

РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ ЛИГАНДОВ НА ^{13}C И ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ
ЛИГАНДЫ В КЛАСТЕРНЫХ ТРИ-РУТЕНИЕВЫХ КОМПЛЕКСАХ;
КАТАЛИЗ $[\text{PPN}^+]$ СОЛЯМИ

С.Е.КАМНЕ, Г.ЛЕВАЙН, Х.Д.КЭЙСИ

Химический факультет, Калифорнийский университет,
Лос-Анжелес, Калифорния, США 90024

Изучены реакции обогащения ^{13}C и обмена в комплексах $\text{Ru}_3\{\mu\text{-H}, \mu\text{-O}=\text{C}(\text{Me})\}(\text{CO})_{10}$ (I), $\text{Ru}_3(\mu\text{-H}, \mu\text{-Cl})_2(\text{CO})_{10}$ (II) и $\text{Ru}_3\{\mu\text{-Cl}, \mu\text{-O}=\text{C}(\text{Et})\}(\text{CO})_{10}$ (III). Все три комплекса обогащаются в течение 10 мин при выдерживании в атмосфере ^{13}CO в гексане.

Все три комплекса дают мостиковые монозамещенные продукты при выдерживании при 25°C в 1 М гексановом растворе трифенилфосфина. Время реакции и выхода составляет: 4 часа, 46% для I); 10 минут, 96% для (II) и 1 минута, 96% для (III). Для (I) и (III) замещение идет исключительно на атоме рутения, к которому присоединен атом ацильного кислорода.

Предложено использовать для катализа реакций замещения катализаторы на основе кон-радикальных солей [I]. Показано, что галогиды или ацетат $[\text{N}(\text{PPH}_3)_2]^+$ промотируют замещение различными фосфорсодержащими лигандами в $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ при 25°C в тетрагидрофуране. Полизамещенные комплексы получаются в течение нескольких минут, степень замещения контролируется количеством добавленного лиганда. При попытке провести эти реакции с полиядерным карбонил-гидридом $\text{H}_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ полное замещение в течение 15 минут происходит количественная стехиометрическая депротонизация с образованием $[\text{PPN}][\text{H}_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ ср. депротонизации $[\text{HM}(\text{CO})_2(\text{DPPF})_2]^+$ солями PPN [2].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. I. Bruce, J. G. Matison, B. K. Nicholson, J. Organomet. Chem., 1983, v. 247, p. 321-343.
2. J. W. Hancock, M. Y. Dareaubourg, J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 6979-6980.