

文章编号: 1001-3555(2014)02-0126-06

取代联吡啶钌配合物对末端炔烃的催化环三聚作用

宋雪, 成军, 张平, 尹传奇*

(武汉大学 化学与环境工程学院, 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: $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 分别与 6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶(dmbp)和 2,2'-联吡啶-6,6'-二甲醛(bpda)反应生成[*cis*- $\text{Ru}(L)_2\text{Cl}_2$]Cl·2H₂O(*L*=dmbp, bpda), 进一步用 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$ 脱氯得到[*cis*- $\text{Ru}(L)_2(\text{H}_2\text{O})_2$](CF_3SO_3)₃. 研究了4种配合物对1-己炔、苯乙炔和丙炔酸乙酯的催化环三聚作用, 发现脱氯后的含水配合物催化活性有显著提高; 体系中有水存在时, 丙炔酸乙酯环三聚具有很强的区域选择性. 催化机理研究表明, 该催化过程为催化[2+2+2]环加成反应. 钌杂环庚三烯或7-钌杂双环[2.2.1]-2,5-庚二烯是关键中间体, 联吡啶配体上的6-甲酰基取代基水合后通过与丙炔酸乙酯的羰基形成分子内氢键影响环三聚产物的区域选择性.

关键词: 取代联吡啶; 钌配合物; 末端炔烃; 催化环三聚; 区域选择性

中图分类号: O643.32 **文献标志码:** A

苯及其衍生物是重要的化工原料. 利用催化剂催化炔烃环三聚反应, 可以从简单的炔烃经过一步反应得到苯衍生物, 是一类原子经济型的合成苯衍生物的重要方法. 很多用于催化炔烃发生环三聚的过渡金属配合物, 包括铑^[1]、钼^[2-3]、铁^[4]、钴^[5-6]、镍^[7]、锆^[8]、钨^[9-10]和铱^[11]的配合物等, 相继被开发出来. 同时, 催化炔烃环三聚反应时的区域选择性亦成为该类反应的研究重点. Wang等^[12]使用 InCl_3 为催化剂实现高效和高选择性的全间位炔基环三聚. Hilt等^[13]利用 CoBr_2 为催化剂实现了全邻位炔基环三聚. 对过渡金属配合物催化炔烃环三聚的反应机理研究认为, 过渡金属中心原子、配体结构、炔烃结构及反应介质等都对环三聚的区域选择性产生影响.

我们在研究含联吡啶配体钌配合物的催化活性时, 发现其对乙腈($\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$)具有催化水化作用^[14]. 该类配合物对末端炔烃是否具有催化环三聚作用引起了我们的极大兴趣. 钌配合物催化炔烃环三聚可能为[2+2+2]环加成反应^[15], 根据催化中间体的可能结构, 我们设计合成两种新的 6,6'-二取代联吡啶钌配合物[*cis*-[(*L*)₂ $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2$](OTf)₃ (*L*=dmbp (6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶), bpda (2,

2'-联吡啶-6,6'-二甲醛); OTf = CF_3SO_3^-), 其中甲基取代基为给电子基团, 甲酰基为吸电子基团, 旨在研究其对末端炔烃的催化环三聚作用的同时, 探讨联吡啶 6,6'-二取代基的电子效应对炔烃环三聚时区域选择性的影响. 配体上取代基与乙炔上的取代基间作用对炔烃环三聚时区域选择性的影响未见文献报道.

1 实验部分

所有反应均采用 Schlenk 技术在氮气保护下进行. 2-氨基-6-甲基吡啶购自武汉格奥试剂公司, 6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶和 2,2'-联吡啶-6,6'-二甲醛按文献方法合成^[16-17]. 48% 氢溴酸、溴素、氢氧化钠、金属钠、二氯甲烷为分析纯, 购自国药集团化学试剂公司; 亚硝酸钠、甲苯、无水硫酸镁、36% 浓盐酸、LiCl 为分析纯, 购自天津博迪化工公司, $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 购自 Aldrich 公司, 高纯氮气(99.999%) 购自武汉祥云气体公司. 甲苯用无水氯化钙预干燥后, 使用前在氮气保护下用金属 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

收稿日期: 2013-07-20; 修回日期: 2013-12-16.

基金项目: 湖北省自然科学基金(No. 2009CDB357)、绿色化工过程教育部重点实验室基金(GCP201304)和湖北省教育厅基金(No. D20111504).

作者简介: 宋雪(1986-), 女, 硕士生. E-mail: 136179045@qq.com.

* 通讯联系人, E-mail: zhyfyin@126.com.

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 Agilent 5975C 型气-质联用仪测得.

1.1 [Cis-Ru(dmbp)₂Cl₂]Cl · 2H₂O (1) 的合成

将 1.50 g (5.74 mmol) RuCl₃ · 3H₂O, 2.12 g (11.52 mmol) 6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶和 1.75 g (41.28 mmol) LiCl 加入到 50 mL 的两口圆底烧瓶中, 用注射器加入 20 mL DMF 将混合物溶解, 溶液为棕黄色. 120 °C 反应 20 h 后, 冷却, 加入 20 mL 脱氧水, 反应液变成黄褐色. 过滤, 固体依次用 20 mL 水和 10 mL 丙酮洗涤, 干燥后得黄褐色固体 2.60 g, 产率 74.0%. IR (KBr) ν : 3 425 (OH), 2 930 (CH₃), 1 617, 1 563, 1 420 (吡啶环) cm⁻¹; EI-MS (70 eV): m/z (%): 540 (38) [M-Cl]⁺, 526 (41) [M-CH₃Cl]⁺, 498 (59) [M-C₃H₉Cl]⁺, 454 (83) [M-CH₃Cl₃]⁺, 438 (100) [M-C₂H₆Cl₃]⁺, 427 (5) [M-C₃H₉Cl₃]⁺, 413 (22) [M-C₄H₁₂Cl₃]⁺. Anal. calcd for C₂₄H₂₈Cl₃N₄O₂Ru: C 47.11, H 4.61 N 9.16; found C 47.13, H 4.64, N 9.12.

1.2 [Cis-Ru(bpda)₂Cl₂]Cl · 2H₂O (2) 的合成

将 1.45 g (5.55 mmol) RuCl₃ · 3H₂O, 2.36 g (11.12 mmol) 2,2'-联吡啶-6,6'-二甲醛和 1.84 g (43.52 mmol) LiCl 加入到 50 mL 的两口圆底烧瓶中, 用注射器加入 20 mL DMF 将混合物溶解, 溶液为棕黄色. 100 °C 反应 18 h 后, 冷却, 加入 20 mL 脱氧水, 反应液变成黄褐色. 过滤, 固体依次用 20 mL 水和 10 mL 丙酮洗涤, 干燥后得黄褐色固体 2.67 g, 产率 72.0%. IR (KBr) ν : 3 415 (OH), 1 709 (C=O), 1 642 (吡啶环) cm⁻¹; EI-MS (70 eV): m/z (%): 567 (39) [M-CHOCl]⁺, 512 (54) [M-C₃H₃O₃Cl]⁺, 498 (79) [M-CHOCl₃]⁺, 466 (100) [M-C₂H₂O₂Cl₃]⁺. Anal. calcd for RuC₂₄H₂₀N₄O₆Cl₃: C 43.16, H 3.02 N 8.39; found C 43.23, H 3.13, N 8.27.

1.3 [Cis-Ru(dmbp)₂(H₂O)₂](OTf)₃ (3) 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, 用注射器加入 15 mL 脱氧水, 搅拌下于 70 °C 反应 1 h, 溶液变成绿色. 冷却, 用砂芯漏斗过滤, 滤液浓缩得粘状物, 用少量丙酮溶解后加乙醚析出固体, 过滤、真空干燥得绿色固体 0.29 g, 产率为 68.0%. IR (KBr) ν : 3 420 (OH), 1 644, 1 607,

1 468 (吡啶环), 1 246, 1 029 (磺酸盐), 870 (s, Ru-O) cm⁻¹. Anal. calcd for C₂₇H₂₈F₉N₄O₁₁S₃Ru: C 50.05, H 4.20, N 9.73, S 10.10; found C 50.12, H 4.25, N 9.61, S 10.22.

1.4 [Cis-Ru(bpda)₂(H₂O)₂](OTf)₃ (4) 的合成

将 0.34 g (0.51 mmol) 配合物 2 和 0.40 g (1.55 mmol) AgOTf 加入到 25 mL 圆底烧瓶中, 用注射器加入 15 mL 脱氧水, 搅拌下于 50 °C 反应 2 h, 溶液变成绿色. 冷却, 用砂芯漏斗过滤, 滤液浓缩得粘状物, 用少量丙酮溶解后加乙醚析出固体, 过滤、真空干燥得绿色固体 0.33 g, 产率为 64.1%. IR (KBr) ν : 3 430 (OH), 1 707 (C=O), 1 651, (吡啶环), 1 238, 1 019 (磺酸盐), 857 (s, Ru-O) cm⁻¹. Anal. calcd for RuC₂₇H₂₀N₄S₃O₁₅F₉: C 32.15, H 2.00, N 5.55, S 9.52; found C 32.12, H 2.05, N 5.61, S 9.47.

1.5 末端炔烃的催化环三聚反应

将配合物(0.10 mmol)加入到 25 mL 两口烧瓶中, 用注射器向烧瓶中加入 1 mL 脱氧水、5 mL THF 和末端炔烃 (30.00 mmol), 加热回流 24 h. 反应完成后, 浓缩反应混合物, 用 20 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 配合物的合成

以 RuCl₃ · 3H₂O 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)₂Cl₂]Cl · 3.5H₂O; 以 DMF 为溶剂, 回流 20 h, 得到 [cis-Ru(bpy)₂Cl₂] · 2H₂O, DMF 同时作为还原剂^[18]. 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^[19].

我们采用 DMF 为溶剂, 以 RuCl₃ · 3H₂O 为原料与 6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶反应, 控制反应温度 120 °C, 合成了配合物 1. 配合物 1 无 ¹H NMR 信号, 说明配合物 1 中钌为 3 价. 红外光谱在 3 425 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(bpy)₂Cl₂]⁺ ([M-Cl]⁺) 离子峰 (m/z 540). 结合元素分析数据, 配合物 1 的分子结构为 [cis-Ru(dmbp)₂Cl₂]Cl · 2H₂O. 配合物 2 的合成方法与 1 类似. 配合物 2 亦

无 ^1H NMR 信号, 说明其中钌为 3 价. 红外光谱在 3415 cm^{-1} 处显示 -OH 的特征峰, 在 1709 cm^{-1} 处显示 $\text{C}=\text{O}$ 的特征峰, 在 MS 图谱上显示 $[\text{M}-\text{CHOCl}]^+$ 的离子峰 (m/z 569). 结合元素分析数据, 配合物 **2** 的分子结构为 $[\text{cis-Ru}(\text{bpda})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

配合物 **3** 和 **4** 分别由 **1** 和 **2** 与 AgOTf 反应脱氯制备, 均无 ^1H NMR 信号, 红外光谱在 870 和 857 cm^{-1} 处分别显示 $\text{Ru}-\text{O}$ 键的特征吸收峰, 因而其分子结构应为 $[\text{cis-Ru}(\text{dmbp})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTf})_3$ 和 $[\text{cis-Ru}(\text{bpda})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTf})_3$. 遗憾的是, 试图得到 **3** 或 **4** 晶体的努力失败了.

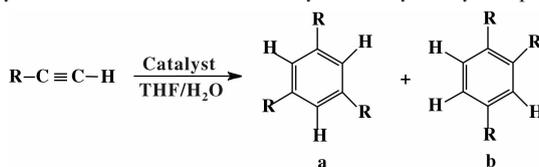
2.2 催化反应

配合物 **1** ~ **4** 对 1-己炔、苯乙炔和丙炔酸乙酯

的催化环三聚结果见表 1. 实验表明 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 没有催化炔烃环三聚活性. 配合物 **1** 和 **2** 催化丙炔酸乙酯的环三聚产率均不超过 20%, 但 **2** 催化的环三聚产物中偏三苯的选择性高. 为了提高催化活性, 将 **1** 和 **2** 脱氯得到含水配体的 **3** 和 **4**, 当配合物 **3** 为催化剂时, 3 种炔烃中, 丙炔酸乙酯的环三聚产率最高 (73.9%), 而 1-己炔的环三聚产率最低 (24.3%); 延长反应时间, 丙炔酸乙酯的环三聚产率变化不大. 在环三聚产物中, 没有联三苯产物. 而从均三苯/偏三苯的比值来看, 偏三苯的含量略占优. 当催化剂为 **4** 时, 3 种炔烃中, 丙炔酸乙酯的环三聚产率仍然最高 (81.2%), 而 1-己炔的环三聚产率最低 (55.7%). 在环三聚产物中, 同样没有联

表 1 配合物 **1** ~ **4** 对末端炔烃的催化环三聚

Table 1 Cyclotrimerization of terminal alkynes catalyzed by complexes **1** ~ **4**^a



Entry	Catalyst	R	Yield /%	Ratio (a/b)
1	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{O})$	n. c. ^c	—
2	1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{O})$	12.6	45/55
3	2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{O})$	16.7	13/87
4	3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$	24.3	37/63
5	3	ph	48.6	44/56
6	3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{O})$	73.9	40/60
7 ^b	3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{O})$	74.0	39/61
8 ^d	3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{O})$	17.5	42/58
9 ^e	3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{O})$	trace	—
10 ^f	3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{O})$	22.8	41/59
11	4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$	55.7	30/70
12	4	ph	57.2	39/61
13	4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{O})$	81.2	10/90
14 ^e	4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{O})$	21.3	11/89
15 ^f	4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{O})$	15.2	35/65
16 ^g	4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{O})$	25.3	9/91

Reaction conditions: a. cat.: 0.10 mmol; cat./substrate (mole ratio): 1:300; solvent: $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ (1 mL/5 mL); reflux for 24 h; b. reflux for 36 h; c. n. c. = no cyclotrimerization was detected; d. dmbp (0.50 mmol) was added; e. CH_3CN (5 mL) was added; f. no water was added; g. solvent: $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ (2 mL/5 mL)

三苯产物. 而从均三苯/偏三苯的比值可以看出, 偏三苯的含量仍然占优; 当 R 为 $C_2H_5OC(O)-$ 时, 偏三苯是主要产物(90%). 相比较而言, **4** 的催化活性显然较 **3** 高, 催化丙炔酸乙酯环三聚时更有利于偏三苯的生成. 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. 当体系中没有游离水时, 环三聚产率大大降低, 同时, 产物中偏三苯所占比例降低; 加大水的比例, 环三聚产率也降低, 但产物中偏三苯所占比例基本不变.

由此可见, 就反应活性或催化剂的催化活性而言, 炔基上取代基的吸电子效应越强, 反应的活性越高, $C_2H_5OC(O)-$, $Ph-$, $CH_3(CH_2)_3-$ 吸电子能力依次减弱, 因而相应的炔烃反应活性逐渐降低. 钌配合物催化取代炔烃芳构化时亦有类似的结

果^[18]. 催化剂联吡啶配体上的取代基团为吸电子甲酰基时, 对含吸电子取代羰基的丙炔酸乙酯环三聚具有显著的区域选择性.

2.3 催化机理

依据文献^[13, 20]和实验结果, 配合物 **1~4** 催化炔烃三聚形成取代苯的可能机理如图 1 所示. 首先, 两个水分子配体或 Cl^- 被两分子炔烃取代生成 π -炔基配合物 **5**, 然后通过氧化偶联反应得到钌杂环戊二烯配合物 **6**, 第 3 个炔烃分子取代 **6** 中联吡啶配体上的一个配位 N 原子生成钌杂环戊二烯 π -炔基配合物 **7**, 该配合物经由插入反应或 Diels-Alder 反应分别生成钌杂环庚三烯(**8**)或 7-钌杂双环[2.2.1]-2,5-庚二烯(**9**), 中间体 **8** 或 **9** 各自发生还原消除反应得到三取代苯, 同时再生配合物 **3** 或 **4**.

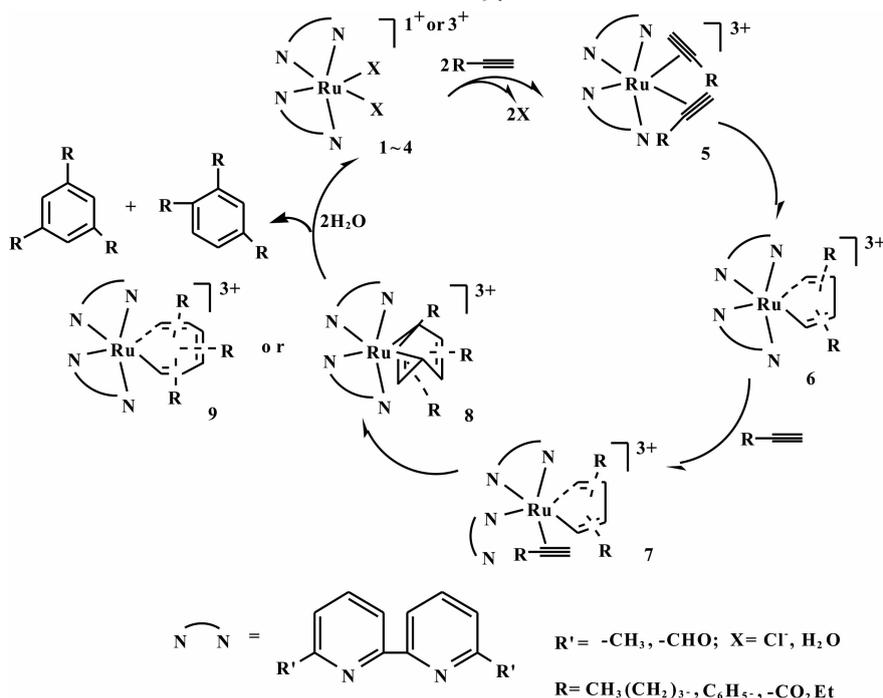


图 1 配合物 **1~4** 催化末端炔烃环三聚的反应机理

Fig. 1 Mechanism of catalyzed cyclotrimerization of terminal alkynes by complexes **1~4**

在 **3** 或 **4** 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 **3** 或 **4** 中的水分子配体生成 π -炔基配合物 **5**; 加入 dmbp, 炔烃分子难于取代配合物 **6** 中联吡啶配体上的配位 N 原子生成 **7**. 体系中水的存在有助于炔烃分子取代配合物 **6** 中联吡啶配体上的配位 N 原子生成 **7**, 但水的比例过大, 不利于炔烃取代配合物 **3** 或 **4** 中的水分子配体生成 π -炔

基配合物 **5**.

配合物 **3** 和 **4** 中联吡啶配体的 6,6'-二取代基分别为甲基和甲酰基. 甲基为给电子基团, 其给电子效应增加了联吡啶配体上氮原子的电子云密度, 因而该氮原子与中心 Ru 原子结合紧密; 而甲酰基是吸电子基团, 它降低了联吡啶配体上氮原子的电子云密度, 进而降低了该氮原子与中心 Ru 原子的结合能力, 有利于催化过程中钌杂环戊二烯 π -炔基

配合物 **7** 的生成, 提高催化效率. **8** 或 **9** 的形成对于环三聚的区域选择性有决定作用. 此时, 联吡啶配体上的 6-甲酰基在 H_2O/THF 溶液中形成偕二醇式, 与炔基取代基酯羰基间形成氢键(如图 2 所示), 有利于 1,2,4-三取代苯的形成. 反应中没有水的加入, 6-甲酰基不能生成偕二醇式, 因而不能与丙炔酸乙酯的羰基形成氢键, 因而环三聚的区域选

择性不强. 当联吡啶配体的取代基为 6-甲基时, 同样不能与丙炔酸乙酯的羰基形成氢键; 考虑到甲基的空间位阻, 三取代苯的形成区域选择性不强.

与配合物 **3** 和 **4** 相比, 配合物 **1** 和 **2** 中的氯难被炔烃取代生成 π -炔基配合物, 不利于催化反应的进行.

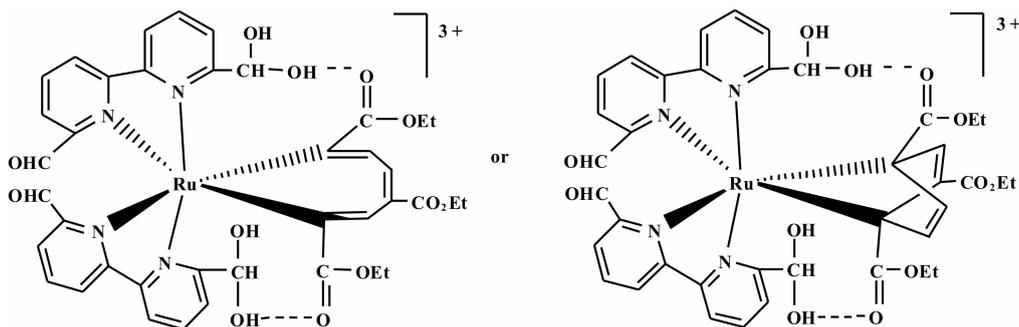


图 2 中间体的分子内氢键

Fig. 2 Intramolecular hydrogen bond in the intermediate

3 结论

配合物 **1**~**4** 催化末端炔烃的环三聚反应是典型的[2+2+2]环加成反应. 配合物 **3** 和 **4**, 由于水配体较 Cl^- 易于取代, 因而催化活性强于 **1** 和 **2**. 配体联吡啶上 6-甲酰基的吸电子效应不仅提高了 **4** 的催化活性, 而且, 6-甲酰基水合后与丙炔酸乙酯的羰基间形成氢键, 对环三聚产物有显著的区域选择性. 此研究结果为设计既具有催化末端炔烃环三聚活性又具有区域选择性的配合物提供了理论依据.

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Li Jin-heng(李金恒). Palladium bromide-catalyzed cyclotrimerization of alkynes in supercritical carbon dioxide [J]. *Acta Chim Sinica. (China)* (化学学报), 2004, **62**(3): 341-343.
- [3] Zhou Lei(周磊), Jiang Huan-feng(江焕峰), Huang Jing-mei(黄精美). Palladium-catalyzed cyclotrimerization of alkynes[J]. *Chin J Org Chem (China)* (有机化学), 2006, **26**(1): 1-8.
- [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 $Co_2(CO)_8$ [J]. *Organometallics*, 1999, **18**: 206-214.
- [6] Gan Min-fang(甘民芳), Hu Yu-miao(胡宇苗), Jin Wu-song(金武松). Synthesis of novel hexakis[*m*-(β -thienyl) phenyl] benzene derivative[J]. *Chin J synth Chem (China)* (合成化学), 2013, **21**(1): 41-43.
- [7] Mori N, Ikeda S I, Sato Y. Selective cyclotrimerization 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] Ardizzoia G A, Brenna S, LaMonica G, *et al.* Alkyne oligomerization catalyzed by molybdenum(0) complexes [J]. *J Organomet Chem*, 2002, **649**: 173-180.
- [10] Liu Yu-zhou(刘宇宙), Zhou Li-shan(周立山), Xi Chan-juan(席婵娟). $Mo(CO)_6$ catalyzed cyclotrimerization of alkynes; formation of benzene derivatives[J]. *Acta Chim Sinica (China)* (化学学报), 2006, **64**(3): 266-268.

- [11] Bian Hong-xu (边红旭), Yang Ding-qiao (杨定乔). Progress of iridium-catalyzed cycloaddition reactions [J]. *Chin J Org Chem (China)* (有机化学), 2010, **30**(4): 506-514.
- [12] Xu Y L, Pan Y M, Wu Q, *et al.* Regioselective synthesis of 1,3,5-substituted benzenes via the $\text{InCl}_3/2$ -Iodophenol-catalyzed cyclotrimerization of alkynes[J]. *J Org Chem*, 2011, **76**: 8472-8476.
- [13] Hilt G, Vogler T, Hess W, *et al.* A simple cobalt catalyst system for the efficient and regioselective cyclotrimerization of alkynes[J]. *Chem Commun*, 2005, 1474-1475.
- [14] Yin Chuan-qi (尹传奇), Liu Jun (刘 珺), Bai Zheng-wu (柏正武). Synthesis of a water-soluble ruthenium hydroxide complex and its role in catalytic hydration of acetonitrile[J]. *Acta Chim Sinica (China)* (化学学报), 2011, **69**(17): 2021-2025.
- [15] Yamamoto Y, Itoh K. Ruthenium in organic synthesis (ed. Murahashi SI) [M]. New York: Wiley-VCH, 2004, 95-98.
- [16] Zhang De-wen (张德文), Kong Ling-yan (孔令艳), Pan Li-hua (潘利华). Synthesis of the chelate of new time-resolved fluorescence immunoassay[J]. *Lab Immun Clin Med (China)* (标记免疫分析与临床), 2007, **14**(2): 103-105.
- [17] Ulucam G, Beynek N, Sella Z. Synthesis, Characterization of some transition-metal complexes of a new heptadentate N_5S_2 schiff-base ligand and the effects of these metal complexes on U2OS cells cytotoxicity and DNA cleavage activity [J]. *Phosphorus Sulfur*, 2008, **183**: 2237-2247.
- [18] Eggleston D S, Goldsby K A, Hodgson D J. 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**: 4573-4580.
- [19] Durham B, Wilson S R, Hodgson D J. *Cis-trans* photoisomerization in $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OH})_2^{2+}$ 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.
- [20] Cheng Jin-sheng, Jiang Huan-feng, *et al.* A regioselective method for the synthesis of benzene derivatives: palladium-catalyzed cyclotrimerization of ethyl propiolate [J]. *Chin J Chem*, 2003, **21** (3): 361-364.

Cyclotrimerization of Terminal Alkynes Catalyzed by Ruthenium Complexes Containing Substituted Bipyridine Ligands

SONG Xue, CHENG Jun, ZHANG Ping, YIN Chuan-qi*

(School of Chemistry and Environment Engineering, 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: $[\text{Cis-Ru}(\text{dmbp})_2\text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{cis-Ru}(\text{bpda})_2\text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were synthesized by the reaction of $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ with 6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine (dmbp) and 2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxaldehyde (bpda), respectively. The catalytic activity of the four complexes on catalyzed cyclotrimerization of 1-hexyne, phenylacetylene and ethyl propiolate was investigated. The higher catalytic activity of two dechlorinated complexes and higher regioselectivity of cyclotrimerization of ethyl propiolate in the presence of water were found. The catalytic mechanism is postulated to be a Ru-catalyzed $[2+2+2]$ cycloaddition reaction, Ru-heterocycloheptatrienes or 7-Ru heterobicyclo[2.2.1]-2,5-heptadienes are postulated to be the key intermediates. The regioselectivity of cyclotrimerization is affected by the intramolecular hydrogen bond between the hydrated formyl group in the 6-position of bipyridine ligand and the carbonyl in ethyl propiolate ligand.

Key words: substituted bipyridine ligand; ruthenium complex; terminal alkyne; catalyzed cyclotrimerization; regioselectivity