

联吡啶钌配合物对末端炔烃的催化

尹传奇,成 军,张 平,陈 阔

(武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程教育部重点实验室,
湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:以 6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶为配体合成了二水合氯化顺-二氯·二(6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶)合钌(Ⅲ)配合物,进一步用三氟甲基磺酸银脱氯得到三(三氟甲基)磺酸顺-二水·二(6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶)合钌(Ⅲ)配合物,研究了后者对 1-己炔、苯乙炔和丙炔酸乙酯环三聚反应的催化作用. 实验结果显示环三聚产物具有区域选择性:产物只有 1,2,4-三取代苯与 1,3,5-三取代苯两种同分异构体,且主要为 1,2,4-三取代苯. 催化机理研究表明,三(三氟甲基)磺酸顺-二水·二(6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶)合钌(Ⅲ)中的两个水分子配体首先被两分子炔烃取代生成 π -炔基配合物,然后通过氧化偶联反应得到钌杂环戊二烯配合物;第三个炔烃分子经由插入反应或双烯加成反应生成钌杂环庚三烯或 7-钌杂双环[2.2.1]-2,5-庚二烯中间体,随后发生还原消除反应得到三取代苯.

关键词:联吡啶钌(Ⅲ)配合物;取代苯;催化环三聚;机理

中图分类号:O344.1; TQ032.41

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2013.06.001

0 引 言

苯及其衍生物是重要的化工原料,利用过渡金属配合物,如铑^[1-2]、钯^[3]、铁^[4]、钴^[5-6]、镍^[7]、钼^[8-9]和钨^[10-13]的配合物等催化炔烃环三聚是制备取代苯的有效途径之一,因而配合物催化环三聚反应生成苯的衍生物成为一个热门研究方向^[14-16]. 在催化炔烃的环三聚反应中,过渡金属中心原子、配体结构、炔烃的结构及反应介质等都对催化反应的产率,特别是对产物取代苯上取代基的区域选择性产生影响. 在研究含水配体的过渡金属钌配合物的催化活性时,发现其对乙腈具有催化水化作用^[17]. 该类配合物对与乙腈具有相似三键结构的末端炔烃是否具有催化环三聚作用引起了作者的极大兴趣.

本实验合成了一种新的含联吡啶类配体的二水钌(Ⅲ)配合物 $[Cis-[(dmbp)_2Ru(H_2O)_2](OTf)_3]$ ($dmbp = 6,6'$ -dimethyl-2,2'-bipyridine, $OTf^- = CF_3SO_3^-$),旨在研究其对末端炔烃的催化环三聚作用,探讨配体取代基团的电子效应和空间效应对催化环三聚反应产率和区域选择性的影响,并提出合理的催化机理.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

2-氨基-6-甲基吡啶购自武汉格奥试剂公司;质量分数为 48% 的氢溴酸,溴素,氢氧化钠,金属钠,二氯甲烷均为分析纯,购自国药集团化学试剂公司;亚硝酸钠,甲苯,无水硫酸镁,质量分数为 36% 的浓盐酸以及 LiCl 为分析纯,购自天津博迪化工公司; $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ 购自 Aldrich 公司;高纯氮气(99.999%)购自祥云气体公司.

6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶按文献方法合成^[18]. 甲苯用无水氯化钙预干燥后,使用前利用 Schlenk 技术用金属 Na 回流干燥(二苯甲酮为指示剂)和蒸馏脱氧. 红外光谱数据由 Nicolet 420 傅里叶红外光谱仪测得. 元素分析数据通过 CHNOS Elemental VarioEL III 元素分析仪测定. EI-MS 数据由 Thermo LTQ XL 型液相色谱-离子阱质谱联用仪测得. GC-MS 数据由美国 Agilent5975C 型气-质联用仪测得.

1.2 $[Cis-Ru(dmbp)_2Cl_2]Cl \cdot 2H_2O(1)$ 的合成

将 1.50 g(5.74 mmol) $RuCl_3 \cdot 3H_2O$,以及 2.12 g(11.52 mmol) 6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶和

收稿日期:2013-04-12

基金项目:湖北省自然科学基金(2009CDB357);湖北省教育厅基金(D20111504);绿色化工过程教育部重点实验室基金(GCP200909)

作者简介:尹传奇(1966-),男,湖北鄂州人,教授,博士,硕士研究生导师. 研究方向:过渡金属配合物的催化反应.

1.75 g (41.28 mmol) LiCl 加入 50 mL 两口烧瓶中, 采用 Schlenk 技术在 N_2 保护下, 加入 20 mL DMF(N,N'-二甲基甲酰胺)将原料溶解, 反应液为棕黄色. 110 °C 反应 18 h 后, 冷却, 加入 18 mL 脱氧水, 溶液变成黄褐色. 过滤, 固体依次用 18 mL 水和 8 mL 丙酮洗涤, 真空干燥后得黄褐色固体 2.60 g, 产率 74.0%. IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3 425 (OH), 2 930 (CH_3), 1 617, 1 563, 1 420 (吡啶环); EI-MS (70 eV): m/z (%): 540 (38) $[M-Cl]^+$, 526 (41) $[M-CH_3Cl]^+$, 498 (59) $[M-C_3H_9Cl]^+$, 454 (83) $[M-CH_3Cl_3]^+$, 438 (100) $[M-C_2H_6Cl_3]^+$, 427 (5) $[M-C_3H_9Cl_3]^+$, 413 (22) $[M-C_4H_{12}Cl_3]^+$. $C_{24}H_{28}Cl_3N_4O_2Ru$ 元素分析理论值: C 47.11, H 4.61 N 9.16; 实测值: C 47.13, H 4.64, N 9.12.

1.3 $[Cis-Ru(dmbp)_2(H_2O)_2](OTf)_3$ (2) 的合成

将 0.28 g (0.46 mmol) 配合物 1 和 0.36 g (1.40 mmol) AgOTf 加入到 25 mL 圆底烧瓶中, 采用 Schlenk 技术在 N_2 保护下, 加入 15 mL 脱氧水, 搅拌下于 68 °C 反应 2 h, 溶液变成绿色. 冷却, 过滤, 滤液浓缩后用少量丙酮溶解再加乙醚析出固体, 过滤、干燥得绿色固体 0.29 g, 产率为 68.0%. IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3 420 (OH), 1 644, 1 607, 1 468 (吡啶环), 1 246, 1 029 (磺酸盐), 870 (s, Ru—O). $C_{27}H_{28}F_9N_4O_{11}S_3Ru$ 元素分析理论值: C 50.05, H 4.20, N 9.73, S 10.10; 实测值: C 50.12, H 4.25, N 9.61, S 10.22.

1.4 末端炔烃的催化环三聚反应

将 95.20 mg (0.10 mmol) 配合物 2 加入到 25 mL 两口烧瓶中, 采用 Schlenk 技术在 N_2 保护下, 向烧瓶中加入 5.00 mL (0.28 mol) 脱氧水和 5.00 mL 四氢呋喃. 再向烧瓶中加入末端炔烃 (30.00 mmol). 加热回流 24 h, 冷却后将反应混合物用 50 mL 乙醚萃取, 萃取液用无水硫酸镁干燥, 过滤后, 将溶剂旋干. 残留物用乙醚溶解后, 通过 GC-MS 检测混合物中各组分及其含量.

2 结果与讨论

2.1 配体的合成

配体 6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶依据文献方法 (见图 1), 以 2-氨基-6-甲基吡啶为原料, 经氨基溴代生成 2-溴-6-甲基吡啶、骨架镍催化对称偶联合成. 卤代芳香类化合物的对称偶联反应除使用骨架镍作催化剂外, 还可用钯/碳催化剂^[19]或 $NiCl_2(PPh_3)_2$ ^[20], 但前者生产成本较高, 后者生产过

程中的 PPh_3 有一定的毒性. 此外, 用有机锂试剂 2,2'-联吡啶-6,6'-二锂 (6,6'-dilithio-2,2'-bipyridyl) 与硫酸二甲酯反应, 亦可得到配体 6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶, 但需在 -90 °C 下进行^[21].



图 1 6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶的合成方法

Fig. 1 Synthetic method of 6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine

2.2 配合物的合成

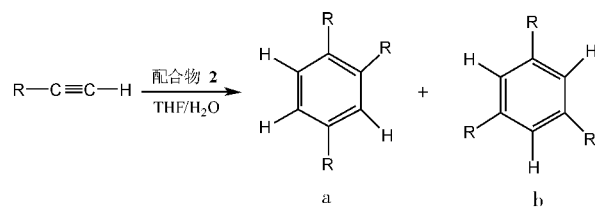
以 $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ 为原料与 2,2'-联吡啶反应, 溶剂及反应温度对配合物的生成有非常大的影响: 以乙醇为溶剂, 回流 12 h, 得到 $[Cis-Ru(bpy)_2Cl_2]Cl \cdot 3.5H_2O$; 以 DMF 为溶剂, 回流 20 h, 得到 $[Cis-Ru(bpy)_2Cl_2] \cdot 2H_2O$, DMF 同时作为还原剂^[22]. 生成的配合物为热力学稳定的顺式结构, 其反式结构需发生光化学反应才能生成^[23].

本实验采用 DMF 为溶剂, 以 $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ 为原料与 6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶反应合成配合物 1, 但反应温度控制在 120 °C, 结果得到的钌配合物无 1H NMR 信号, 说明配合物 1 中钌为三价. 红外光谱在 3425 cm^{-1} 处显示 —OH 的特征峰, 但无 Ru—O 键的特征吸收峰, 在 MS 图谱上显示 $[Ru(dmbp)_2Cl_2]^+$ ($[M-Cl]^+$) 离子峰 (540). 结合元素分析数据, 配合物 1 的分子结构为 $[Cis-Ru(dmbp)_2Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$. 配合物 2 由 1 与 AgOTf 反应脱氯制备, 同样无 1H NMR 信号, 红外光谱在 870 cm^{-1} 处显示 Ru—O 键的特征吸收峰, 因而其分子结构应为 $[Cis-Ru(dmbp)_2(H_2O)_2](OTf)_3$. 结果没有得到配合物 1 和 2 的晶体结构.

2.3 催化反应

配合物 2 对 1-己炔、苯乙炔和丙炔酸乙酯的催化环三聚结果见表 1. 三者中, 苯乙炔的催化环三聚产率最高 (64.7%), 而丙炔酸乙酯的环三聚产率最低 (51.5%). 环三聚产物中, 没有连三苯产物检出; 偏三苯与均三苯的比值, R 为 $ph-$ (苯基) 时最大 (4.4), R 为 $CH_3(CH_2)_3-$ 时最小 (3.7). 反应 12 h 时苯乙炔环三聚产率为 64.2%, 反应到 24 h 时的产率为 64.7%, 即反应时间为 12 h 时反应接近平衡. 当向丙炔酸乙酯的催化反应体系中加入配体 dmbp 和 CH_3CN 时, 环三聚产率大大降低. 空白实验和只加入配合物 1 实验表明, 没有配合物 2 的加入, 就没有环三聚产物生成.

表 1 配合物 2 对末端炔烃的催化环三聚

Table 1 Cyclotrimerization of terminal alkynes catalyzed by complex 2^a


| 序号 | R | 反应时间/h | 产率/% | 比例(a/b) |
|----------------|---|--------|--------------------|---------|
| 1 | ph | 8 | 54.2 | 4.3 |
| 2 | ph | 12 | 64.2 | 4.2 |
| 3 | ph | 24 | 64.7 | 4.4 |
| 4 | CH ₃ (CH ₂) ₃ | 12 | 58.6 | 3.7 |
| 5 | C ₂ H ₅ OC(O) | 12 | 51.5 | 4.1 |
| 6 ^b | ph | 24 | n. c. ^c | — |
| 7 ^d | ph | 24 | n. c. ^c | — |
| 8 ^e | ph | 24 | 17.5 | 4.0 |
| 9 ^f | ph | 24 | 微量 | — |

注: a 为 0.10 mmol 配合物 2, 催化剂/底物: 1 : 300 (摩尔比); 反应方式: 回流; b 为无配合物 2 加入; 标注 c 中 n. c. 为无环三聚产物; d 为配合物 1 (0.10 mmol); 标注 e 为 dmbp (0.50 mmol); f 为 CH₃CN (5 mL).

2.4 催化机理

依据文献报道^[1-17,24]和实验结果,配合物 2 催化炔烃三聚形成取代苯的可能机理如图 2 所示:首先,两个水分子配体被两分子炔烃取代生成 π -炔基配合物 3,然后通过氧化偶联反应得到钌杂环戊二烯配合物 4,第三个炔烃分子取代 4 中联吡啶配体上的一个配位 N 原子生成钌杂环戊二烯-炔基配合物 5,该配合物经由插入反应或双烯加成反应生成配合物 6 或 7,中间体 6 或 7 各自发生还原消除反应得到三取代苯,同时再生配合物 2. 6,6'-二取代甲基的电子效应使得吡啶环上的氮原子电子云密度增大,配位能力增强,因而影响第三个炔烃分子取代 4 中联吡啶配体上的一个配位 N 原子生成钌杂环戊二烯-炔基配合物 5.

三取代基苯有连三苯、偏三苯和均三苯三种同分异构体. Ru(III)配合物催化末端炔烃发生环三聚反应时的反应机理中没有连三苯生成,而且生成偏三苯比生成均三苯的机会大,偏三苯应是主要的环三聚产物. 实验结果也只有偏三苯与均

三苯两种同分异构体,而且生成的偏三苯多. 如图 3 所示:末端炔烃是不对称的炔烃,在发生氧化偶联反应生成 Ru 杂环戊二烯配合物 4 时,由于取代基的位置不一样,会生成 2,5-二取代 Ru 杂环戊二烯配合物 9、3,4-二取代基 Ru 杂环戊二烯配合物 10 和 2,4-二取代基 Ru 杂环戊二烯配合物 11 三种同分异构体. 9 经插入反应得到 3,4,7-三取代基 Ru 杂环庚三烯配合物 12 和 2,4,7-三取代基 Ru 杂环庚三烯配合物 13;10 经插入反应得到 12 和 3,4,6-三取代的 14;11 得到 13、14 和 2,4,6-三取代的 15. 经双烯加成反应,9 转化为 1,2,4-三取代基 Ru 杂降冰片二烯配合物 16;10 转化为 2,3,5-三取代的 17;11 转化为 1,3,5-三取代的 18 和 1,2,5-三取代的 19. 中间体 12、13、14、16、17、19 发生还原消除反应生成 8 时,得到的是偏三苯;只有中间体 15 和 18 发生还原消除反应得到均三苯. 6,6'-二取代甲基的空间效应使得偏三苯的更易生成.

在催化环三聚反应中,加入乙腈或 dmbp,均不利于环三聚产物的生成:加入乙腈,不利于炔烃取代配合物 2 中的水分子配体生成 π -炔基配合物 3;加入 dmbp,炔烃分子难以取代配合物 4 中联吡啶配体上的配位 N 原子生成 5.

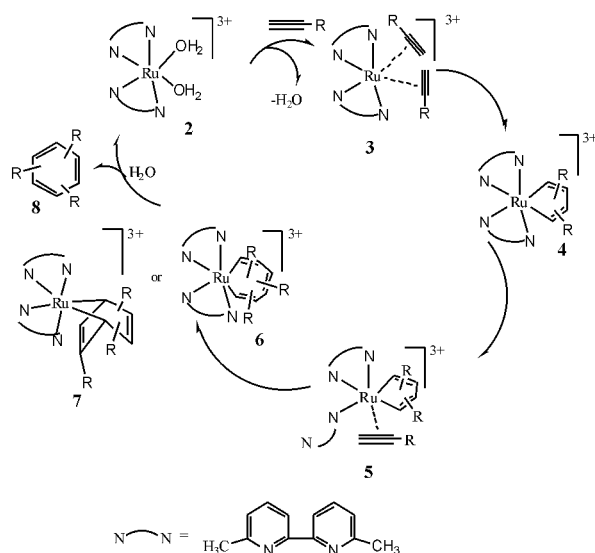


图 2 配合物 2 催化炔烃三聚形成苯的衍生物反应机理

Fig. 2 Mechanism of benzene derivatives formation from alkynes catalyzed by complex 2

注: R=CH₃(CH₂)₃, pH, C₂H₅OC(O).

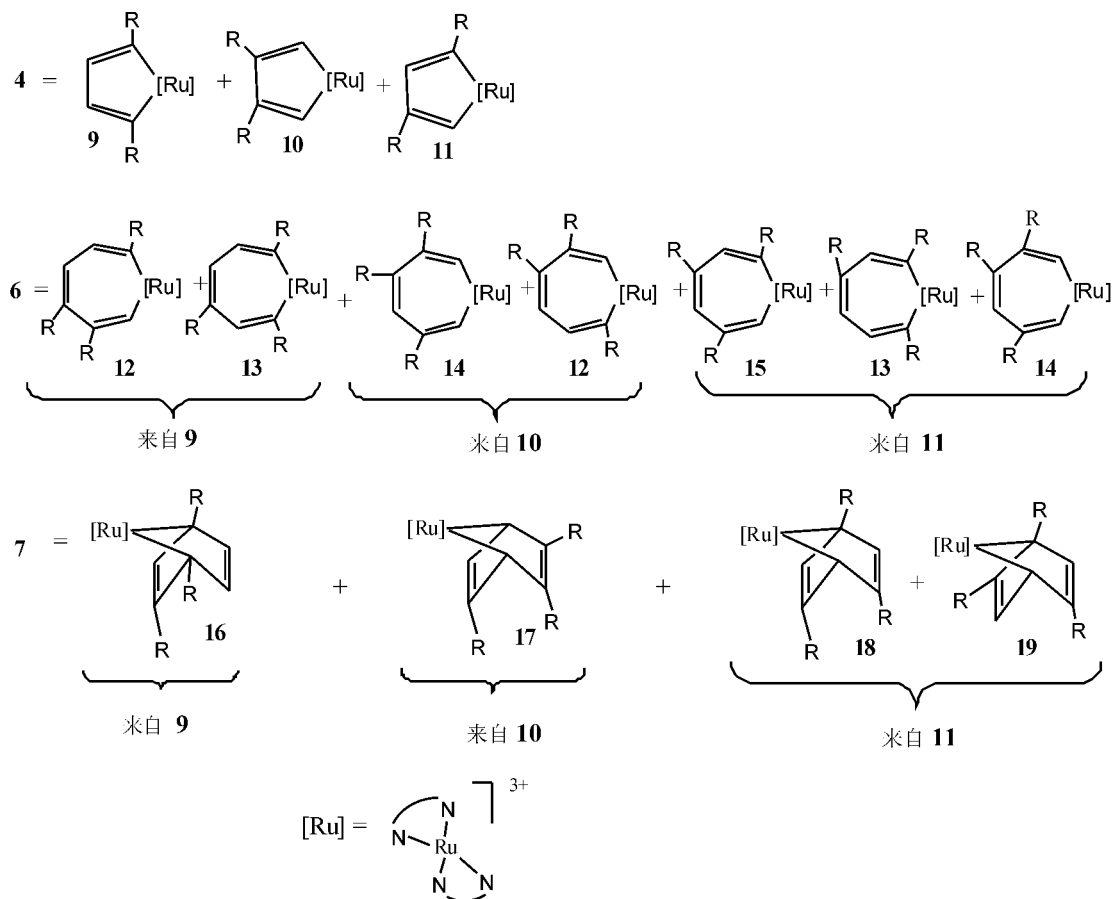


图 3 催化环三聚产物的区域选择性

Fig. 3 Regioselectivity of catalyzed cyclotrimerization

3 结 语

通过 6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶与 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的反应合成了三价钌配合物,进一步用银盐脱氯得到含联吡啶配体和二个水分子配体的钌配合物. 在催化末端炔烃的环三聚反应时,该钌配合物与炔烃反应依次生成中间体-炔基配合物、钌杂环戊二烯配合物和钌杂环戊二烯-炔基配合物,最后经过插入反应或双烯加成反应、还原消除反应得到取代苯,并再生含水配合物,完成催化循环. 6,6'-二甲基取代基的电子效应和空间效应的反应产率和区域选择性有较大的影响. 本实验对末端炔烃的催化环三聚机理研究,为设计炔烃的环三聚催化体系提供了理论依据.

致谢

感谢湖北省科技厅、湖北省教育厅和绿色化工过程教育部重点实验室的资助!

参考文献:

[1] Bianchini C, Masi D, Meli A, Peruzzini M, et al. Coupling of two Ethyne Molecules at Rhodium

versus Coupling of two Rhodium Atoms at Ethyne [J]. *Organometallics*, 1991, 10: 636-645.

[2] Amer I, Schumann H, Ravindar V, et al. A Convenient Route to 1,3,5-Trisubstituted Benzenes via Rhodium Catalyzed Polymerization of Arylacetylenes [J]. *J Mol Catal*, 1993, 85: 163-171.

[3] Takeda A, Ohno A, Kadota I, et al. Regioselective Synthesis of 1,3,5-Unsymmetrically Substituted Benzenes via the Palladium-Catalyzed Cyclotrimerization of 1,3-Diynes [J]. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 4547-4548.

[4] Liu Y B, Yan X Y, Yang N F, et al. Highly Regioselective Cyclotrimerization of Terminal Alkynes Catalyzed by Fe (II) Complexes Bearing 2-(Benzimidazolyl)-6-(1-(arylimino) ethyl) pyridines [J]. *Catal Commun*, 2011, 12: 489-492.

[5] Baxter R J, Knox G R, Moir J H, et al. Formation of Arenes and of Tetracarbonyl (hexatrienediyl) dicobalt ("Flyover") Complexes from $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [J]. *Organometallics*, 1999, 18: 206-214.

[6] Vollhardt K P C. Transition-metal-catalyzed Acetylene Cyclizations in Organic Synthesis [J]. *Acc Chem Res*, 1977, 10: 1-8.

[7] Mori N, Ikeda S.-I, Sato Y. Selective Cyclotrimeri-

- zation of Enones and Alkynes by a Nickel and Aluminum Catalytic System[J]. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 2722-2727.
- [8] Takahashi T, Xi Z, Yamazaki A, et al. Cycloaddition Reaction of Zirconacyclopentadienes to Alkynes: Highly Selective Formation of Benzene Derivatives from Three Different Alkynes[J]. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 1672-1680.
- [9] Takahashi T, Kotora M, Xi Z J. Cycloaddition of Zirconacyclopentadienes to Alkynes using Copper Salts: Formation of Benzene Derivatives[J]. *Chem Soc Chem Commun*, 1995, 3: 361-362.
- [10] Hara R, Guo Q X, Takahashi T. Reduction of Molybdenum(V) Chloride with Various Reducing Metals: Reactivity Correlations with the Descendant Lewis Acids[J]. *Chem Lett*, 2000, 29: 140-141.
- [11] Ardizzio G A, Brenna S, LaMonica G, et al. Alkyne Oligomerization Catalyzed by Molybdenum(0) Complexes[J]. *J Organomet Chem*, 2002, 649: 173-180.
- [12] Kaneta N, Hirai T, Mori M. Reaction of Alkyne Having Hydroxyphenyl Group with $\text{Mo}(\text{CO})_6$ [J]. *Chem Lett*, 1995, 24: 627-628.
- [13] 刘宇宙, 周立山, 席婵娟. $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 催化炔烃三聚制备苯衍生物[J]. *化学学报*, 2006, 64: 266-268. LIU Yu-zhou, ZHUO Li-shan, XI Chan-juan. $\text{Mo}(\text{CO})_6$ Catalyzed Cyclotrimerization of Alkynes: Formation of Benzene Derivatives[J]. *Acta Chim Sinica* 2006, 64: 266-268. (in Chinese)
- [14] öztürk B. A Practical Ruthenium Based Catalytic System Bearing a Switchable Selectivity between the Dimerization and Cyclotrimerization Reactions of Alkynes[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2012, 433-434: 214-222.
- [15] Khedkar P, Kotha S. A Diversity-Oriented Approach to Diphenylalkanes by Strategic Utilization of $[2 + 2 + 2]$ Cyclotrimerization, Cross-Enyne Metathesis and Diels-Alder Reaction[J]. *Eur J Org Chem*, 2009, 5: 730-738.
- [16] Farnetti E, Filipuzzi S. Directing Iridium-catalyzed C-C Bond Formation by Selection of the Ancillary Ligands: Polymerization and Cyclotrimerization of Alkynes [J]. *Inorg Chim Acta*, 2010, 363: 467-463.
- [17] 尹传奇, 刘珺, 柏正武. 一种水溶性氢氧根钌配合物的合成及其对乙腈的催化水化作用[J]. *化学学报*, 2011, 69: 2021-2025. YIN Chuan-qi, LIU Jun, BAI Zheng-wu. Synthesis of a Water-Soluble Ruthenium Hydroxide Complex and Its Role in Catalytic Hydration of Acetonitrile [J]. *Acta Chim Sinica*, 2011, 69: 2021-2025. (in Chinese)
- [18] Wilson S R, Wu Y H. A Study of Nickel-Catalyzed Coupling Reactions by Electrospray Ionization Mass Spectrometry [J]. *Organometallics*, 1993, 12: 1478-1480.
- [19] Newkome G R, Pantaleo D C, Puckett W E, et al. Complexes of $\text{Pd}(\text{II})$, $\text{Pt}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ and $\text{Zn}(\text{II})$ Chloride with 6,6'-Dimethyl-2,2'-dipyridyl [J]. *J inorg, nucl Chem*, 1981, 43: 1529-1531.
- [20] Ulucam G, Beynek N, Seller Z, et al. Synthesis, Characterization of Some Transition-Metal Complexes of a New Heptadentate N_6S_2 Schiff-Base Ligand and the Effects of These Metal Complexes on U2OS Cells Cytotoxicity and DNA Cleavage Activity [J]. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 2008, 183: 2237-2247.
- [21] Parks J E, Wagner B E, Holm R H. Syntheses Employing Pyridyllithium Reagents: New Routes to 2, 6- Disubstituted Pyridines and 6, 6'-Disubstituted 2,2'-Bipyridyls[J]. *J Org Chem*, 1973, 56: 53-56.
- [22] Eggleston D S, Goldsby K A, Hodgson D J, et al. Structural variations Induced by changes in Oxidation State and their Role in Electron Transfer. Crystal and Molecular Structures of $\text{Cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Inorg Chem*, 1985, 24: 4573.
- [23] Durham B, Wilson S R, Hodgson D J, et al. Cis-Trans Photoisomerization in $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OH}_2)_2^{2+}$ Crystal Structure of $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$ [J]. *J Am Chem Soc*, 1980, 102: 600-607.
- [24] Geetharani K, Tussupbayev S, Borowka J, et al. A Mechanistic Study of the Utilization of arachno-Diruthenaborane $[(\text{Cp}^* \text{RuCO})_2\text{B}_2\text{H}_6]$ as an Active Alkyne-Cyclotrimerization Catalyst[J]. *Chem Eur J*, 2012, 18: 8482-8489.

Cyclotrimerization of terminal Alkynes catalyzed by a Ruthenium (III) complex bearing Bipyridine

YIN Chuan-qi , CHENG Jun , ZHANG Ping , CHEN Kuo

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Hubei Key Laboratory of Novel Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: *Cis*-bis(6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine) dichloro ruthenium chloride dihydrate was synthesized by the reaction of ruthenium trichloride trihydrate with 6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine. *Cis*-bis(6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine) diaqua ruthenium tri(trifluoromethyl sulfonate) was formed by dechlorination of *Cis*-bis(6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine) dichloro ruthenium chloride in the presence of silver trifluoromethyl sulfonate. Cyclotrimerization of 1-hexyne, phenylacetylene and Ethyl propiolate catalyzed by *Cis*-bis(6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine) diaqua ruthenium tri(trifluoromethyl sulfonate) was studied. The regioselectivity of the cyclotrimerization products is found: only 1,2,4- and 1,3,5- trisubstituted benzenes are formed, and the former is the major product. The catalytic mechanism reveals that the two water ligands in *Cis*-bis(6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine) diaqua ruthenium tri(trifluoromethyl sulfonate) are first replaced by two alkyne molecules to form π -alkyne complex, which is then transformed to hetero-ruthenium cyclopentadiene complex by oxidized coupling reaction. Hetero-ruthenium cycloheptatriene or 7-hetero-ruthenium bicyclo[2.2.1]-2,5-heptadiene is generated by the insertion reaction or Diels-Alder reaction of the third alkyne molecule with the hetero-ruthenium cyclopentadiene complex. The cyclotrimerization products are finally formed by reduced elimination reaction.

Key words: bipyridine Ru(III) complex; substituted benzenes; catalyzed cyclotrimerization; mechanism

本文编辑:张 瑞