, 135. 82. Menicagli R., Malanga C., Dell'Innocenti M., Lardicci L., J. Org. Chem., 52, 5700 (1987) 83. Crivello J.V., Conlon D.A., J. Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed., 22, 2105 (1984). 84. Frauenrath H., Arenz T., Raabe G., Zorn M., Angew. Chem. Ind. Ed. Engl., 32, 83 (1993). 85. Takahashi M., Suzuki H., Moro-Oka Y., Ikawa T., Tetrahedron Lett., 23, 1079 (1982). 86. Malanga C., Menicagli R., Dell'Innocenti M., Lardicci L., Tetrahedron Lett., 28, 239 (1987). 87. Trzeciak A.M., Ziółkowski J.J, Bull. Pol. Acad. Sci., Chem., 42, 15 (1994). 88. Zacharkin L.L., Agachanova T.B., Izv. Akad. Nauk SSSR, s. Chim., 12, 2833 (1987). 89. Felfoldi K., Bartok M., J. Organomet. Chem., 297, C-37 (1985). 90. Dedieu M., Pascal Y.-L., J. Mol. Catal., 9, 71 (1980). 91. Alper H., Hachem K., J. Org. Chem., 45, 2269 (1980). 92. Gent P.A., Gigg R., J. Chem. Soc., Perkin 1 Trans., 1974, 1835. 93. Gent P.A., Gigg R., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1974, 277. 94. Boons G.J., Burton A., Isles S., Chem. Commun. (Cambridge), 1996, 141. 95. Tani K., Pure Appl. Chem., 57, 1845 (1985). 96. Trzeciak A.M., Ziółkowski J.J., Rhodium Express, 0, 7 (1993). 97. Trzeciak A.M., Ziółkowski J.J., Gazz. Chim. Ital, 124, 403 (1994). 98. Nicholson J.K., Shaw B.L., Proc. Chem. Soc. London, 1963, 282. 99. Strohmeier W., Weigelt L., J. Organomet. Chem., 86, C17 (1975).

100. Bergens S.H., Bosnich B., J. Am. Chem. Soc., 113, 958 (1991). 101. Baudry D., Ephritikhine M., Felkin H., Nouv. J. Chem., 2, 355 (1978). 102. Foulds G.A., Johnson B.F.G., Lewis J., J. Organomet. Chem., 296, 147 (1985) 103. Green M., Hughes R., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, 1907. 104. Corain B., Gazz. Chim. Ital., 102, 687 (1972). 105. Lochov C.F., Miller R.G., J. Org. Chem., 41, 3020 (1976). 106. Clark H.C., Kurosawa H., Inorg. Chem., 12, 1566 (1973). 107. Clark H.C., Kurosawa H., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1972, 150. 108. Clark H.C., Kurosawa H., Inorg. Chem., 12, 357 (1973). 109. Goetz R.W., Orchin M., J. Am. Chem. Soc., 85, 1549 (1963). 110. Jolly P.W., Stone F.G., Mackenzie K., J. Chem. Soc., 1965, 6416. 111. Hubert A.J., Georis A., Warin R., Teyssié P., J. Chem. Soc., Perkin 2 Trans., 1972, 336. 112. Emerson G.F., Pettit R., J. Am. Chem. Soc., 84, 4591 (1962). 113. Iranpoor N., Imanieh H., Forbes E.J., Synth. Commun., 19, 2955 (1989). 114. Rodriguez J., Brun P., Waegell B., Bull. Soc. Chim. Fr., 1989, 799. 115. Iranpoor N., Mottaghinejad E., J. Organomet. Chem., 423, 399 (1992). 116. Damico R., Logan T.J., J. Org. Chem., 32, 2356 (1967). 117. Defaye J., Jean M., Carbohydr. Res., 253, 185 (1994). 118. Warren C.D., Jeanloz R.W., Carbohydr. Res., 53, 67 (1977) 119. van Boeckel C.A.A., van Boom J.H., Tetrahedron Lett., 1979, 3561. 120. Gigg R., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1980, 738. 121. Corey E.J., Suggs J.W., J. Org. Chem., 38, 3224 (1973). 122. Boons G.-J., Isles S., Tetrahedron Lett., 35, 3593 (1994). 123. Baudry D., Ephritikhine M., Felkin H., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1978, 694. 124. Oltvoort J.J., van Boeckel C.A.A., van Boom J.H., Synthesis, 1981, 305. 126. Golborn P., Scheinmann F., J. Chem. Soc., Perkin 1 Trans., 1973, 2870. 127. Sato T., Jpn. Kokkai Tokkyo Koho, JP 79 14694; CA 91:21308p (1979). 128. Bruce J.M., Roshan-Ali Y., J. Chem. Res. (S)., 1981, 193. 129. Sodeoka M., Yamada H., Shibasaki M., J. Am. Chem. Soc., 112, 4906 (1990). 130. Hata K., Hidai M., Uchida Y., J. Organomet. Chem., 252, 105 (1983). 131. Damico R., J. Org. Chem., 33, 1550 (1968). 132. Strauss J.Ü. Ford P.W., Tetrahedron Lett., 1975, 2917. 133. Paquette L.A., Firstad W.E., Dime D.S., Bailey T.R., J. Org. Chem., 45, 3021 (1980). 134. Mehta G., Murthy N., J. Org. Chem., 52, 2877 (1987). 135. Paquette L.A., Romine J.L., Ho-Shen Lin, Tetrahedron Lett., 28, 31 (1987). 136. Grieco P.A., Nishizawa M., Marinovic N., Ehmann W.J., J. Am. Chem. Soc., 98, 7102 (1976). 137. Grieco P.A., Marinowic N., Tetrahedron Lett., 29, 2545 (1978). 138. Sasson Y., Zoran A., Blum J., J. Mol. Catal., 6, 289 (1979). 139. Bäckvall J.-E., Andreasson U., Tetrahedron Lett., 34, 5459 (1993). 140. Dedieu M., Pascal Y.-L., C. R. Acad. Sc. Paris, s.C, 282, 65 (1976).

141. Sasson Y., Rempel., Tetrahedron Lett., 47, 4133 (1974). 142. Trost B.M., Kulawiec R.J., Tetrahedron Lett., 32, 3039 (1991). 143, Trost B.M., Kulawiec R.J., J. Am. Chem. Soc., 115, 2027 (1993). 144. Georgoulis C., Valéry J.M., Ville G., Synth. Commun., 14, 1043 (1984). 145. Dedieu M., Pascal Y.-L., C. R. Acad. Sc. Paris, s.C, 277, 1257 (1973). 146. Dedieu M., Pascal Y.-L., C. R. Acad. Sci. Paris, s.C, 278, 9 (1974). 147. Lyons J.E., J. Org. Chem., 36, 2497 (1971). 148. Head R.A., Nixon J.F., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1978, 913. 149. Hirai K., Suzuki H., Kashiwagi H., Chem. Lett., 1982, 23. 150. Head R.A., Nixon J.F., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1978, 909. 151. Lyons J.E., Pat. US 3 962 294: CA 85: 108771w (1976). 152. Head R.A., Nixon J.F., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1978, 895. 153. Head R.A., Nixon J.F., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1978, 901. 154. Suzuki H., Koyama Y., Moro-Oka Y., Ikawa T., Tetrahedron Lett., 21, 1415 (1980) 155. Narasimhan C.S., Ramnaravan K., Deshpande V.M., J. Mol. Catal., 52, 305 (1989) 156. Basu A., Sharma K.R., J. Mol. Catal., 38, 315 (1986). 157. Hirai K., Suzuki H., Moro-oka Y., Ikawa T., Tetrahedron Lett., 1980, 3413. 158. Kaspar J., Graziani M., Dolcetti G., Trovarelli A., Ganzerla R., J. Mol. Catal., 48, 29 (1988). 159. Albers M.O., Singleton E., J. Mol. Catal., 31, 1985, 211. 160. Canty A.J., Domingos A.J., Johnson B.F., Lewis J., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 2056. 161. Kašpar J., Graziani M., Trovarelli A., Dolcetti G., J. Mol. Catal., 55, 229 (1989). 162. Hitchcock P.B., Lappert M.F., Pye P.L., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1976, 644. 163. Menchi G., Matteoli U., Scrivanti A., Paganelli S., Botteghi C., J. Organomet. Chem., 354, 215 (1988).164. Hitchcock P.B., Nixon J.F., Sinclair J., J. Organomet. Chem., 86, C34 (1975). 165. Suzuki H., Yashima H., Hirose T., Takahashi M., Moro-Oka Y., Ikawa T., Tetrahedron Lett., 21, 4927 (1980). 166, Frauenrath H., Runsink J., J. Org. Chem., 52, 2707 (1987). 167. King S.A., DiMichele L., Chem. Ind. (Dekker) 1995, 62 (Catalysis of Organic Reactions), 157; CA 123: 153 698s (1995). 168. Smadja M., Valery J.M., Ville G., BernassauJ.-M., J. Mol. Catal., 30, 389 (1985). 169. Curran D.P., Jacobs P.B., Elliot R.L., Kim B.H., J. Am. Chem., Soc., 109, 5280 (1987). 170. Süss-Fink G., Jenke T., Heitz H., Pellinghelli M.A., Tiripicchio A., J. Organomet. Chem., 379, 311 (1989). 171. Bianchi M., Matteoli U., Frediani P., Menchi G., Botteghi C., Marchetti M., J. Organomet. Chem., 252, 317 (1983). 172. Matteoli U., Bianchi M., Frediani P., Menchi G., Botteghi C., Marchetti M., J. Organomet. Chem., 263, 243 (1984). 173. McDonald R., Bergens S.H., Organometallics, 15, 378 (1996). 174. Schmid R., Cereghetti M., Heiser B., Shönholzer P., Hansen H.-J., Helv. Chim. Acta, 71, 897 (1988).

166 175. Heiser B., Stoller H.-J., Eur. Pat. Appl., EP 257, 411; CA. 110: 213143a (1989). 176. Otsuka S., Acta Chem. Scand., 50, 353 (1996). 177. Botteghi C., Giacomelli G., Gazz. Chim. Ital., 106, 1131 (1976). 178. Smadja W., Ville G., Georgoulis C., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1980, 594. 179. Weissberger E., Stockis A., Carr D.D., Giebfried J., Bull. Soc. Chim. Belg., 89, 281 (1980). 180. Hiroya K., Kurihara Y., Ogasawara K., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 34, 2287 (1995). 181. Kitamura M., Manabe K., Noyori R., Takaya H., Tetrahedron Lett., 28, 4719 (1987). 182. Krompiec S., Suwiński J., Polish J. Chem., 64, 505 (1990). 183. Krompiec S., Izomeryzacja 3-funkcyjnie podstawionych 1-propenów wobec tris(2,4-pentanodioniano)rutenu(III), praca doktorska, Gliwice 1989. 184. Gosser L.W., Parshall G.W., Tetrahedron Lett., 27, 2555 (1971). 185. Miller R.G., J. Am. Chem. Soc., 89, 2785 (1967). 186. Sahajpal A., Robinson S.D., Inorg. Chem., 18, 3592 (1979). 187. Robinson S.D., Sahajpal A., Inorg. Chem., 16, 2718 i 2722 (1977). 188. Hiraki K., Ochi N., Sasada Y., Hayashida H., Fuchita Y., Yamanaki S., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 873, 1982. 189. Hiraki K., Ochi N., Kitamura T., Sasada Y., Shinoda S., Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 2356 (1982).190. Torris M.R., Vegas A., Santos A., Ros J., J. Organomet. Chem., 309, 169 (1986). 191. Hiraki K., Ochi N., Takaya H., Fuchita Y., Shimokawa Y., Hayashida H., J. Chem. Soc., Dalton. Trans., 1990, 1679. 192. Jegorov A., Turecek F., J. Organomet. Chem., 379, C5 (1989). 193. Wang I-H., Dobson G.R., J. Organomet. Chem., 356, 77 (1988). 194. Davies S.G., "Organotransition Metals Chemistry. Application to Organic Synthesis", Pergamon Press, Oxford 1982. 195. Mizuno K., Daimon S., Nakanishi K., Isagawa K., Otsuji Y., Chem. Express, 7, 209 (1992). 196. Sbrana G., Braca G., Piacenti F., Pino P., J. Organomet. Chem., 13, 240 (1968). 197. Crabtree R.H., Davis M.W., Organometallics, 2, 681 (1983).

- 198. Crabtree R.H., Davis M.W., J. Org. Chem., 51, 2665 (1986).
- 199. Brown J.M., Naik R.G., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1982, 348.
- 200. Brown J.M., Hall S.A., Tetrahedron Lett., 25, 1393 (1984).
- 201. Brown J.M., Hall S.A., J. Organomet. Chem., 285, 333 (1985).
- 202. Trost B.M., Livingston R.L., J. Am. Chem. Soc., 117, 9586 (1995).
- 203. Janovskaja L.A., Šachibajatov Ch., Usp. Khim., 39, 1801 (1970).
- 204. Hnyk D., Prochazka M., Juška L., Coll. Czech. Chem. Commun., 50, 2884 (1985).
- 205. McGrath D.V., Grubbs R.H., Organometallics, 13, 224 (1994).
- 206. Blum J., Becker Y., J. Chem. Soc., Perkin II Trans., 1972, 982.
- 207. Jardine F.H., Progr. Inorg. Chem., 31, 265 (1984).
- 208. Krompiec S., Suwiński J., Grobelny R., J. Mol. Catal., 89, 303 (1994).
- 209. Grigg R., Stevenson P.J., Synthesis, 1983, 1009.
- 210. Ewing D.F., Hudson B., Webster D.E., Wells P.B., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 1287.

211. Strohmeier W., Fleischmann R., Rehder-Stirnweiss W., J. Organomet. Chem., 47, C37 (1973). 212. Yanlong Qian, Guisheng Li, Yingxia He, Weichun Chen, Bihua Li, Shoushan Chen, J. Mol. Catal., 60, 19 (1990). 213. Graff J.L., Sanner R.D., Wrighton M.S., Organometallics, 1, 837 (1982). 214. Tolman C.A., Chem. Rev., 77, 313 (1977). 215. Pruet R.L., Smith J.A., J. Org. Chem., 34, 327 (1969). 216. Tanaka M., Havashi T., Ogata I., Bull. Chem. Soc. Jpn., 50, 2351 (1977). 217. Pittman C.U., Hirao A., J. Org. Chem., 43, 640 (1978). 218. Pruett R.L., Adv. Organomet. Chem., 17, 7 (1979). 219. Baker R., Onions A., Popplestone R.J, Smith T.N., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1975, 1133. 220. Binger P., McMeeking, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 12, 995 (1973). 221. Vaglio G.A., Valle M., Inorg. Chim. Acta, 30, 161 (1978). 222. Bingham D., Webster D.E., Wells P.B., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, 1519. 223. Mieczyńska E., Trzeciak A.M., Ziółkowski J.J., J. Mol. Catal., 73, 1 (1992). 224. Samnani P.D., Bhattacharya P.K., Pillai S.M., Muthukumaru S.S., J. Chem. Res. Synop., 9, 338 (1994). 225. Qian Y., Hong K., Zong H.J., Chin. J. React. Polym., 2, 164 (1993); CA 123: 55 342b (1995). 226. Lü Q.Y., Weihua J., Weihua X., J. Mol. Catal., 34, 31 (1986). 227. Bingham D., Webster D.E., Wells P.B., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1974, 1514. 228. Strohmeier W., Fleischmann R., J. Organomet. Chem., 42, 163 (1972). 229. Permin A.B., Petrosyan V.S., Appl. Organomet. Chem., 4, 329 (1990). 230. Sakaki S., Kanai H., Tarama K., Can. J. Chem., 52, 2857 (1974). 231. Valle M., Osella D., Vaglio G.A., Inorg. Chim. Acta, 20, 213 (1976). 232. Taylor P.C., B.Hudson, D.E. Webster, P.B. Wells, J. Org. Chem., 33, 37 (1968). 233. Lausarot P.M., Vaglio G.A., Valle M., Trans. Met. Chem., 4, 39 (1979). 234. Kecki Z., Materiały Szkoły Kinetyki Chemicznej, Łódź 1976, 23. 235. Gutmann V., Coord. Chem. Rev., 18, 225 (1976). 236. Sen A., Lai T.W., Inorg. Chem., 23, 3257 (1984). 237. Masters C., "Homogeneous Transition-Metal Catalysis", Chapman and Hall, London 1981. 238. Szulpin G.B., "Organiczeskije rieakcji katalizirujemyje kompleksami mietałłow", Nauka, Moskwa 1988. 239. Żorow Ju.M., Panczenkow G.M., WoLochowa G.S., "Izomierizacija olefinow", Izd. Chimija, Moskwa 1977. 240. Riley D., "Mechanisms of Inorganic and Organometallic Reactions", (red. Twigg M.V.), Plenum Press, New York 1986. 241. Parshall G.W., Homogeneous Catalysis, Wiley, New York 1980. 242. Wakatsuki Y., Koga N., Yamazaki H., Morokuma K., J. Am. Chem. Soc., 116, 8105 (1994). 243. Kaesz H.D., Saillant R.B., Chem. Rev., 72, 231 (1972). 244. James B.R., Markham L.D., Hui B.C., Rempel G.L., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1973, 2247. 245. Lyons J.E., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1971, 562.

- 246. Nishiguchi T., Imai H., Fukuzumi K., J. Catal., 39, 375 (1975).

- 247. Parshall G.W., Acc. Chem. Res., 3, 139 (1970).
- 248. Mukesh D., Narasimhan C.S., Ramnarayan K., Deshpande V.M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 1261 (1989).
- 249. Suss-Fink G., Reiner J., J. Mol. Catal., 16, 231 (1982).
- 250. Gafney H.D., Xu S.-P., Inorg. Chim. Acta, 240(1-2), 645 (1995).
- 251. Xu S.-P., Gafney H.D., Adv. Chem. Ser. (Photosensitive Metal-Organic Systems), 238, 67 (1993); CA 120: 181 429b (1994).
- 252. D'Ornelas L., Theolier A., Chaplin A., Basset J.M., Homogeneous Heterog. Catal., Proc. Int. Symp. Relat. Homogeneous Heterog. Catal., 5th, 1083 (1986).
- 252. Slutsky J., Kwart H., J. Am. Chem. Soc., 95, 8678 (1973).
- 253. Sasson Y., Rempel G.L., Can. J. Chem., 52, 3825 (1974).
- 254. Bingham D., Hudson B., Webster D.E., Wells P.B., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, 1521.
- 255. Hilal H.S., Khalaf S., Jondi W., J. Organomet. Chem., 452, 173 (1993).
- 256. Long G.T., Wang W., Weitz E., J. Am. Chem. Soc., 117, 12810 (1995).
- 257. Wuu Y.-M., Zou C., Wrighton M.S., Inorg. Chem., 27, 3039 (1988).
- 258. B.Hudson, D.E.Webster, P.B.Wells, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 1204.
- 259. Wilczewski T., J. Organomet. Chem., 361, 219 (1989).
- 260. Jia G., Morris R.H., J. Am. Chem. Soc, 113, 875 (1991).
- 261. Sanders J.R., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 743.
- 262. Genet J.P., Acros Org. Acta 1, 4 (1993); CA 123: 227 300e (1995).
- 263. Collman J.P., Kang J.W., J. Am. Chem. Soc., 89, 844 (1967).
- 264. Dobson A., Robinson S.D., Uttley M.F., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, 370.
- 265. Whitesell J.K., Apodaca R., Tetrahedron Lett., 37, 3955 (1996).
- 266. Matsuda I., Kato T., Sato S., Izumi Y., Tetrahedron Lett., 27, 5747 (1986).
- 267. Yamamoto T., Miyashita S., Naito Y., Komiya S., Ito T., Yamamoto A., Organometallics., 1, 808 (1982).
- 268. Krompiec S., Suwiński J., Maślińska-Solich J., Macionga A., Polish J. Chem., 70, 1087 (1996).
- 269. Lyons J.E., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1975, 418.
- 270. Takeuchi Y., Endo A., Shimizu K., Sato G.P., J. Electroanal. Chem., 185, 185 (1985).
- 271. Sato A., Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 2733 (1983).
- 272. Krompiec S., Suwiński J., Majewski J., Grobelny J., Polish J. Appl. Chem., 41, 35 (1997).
- 273. Krompiec S., Majewski J., Polish J. Appl. Chem., (przesłano do redakcji).
- 274. Krompiec S., Suwiński J., Grobelny J., Polish J. Chem., 70, 813 (1996).
- 275. James B.R., Markham L.D., Inorg. Chem., 13, 97 (1974).
- 276. Krompiec S., Suwiński J., Grobelny R., Majewski J., Polish J. Chem., 70, 721 (1996).
- 277. Krompiec S., Suwiński J., Gibas M., Grobelny J., Polish J. Chem., 70, 133 (1996).
- 278. Krompiec S., Suwiński J., Grobelny J., Polish J. Chem., 71, 747 (1997).
- 279. Pielichowski J., Puszyński A., Preparatyka monomerów, Wyd. Pol. Krak., Kraków 1987.
- 280. Danehy J.P., Killian D.B., Nieuwland J.A., J. Am. Chem. Soc., 58, 611 (1936).
- 281. Mazerolles P., Faucher A., J. Organomet. Chem., 85, 159 (1975).

282. Bateman L., Glazebrook R.W., J. Chem. Soc., 1958, 2834. 283. Jeffery K., Vogel A., J. Chem. Soc., 1948, 661. 284. Kropa E.L., Pat. US 2,388,161 (1945/45). 285. Sisido K., Takeda Y., J. Org. Chem., 26, 2301 (1961). 286. Koton V., Kiseleva M., Zh. Obsc. Chim., 37, 2553 (1957). 287. Mazerolles P., Lesbre R., Compt. Rend. Hebd. Ss. Acad. Sc., 248, 2018 (1959). 288. Michailov N., Tutorskaja V., Dokl. Akad. Nauk. SSSR., s. Chim., 123, 479 (1958). 289. Kesslin G., Orlando C.M., Blohm H.W., Pat. U.S. 3,546,188 (1973). 290. Wróbel T., Preparatyka i elementy syntezy organicznej, PWN, W-wa 1983. 291. Oshima K., Yamamoto H., Nozaki., Bull. Chem. Soc. Jpn., 48, 1567 (1975). 292. White W., Fife W.K., J. Am. Chem. Soc., 83, 3846 (1961). 293. Dimmel D.R., Fu W.Y., Gharpure S.B., J. Org. Chem., 41, 3092 (1976). 294. Burgstahler A.W., Walker D.E., Kuebrich J.P., Schowen R.L., J. Org. Chem., 37, 1272 (1972). 295. Mukaiyama T., Harada T., Chem. Lett., 1981, 1527. 296. Kuznecov E.W., Waletbinov R.K., Z. Obsc. Chim., 29, 2017 (1956). 297. Szeja W., Synthesis, 5, 402 (1982). 298. Sasson Y., Blum J., J. Org. Chem., 40, 1887 (1975). 299. Grigg R. and Stevenson P.J., Synthesis, 1983, 1009. 300. Gunda I.G., Ping H., Joydeep K. and Zhi-Jun W., J. Org. Chem., 58, 5771, (1993). 301. Peppard D.F., Brown W.G. and Johnson W.C., J. Am. Chem. Soc., 68, 77 (1943). 302. Andreev D.N. and Solovskaya N.A., Zh. Obsc. Chim., 44, 785 (1974). 303. Talley E.A., Vale M.D., Yanovsky E., J. Am. Chem. Soc., 67, 2037 (1945). 304. Zeile K., Meyer R., Z. Physiol. Chem., 256, 131 (1938). 305. Vogel A., Preparatyka Organiczna, WNT, W-Wa 1984. 306. Rutovskii B.N. and Leznov N.S., Zh. Prikl. Chim., 22, 887 (1949). 307. Hurd C.D. and Jenkins W.W., J. Org. Chem., 22, 1418 (1957). 308. Murata S., Noyori S., Tetrahedron Lett., 1980, 767. 309. Talley E.A., Hunter S., Yanovsky E., J. Am. Chem. Soc., 73, 3528 (1951). 310. Nesmeyanov A.N., Kodretkov A.K., Freidlina C., Izv. Akad. Nauk SSSR, s. Chim., 1951, 512. 311. McKillop A., Fiaund J.C., Hug R.P., Tetrahedron, 30, 1379 (1974). 312. Weber W.P., Gokel G.W., Phase Transfer Catalysis in Organic Chemistry, Springer-Verlag, Berlin -Heidelberg-New York 1977. 313. Szeja W., Z. Nauk. Pol. Sl., 103 (1982). 314. Pallos F.M. and Brokke M.E., Pat. Ger. Offen., 2,218,097 (1971). 315. Carnahan F.L., Hurd C.D., J. Am. Chem. Soc., 52, 4586 (1930). 316. Spejer J.L., Zimmermann R. and Webster J., J. Am. Chem. Soc., 78, 2280 (1956). 317. Makosza M., Jagustyn-Grochowski M., Roczniki Chemii, 49, 1206 (1975). 318. Ogilivie K.K., Thompson E.A., Quilliam M.A., Westmore J.B., Tetrahedron Lett., 1974, 2865. 319. Scott R.E., Frisch K.C., J. Am. Chem. Soc., 73, 2599 (1951). 320. Pedlov G.W., Miner C.S., Pat. US 2,566,365 (1946/51).

321. Peppard D.F., Brown W.G., Johnson W.C., J. Am. Chem. Soc., 68, 70 (1946). 322. Fisher R.F., Smith C.W., J. Org. Chem., 25, 319 (1960). 323. Maslinska-Solich J., Polish J. App. Chem., 38, 316 (1994). 324. "Shell" Research Ltd., Pat. Belg., 634 224 (1963). 325. "Shell" Research Ltd., Pat. Fr., 1,370,678 (1964). 326. Corey E.J., Venkateswarlu A., J. Am. Chem. Soc., 94, 6190 (1972). 327. Price C.C., Snyder W.H., J. Am. Chem. Soc., 83, 1773 (1961). 328. Johnson A., Everett G.W., J. Am. Chem. Soc., 94, 1419 (1972). 329. Drake A.F., Gould J.M., Mason S.F., Rosini C., Woodley F.J., Polyhedron, 2, 537 (1983). 330. Stephenson T.A., Wilkinson G., J. Inorg. Nuclear. Chem., 28, 945 (1966). 331. Stephenson T.A., Wilkinson G., J. Chem. Soc. A, 1968, 2660. 332. Nishimura S., Yamoto S., Tsuneda K., Mori H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 48, 2603 (1975). 333. Khan M.M., Vancheesan S., Proc. Chem. Symp., 1-st 1969 (pub. 1970), 2, 58; CA 74: 37 909g (1971). 334. Peet W.G., Gerlach D.H., Inorg. Chem., 15, 38 (1974). 335. Lewison J.J., Robinson S.D., J. Chem. Soc. [A], 1970, 2974. 336. Hallman P.S., McGarvey B.R., Wilkinson G., J. Chem. Soc. A, 1968, 3143. 337. Jung C.W., Garrou P.E., Organometallics, 1, 658 (1982). 338. Harris R.O., Hota N.K., Sadavoy L., Yuen J.M., J. Organomet. Chem., 54, 259 (1973). 339. Levison J.J., Robinson S.D., J. Chem. Soc. A, 1970, 2947. 340. Abel E.W., Bennett M.A., Wilkinson G., J. Chem. Soc. A, 1959, 3178. 341. Genêt J.P., Pinel C., Ratovelomanana-Vidal V., Mallart S., Pfister X., Cano De Andrade M.C., Laffitte J.A., Tetrahedron: Asymmetry, 5, 665 (1994).

342. Ahmad D., Robinson S.D., Uttley M.F., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1972, 843.

# IZOMERYZACJA ALKENÓW I ICH FUNKCYJNIE PODSTAWIONYCH POCHODNYCH KATALIZOWANA KOMPLEKSAMI RUTENU

#### Streszczenie

Niniejsza rozprawa stanowi studium nad reaktywnością układów allilowych w reakcjach izomeryzacji do odpowiednich pochodnych 1-propenylowych (ogólnie winylowych), katalizowaną przez kompleksy rutenu. Badaniami objęto ponad 200 różnorodnych układów allilowych należących do 3-B, 3-C, 3-Si, 3-Ge, 3-Sn, 3-N, 3-P, 3-O, 3-S, 3-Se, 3-Cl, 3-Br i 3-I podstawionych 1-propenów oraz kilka typów kompleksów Ru(III), Ru(II) i Ru(0) jako prekursorów rzeczywistych katalizatorów.

W kontekście syntezy organicznej efektem badań było pokazanie szeregu nowych zastosowań kompleksów rutenu w reakcjach izomeryzacji: alkenów, dienów, pochodnych allilobenzenu, alkoholi, estrów i eterów allilowych, nienasyconych ketonów, estrów nienasyconych kwasów, N-alliloamin, N-alliloamidów, N-alliloimidów, allilosilanów, estrów allilowych kwasu borowego i krzemowego, pochodnych 2-winylo-1,3-dioksanu i 2-winylo-1,3-dioksolanu, sulfidów allilowych, allilodifenylo-fosfiny, pochodnych B-, Sn- i Ge-allilowych, różnych układach heterocyklicznych, zawierających ugrupowanie allilowe. W efekcie praca zawiera szereg nowych propozycji zastosowania izomeryzacji alkenów i ich funkcjonalizowanych pochodnych do syntezy: układów typu MeCH=CHQ (Q = ArO, RO, R₂N, R₃Si, RS, ...), substratów do reakcji Hecke'a, 2-etylidenowych pochodnych 1,3-dioksolanu i 1,3-dioksanu, β-hydroksyaldehydów (w których grupa hydroksylowa jest zabezpieczona ugrupowaniem 1-propenylowym), di- i polifunkcyjnych układów 1-propenylowych. Pokazano również szereg nowych możliwości zastosowania kompleksów rutenu w procesie uwalniania grup funkcyjnych (-OH i -SO₃H), zabezpieczonych ugrupowaniem allilowym, oraz w reakcjach izomeryzacji Z-E. Zaproponowano również wykorzystanie katalizowanej kompleksami rutenu izomeryzacji przemysłowych olejów roślinnych do otrzymywania olejów modyfikowanych z przeznaczeniem do produkcji farb i lakierów. Otrzymano oleje izomeryzowane (rzepakowy, lniany, sojowy i słonecznikowy) o wysokiej zawartości układów sprzężonych, niskiej zawartości polimerów i jasnej barwie. Opracowano również prostą i bardzo efektywną metodę wydzielania katalizatora z olejów izomeryzowanych.

Wprowadzono do reakcji izomeryzacji alkenów i ich funkcjonalizowanych pochodnych nowy katalizator - [Ru(CO)₃(PPh₃)₂]. Izomeryzacje różnych typów układów allilowych katalizowane przez ten kompleks biegły w łagodnych warunkach, z wysokimi lub ilościowymi wydajnościami. Badano związki pomiędzy strukturą a reaktywnością w reakcjach funkcyjnie podstawionych alkenów z kompleksami rutenu. Wykazano, że zasadniczy wpływ na kierunek reakcji pomiędzy kompleksem metalu a funkcyjnie podstawionym alkenem mają kompleksujące właściwości grupy Q. Gdy grupa ta nie ma zbyt silnych właściwości kompleksujących, migracja wiązania podwójnego zachodzi i katalizują ją zasadniczo wszystkie badane kompleksy Ru(II) i Ru(0), a w

# ISOMERIZATION OF ALKENES AND THEIR FUNCTIONALLY SUBSTITUTED DERIVATIVES CATALYZED BY RUTHENIUM COMPLEXES

## Abstract

The present dissertation constitutes a study on the reactivity of allyl systems in the isomerization reactions to respective 1-propenyl derivatives (vinyl, in general), catalyzed by ruthenium complexes. The scope of investigations included over 200 various allyl systems being 3-B, 3-C, 3-Si, 3-Ge, 3-Sn, 3-N, 3-P, 3-O, 3-S, 3-Se, 3-Cl, 3-Br and 3-J substituted 1-propenes, as well as several types of Ru(III), Ru(II) and Ru(0) complexes as the precursors of real catalysts.

As far as the organic synthesis is concerned, the studies revealed a possibility of many novel applications of ruthenium complexes in the isomerization reactions of alkenes, dienes, allylbenzene derivatives, alcohols, allyl esters and ethers, unsaturated ketones, esters of unsaturated acids, N-allylamines, N-allylamides, N-allylimides, allylsilanes, allyl esters of boric and silicic acids, derivatives of 2-vinyl-1,3-dioxane, and 2-vinyl-1,3-dioxolane, allyl sulfides, allyl phenyl phosphine, B-, Sn- and Ge-allyl derivatives, as well as various heterocyclic systems containing allyl group. The work presents many new propositions of the application of isomerization processes of alkenes and their functionalized derivatives to the synthesis of the systems of MeCH=CHQ type (where Q = ArO, RO, R2N, R3Si, RS, ...), substrates for Hecke reactions, 2-ethylidene derivatives of 1,3-dioxolane and 1,3-dioxane, β-hydroxyaldehydes (with hydroxyl group being protected by 1-propenyl group), di- and multifunctional 1-propenyl systems. Moreover, ruthenium complexes were demontrated to be applicable to many processes of the release of functional groups (-OH and SO₃H) protected by allyl function, as well as to the Z-E isomerization reactions. The application of ruthenium complexes-catalyzed isomerization of industrial vegetable oils for preparation of modified oils in the production of paints and lacqueres was proposed. Isomerized oils (rape, linseed, soybean and sunflower) were obtained with a high content of conjugated systems, low amount of polymers and light colour. A simple and efficient method for the catalyst's separation from isomerized oils was also developed.

A new catalytic system -  $Ru[(CO)_3(PPh_3)_2]$  - was employed in the isomerization reactions of alkenes and their functionalized derivatives. Isomerization reactions of various allyl systems catalyzed by that complex were found to proceed under mild conditions in high or quantitative yields. Relationships were studied between the structure and reactivity in the reactions of functionally substituted alkenes with ruthenium complexes. It was demonstrated that the course of the reaction between metal complex and functionally substituted alkene is determined by the complexing ability of the Q substituent. When this group does not exhibit strong complexing ability then the double bond migration occurs; it is basically catalyzed by all the examined Ru(II) and Ru(0) complexes, and also by Ru(III) complexes although to a less extent. Relative reactivities of

bardziej ograniczonym zakresie kompleksy Ru(III). Ustalono względne reaktywności wybranych układów allilowych (przedstawicieli wszystkich badanych grup związków) w reakcjach izomeryzacji katalizowanych przez [Ru(CO)3(PPh3)2]. Na podstawie tych pomiarów stwierdzono, że szybkość migracji wiązania podwójnego praktycznie nie zależy od rodzaju Q, jeśli ta nie ma zbyt silnych właściwości koordynujących i zbyt dużej objętości. Z kolei, gdy Q zawiera atomy azotu, fosforu, siarki lub selenu (nie osłonięte przez duże podstawniki, takie jak: Me₃C, Ph₃C, Me₃Si) o charakterze miękkich lub średnich donorów, nie obserwuje się migracji wiązania podwójnego. W reakcji pomiędzy funkcjonalizowanym alkenem a prekursorem tworzą się wówczas nieaktywne katalitycznie kompleksy rutenu, w których atom metalu jest skoordynowany z alkenem poprzez grupe Q lub grupe Q i wiązanie podwójne równocześnie. Obserwowana zależność pomiędzy kompleksującymi właściwościami grupy Q a kierunkiem reakcji funkcyjnie podstawionego alkenu z prekursorem ma w dużej mierze charakter ogólny. Była spełniona dla wszystkich badanych kompleksów rutenu, a potwierdzeniem ogólnego charakteru tej zależności były efekty rozpuszczalnikowe obserwowane w reakcjach izomeryzacji 1-allilo-3,4-metylenodioksybenzenu i eteru allilowofenylowego, katalizowanych przez [Ru(CO)3(PPh3)2], [RuHCl(CO)(PPh3)3] i [Ru(acac)3]. Stwierdzono, że nie ma prostej korelacji pomiędzy liczbami donorowymi i akceptorowymi rozpuszczalników a szybkością migracji wiązania. Wykazano również, iż o kierunku reakcji alkenu z kompleksem metalu decydują przede wszystkim kompleksujące właściwości alkenu, a nie stała równowagi w układzie: pochodna allilowo - pochodna 1-propenylowa.

Bardzo dużą rolę w badanych reakcjach pomiędzy układami allilowymi a kompleksami rutenu odgrywają efekty steryczne. Wzrost objętości grupy Q oraz wprowadzenie podstawników do allilowego fragmentu cząsteczki powoduje spadek szybkości migracji wiązania podwójnego. Jednakże w niektórych przypadkach oddziaływania steryczne grupy Q mogą pełnić pozytywną rolę. Otóż wprowadzenie do Q, zawierającej silnie koordynujące atomy azotu, fosforu lub siarki dużych podstawników (takich jak np. Me₃C, Ph₃C), utrudniających koordynowanie atomu rutenu, umożliwiło izomeryzację szeregu układów N-, P- i S-allilowych. W niektórych reakcjach katalizowanych przez [RuHCl(CO)(PPh₃)₃], a zwłaszcza przez [Ru(CO)₃(PPh₃)₂], wzrost objętości grupy Q powoduje również wzrost stosunku Z/E powstających pochodnych 1-propenylowych. W efekcie otrzymywano wówczas praktycznie wyłącznie izomery (Z)-1-propenylowe.

Wykazano również że, kompleksy Ru(II) i Ru(0) są znacznie lepszymi katalizatorami izomeryzacji niż kompleksy Ru(III) oraz że modyfikacja struktury kompleksu pozwala na zwiększenie jego aktywności i selektywności. Ustalono warunki (odnośnie do budowy układu allilowego, struktury prekursora, warunków prowadzenia reakcji), jakie muszą być spełnione, aby izomeryzacja układu allilowego mogła być wykorzystana w syntezie. Wskazano również na ograniczenia i bariery stosowania w syntezie organicznej, katalizowanej kompleksami rutenu, izomeryzacji alkenów i ich funkcyjnie podstawionych pochodnych.

terment mananetal par weiden versionen est promotively errore international at a beiden the descripsenate origination of a provident for excession of the promotive of the second statement of the provident of the character of anyone observations are selected and shappen paper and also as a provident of the provident of a second of the provident of the second of the provident of the provident of the provident of the provident of the second of the provident of t selected allyl systems (as representatives of all the studied groups of compounds) in the [Ru(CO)₃(PPh₃)₂]-catalyzed isomerization reactions were established. On that basis it was found that the rate of double bond migration reactions is practically independent of the kind of O, provided that it does not exhibit too strong complexing ability and it is not too bulky. In turn, when O contains nitrogen, phosphorus, sulfur or selenium atoms (not shielded by bulky substituent, such as Me₃C, Ph₃C, Me₃Si) being soft or medium electron donors, the double bond migration is not observed to proceed. In the reaction of functionalized alkene with a precursor, catalytically inactive ruthenium complexes are then formed, in which atom of metal is coordinated with alkene via the O group itself or simultaneously via the Q group and double bond. The relation between complexing ability of the Q group and the course of the reaction of functionally substituted alkene with precursor is general to a high degree. It was found for all the studied ruthenium complexes, and its general character was confirmed by the solvent effects observed in the isomerization reactions of 1-allyl-3,4-methylenedioxybenzene and allyl phenyl ether catalyzed by [Ru(CO)₃(PPh₃)₂], [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] and [Ru(acac)₃]. No direct correlation was found between donor and acceptor numbers of solvents on one hand, and a rate of the double bond migration on the other. It was also demonstrated that the course of the reaction of alkene with the metal complex is first of all determined by the complexing ability of alkene, and not by an equilibrium constant of the allyl derivative - 1-propenyl derivative system.

The steric effects play a very important role in the studied reactions of allyl systems with ruthenium complexes. Both an increase in the size of the Q group and an incorporation of substituents to allyl part of the molecule tend to reduce the rate of double bond migration. However, in some cases the steric interactions of the Q group may play a positive role. And so, bulky substituents (such as e.g. Me₃C, Ph₃C) which hinder the coordination of ruthenium atom, incorporated to the Q group which contains strongly coordinating atom of nitrogen, phosphorus or sulfur, enable the isomerization of a series of N-, P- and S-allyl systems to proceed. In some reactions catalyzed by [RuHCl(CO)(PPh₃)₃], and particularly by [Ru(CO)₃(PPh₃)₂], an increase in the size of the Q group tends to increase the Z/E ratio of 1-propenyl derivatives formed. As a result, almost exclusively the (Z)-1-propenyl isomers were then obtained. It was also shown that the Ru(II) and Ru(0) complexes are considerably more efficient catalysts of isomerization than the Ru(III) complexes, and that modification of the structure of complex allows to enhance its activity and selectivity. The conditions (in relation to the structure of allyl system, structure of precursor and parameters of the process) were defined for the isomerization reactions of allyl systems to be performed in practice. Some limitations and disadvantages of the ruthenium complexes-catalyzed isomerization reactions of alkenes and their functionally substituted derivatives were also discussed.

In some and the set of the second second second second definition was applicately in the second s

BIBLIOTEKA GŁÓWNA Politechniki Śląskiej 97 136 ť. Drukarnia Gilwice, ul. Zwyczęstwa 27, tal. \$30 49 50 0

