

УДК 541.49

ГИДРОЛИЗ КООРДИНИРОВАННЫХ ПРОПАРГИЛЬНЫХ КАТИОНОВ $[\text{Cr}_2\text{W}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^2, \eta^3\text{-}(\text{HC}\equiv\text{CCR}^1\text{R}^2)]^+$

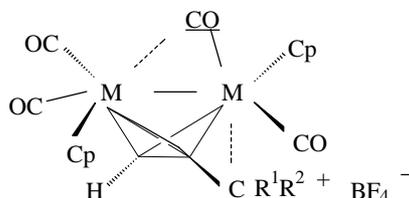
И.В. Баринов, К.П. Бутин

(кафедра органической химии)

Реакционная способность металл-стабилизированных карбокатионов $[(\mu\text{-}\eta^2, \eta^3\text{-} \text{HC}\equiv\text{CCR}^1\text{R}^2)\text{Cr}_2\text{W}_2(\text{CO})_4]^+$, содержащих первичный ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$), вторичный ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Me}$) и третичный ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$) координированные пропаргильные катионы, в реакции гидролиза возрастает при переходе от первичного к третичному катиону.

На примере металл-стабилизированных карбокатионов, содержащих координированный пропаргильный катион, было впервые продемонстрировано, что свойства этих соединений зависят от степени взаимодействия металл – карбокатионный центр. В том случае, когда известны структурные данные, степень этого взаимодействия может быть оценена на основании величины расстояния металл – карбокатионный центр (далее M-C_α).

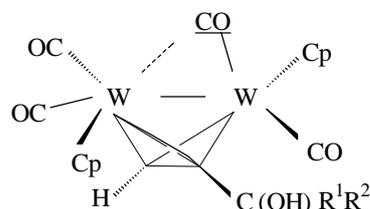
Катионы ряда диволибдена, содержащие координированный первичный, вторичный и третичный пропаргильные катионы (1–3), представляют собой первый ряд металл-стабилизированных карбокатионов с первичным, вторичным и третичным карбокатионными центрами, для которого известна молекулярная структура всех его членов [1, 2].



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}, \text{M} = \text{Mo}$ (1); $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Me}, \text{M} = \text{Mo}$ (2); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}, \text{M} = \text{Mo}$ (3); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}, \text{M} = \text{W}$ (4); $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Me}, \text{M} = \text{W}$ (5); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}, \text{M} = \text{W}$ (6); (Cp- η^5 – циклопентадиенильный лиганд; полумостиковый карбонильный лиганд подчеркнут).

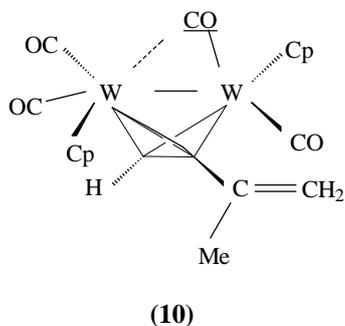
В катионах 1–3 расстояние металл – карбокатионный центр ($\text{Mo} - \text{C}_\alpha$) монотонно возрастает от 2,439 до 2,75 Å, что свидетельствует об уменьшении взаимодействия [1, 2]. В отличие от катионов ряда диволибдена (первый ряд) для соответствующих диволибденовых аналогов (второй ряд) молекулярная структура известна только для катиона 6, в котором расстояние W-C_α составляет 2,837 Å [3]. Выполненное нами определение величин pK_{R^+} для обоих рядов катионов показало, что их относительная стабильность монотонно уменьшается от катиона 1 к катиону 3 и от катиона 4 к катиону 6 соответственно [4, 5]. Таким образом, стабильность катионов 1–3 зависит

непосредственно от степени взаимодействия металл – карбокатионный центр. Для этого ряда катионов наблюдается линейная зависимость между величинами pK_{R^+} и $\text{R}_{\text{Mo-C}_\alpha}$ [4]. Реакционная способность металл-стабилизированных карбокатионов ряда диволибдена изучена по отношению к небольшому ряду нуклеофилов [2, 6–9]. Соответствующие вольфрамовые катионы 4–6 изучены хуже [3], а их относительная реакционная способность до настоящего времени остается неизвестной. Для ее определения был изучен гидролиз этих катионов водой, разбавленным и насыщенным раствором гидрокарбоната натрия. Количество гидрокарбоната натрия в разбавленном растворе было достаточным для полной нейтрализации освобождающейся в процессе гидролиза тетрафтороборной кислоты и, следовательно, для предотвращения обратной реакции. Гидролиз проводили в двухфазной системе: раствор соответствующего катиона в дихлорметане встряхивали механически с водой, разбавленным или насыщенным раствором гидрокарбоната натрия в течение определенного времени. Были проведены две серии экспериментов: в первой с помощью хроматографии были выделены продукты гидролиза катионов 4–6, и степень гидролиза определяли по их количеству, во второй – продукты не выделяли, вместо этого определяли pH водного слоя, на основании которого рассчитывали степень гидролиза. Продуктами гидролиза катионов 4 и 5 (как чистой водой, так и разбавленным раствором гидрокарбоната натрия) являются только спирты 7 и 8:

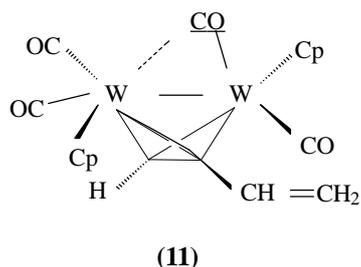


$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ (7);
 $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Me}$ (8);
 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ (9).

При гидролизе катиона **6** водой образуется смесь спирта **9** и алкена **10**.



Степень гидролиза, вычисленная на основании количества выделенных продуктов, составляет для катионов **4**, **5** и **6** соответственно 2, 19 и 89% (здесь и далее приведены средние величины степени гидролиза, полученные на основании трех экспериментов); отношение спирта **9** к алкену **10** в этом случае составляет 2,5:1. При использовании разбавленного водного раствора гидрокарбоната натрия степень гидролиза катионов **4** и **5** возрастает до 46 и 87% соответственно и практически не изменяется в случае катиона **6**; отношение спирта **9** к алкену **10** в этом случае уменьшается до 1,5:1. Увеличение концентрации основания приводит к увеличению содержания алкена и уменьшению содержания спирта в продуктах гидролиза. Так при использовании насыщенного водного раствора гидрокарбоната натрия в продуктах гидролиза катиона **5** присутствует алкен **11**, а отношение спирта **8** к алкену **11** составляет 6,8:1.



При гидролизе в тех же условиях катиона **6** соотношение спирта **9** и алкена **10** снижается до ~0,5:1.

Вторую серию экспериментов по определению степени гидролиза проводили по аналогии с первой, но при этом использовали вдвое меньшее количество исходных веществ. При этом продукты гидролиза не выделяли, вместо этого измеряли pH водного слоя и на основании этих измерений рассчитывали степень гидролиза. Вычисленная таким образом степень гидролиза для катионов **4**, **5** и **6** составила 5,7; 22,4 и 90,4% соответственно. Наблюдается удовлетворительное согласие значений степени гидролиза катионов **5** и **6** (за исключением катиона **4**), полученных в двух сериях экспериментов. Большое расхождение сте-

пени гидролиза для катиона **4** может объясняться тем, что в этом случае относительно небольшим изменениям pH (~0,1) соответствует значительное (25%) изменение степени гидролиза.

Поскольку гидролиз всех катионов проводили в одинаковых условиях, можно заключить, что их реакционная способность возрастает в ряду **6** > **5** > **4**.

Экспериментальная часть

Органические растворители были очищены по стандартным методикам. Тетрафторбораты катионов **4–6** были получены из соответствующих спиртов **7**, **8** и алкена **10** обработкой их растворов в эфире насыщенным эфирным раствором водной 67%-й HBF_4 [10]. Далее тетрафторбораты катионов **4–6** были очищены переосаждением эфиром из дихлорметана. Ниже приведены описания типичных экспериментов по гидролизу катионов.

Гидролиз $[\text{Cp}_2\text{W}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^2, \eta^3\text{-}(\text{HC}\equiv\text{CCH}_2))]^+ \text{BF}_4^-$ (**4**). Навеску 186,6 мг (0,254 ммоль) **4** растворяли в 40 мл дихлорметана, добавляли 40 мл воды и механически встряхивали смесь в течение 45 мин. Дихлорметановый раствор отделяли от воды и отфильтровывали через бумажный фильтр, смоченный дихлорметаном для удаления следов воды, растворитель удаляли в вакууме до небольшого объема (3–5 мл) и добавляли приблизительно 30–40 мл бензола для осаждения непрореагировавшей соли. Выпавший осадок соли трижды промывали декантацией, после высушивания в вакууме было получено 176,2 мг (0,231 ммоль; 91%) оранжевых кристаллов исходной соли. Спектр ЯМР ^1H выделенной соли идентичен спектру аутентичного образца. Бензольный раствор хроматографировали на окиси алюминия (степень активности между III и IV), элюировали красную полосу дихлорметаном, после удаления растворителя в вакууме из дихлорметанового элюата было получено 3,4 мг (0,005 ммоль; 2%) темно-красных кристаллов спирта **7**. Найдено (%): C (30,91); H (2,21); $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{W}_2$. Вычислено (%): C (30,66); H (2,21). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д., J Гц): 5,46 (с, 10 H, Cp, $^2J_{\text{W-H}} = 1,2$); 5,3 (м, 1H, CH, $^4J = 0,7$), 4,67 (м, 2 H, CH_2 , $^3J = 6,2$, $^4J = 0,7$); 3,26 (т, 1 H, OH, $^3J = 6,2$).

Гидролиз $\text{Cp}_2\text{W}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^2, \eta^3\text{-}(\text{HC}\equiv\text{CCHMe}))^+ \text{BF}_4^-$ (**5**). Навеску 190 мг (0,253 ммоль) **5** растворяли в 40 мл дихлорметана добавляли 40 мл воды и механически встряхивали смесь в течение 45 мин. Дихлорметановый раствор отделяли от воды и отфильтровывали через бумажный фильтр, смоченный дихлорметаном для удаления следов воды, растворитель удаляли в вакууме до установления небольшого объема (3–5 мл) и добавляли приблизительно 30–40 мл бензола для осаждения непрореагировавшей соли. Выпавший осадок соли трижды промывали декантацией, после высушивания в вакууме было получено 147 мг (0,195 ммоль; 77%) красных кристаллов исходной соли. Спектр ЯМР ^1H выделенной соли идентичен спектру аутентичного образца.

Бензольный раствор хроматографировали на окиси алюминия (степень активности между III и IV), элюировали красную полосу дихлорметаном, после отделения в вакууме растворителя от дихлорметанового элюата было получено 32,9 мг (0,048 ммоль; 19%) темно-красных кристаллов спирта **8**. Найдено (%): С (32,03); Н (2,26). $C_{18}H_{16}O_5W_2$. Вычислено (%): С (31,79); Н (2,37). Спектр ЯМР 1H (ацетон- d_6 , м.д., J Гц): 5,50 и 5,45 (в обоих случаях с, по 5 Н, Ср); ~5,48 (СН, сигнал перекрывается с сигналами Ср-протонов); 4,62 (м, 1 Н, СН(ОН)Ме); 2,9 (д, 1 Н, ОН, $^3J = 5,3$), 1,26 (д, 3 Н, CH_3 , $^3J = 6,3$).

Гидролиз $Sr_2W_2(CO)_4(\mu-\eta^2, \eta^3-(HC\equiv CMe)_2)^+ BF_4^-$ (6). Навеску 192 мг (0,252 ммоль) **6** растворяли в 40 мл дихлорметана, добавляли 40 мл воды и механически встряхивали смесь в течение 45 мин. Дихлорметановый раствор отделяли от воды и отфильтровывали через бумажный фильтр, смоченный дихлорметаном для удаления следов воды, растворитель удаляли в вакууме до установления небольшого объема (3–5 мл) и добавляли приблизительно 30–40 мл бензола для осаждения непрореагировавшей соли. Выпавший осадок соли трижды промывали бензолом декантацией, после высушивания в вакууме было получено 22,3 мг (0,056 ммоль; 11,5%) исходной соли. Бензольный раствор хроматографировали на окиси

алюминия (степень активности между III и IV), первую красную полосу элюировали бензолом, вторую красную полосу – дихлорметаном. После отделения в вакууме растворителя от бензольного элюата получено 36,5 мг (0,054 ммоль; 21,5%) темно-красных кристаллов алкена **10**. Найдено (%): С (32,51); Н (2,06). $C_{18}H_{14}O_4W_2$. Вычислено (%): С (32,66); Н (2,13). Спектр ЯМР 1H (ацетон- d_6 , м.д., J Гц): 5,46 (с, 10 Н, Ср); 5,16 [т (распределение интенсивностей не биномиальное, так как содержание изотопа ^{183}W со спином 1/2 составляет 14,28%) $^2J_{WH}$ 1,55, 1 Н, СН]; 4,89 (м, 1 Н, CH_2), 4,67 (дк, 1Н, CH_2) и 1,34 (к, 3 Н, CH_3) относятся к АВX₃ системе изопропенильной группы ($v_A = 4,675$, $v_B = 4,89$ м.д., $^2J_{AB} = 2,48$ Hz, $^4J_{MeH} = 1,34$ и 0,72 Hz соответственно). После удаления растворителя в вакууме от дихлорметанового элюата получено 101 мг (0,146 ммоль; 58%) темно-красных кристаллов спирта **9**. Найдено (%): С (33,12); Н (2,77). $C_{19}H_{19}O_5W_2$. Вычислено (%): С (32,88); Н (2,61). Спектр ЯМР 1H (ацетон- d_6 , м.д., J Гц): 5,58 (с, 1 Н, СН); 5,53 (с, 10 Н, Ср); 2,8 (с, 1 Н, С(ОН)Ме₂); 1,22 (с, 6 Н, CH_3). Гидролиз катионов **4–6** разбавленным водным раствором гидрокарбоната натрия и насыщенным водным раствором гидрокарбоната натрия проводили аналогично, выделение продуктов реакции осуществляли так же, как описано выше.

Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку, грант 97-03-32970a.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barinov I.V., Reutov O.A., Polyakov A.V., Yanovsky A.I., Struchkov Yu.T. // J. Organomet. Chem. **418**. 1991. P. C. 24.
2. Le Berre-Cosquer N., Kergoat R., Haridon P.L. // Organometallics 1992. **11**. P.721.
3. Froom S. F. T., Green M., Nagle K. R., Williams D. J. // J. Chem. Soc., Chem. Com. 1987. P. 1305.
4. Баринов И.В. // Известия РАН, сер. хим. 1998. **4**. С. 747.
5. Баринов И.В., Коромеев П.С., Бутин К.П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1998. **39**. С. 399.
6. Gruselle M., Philomin V., Chaminant F., Amouri H.El., Jaouen G., Nicholas K.M. // J. Organomet. Chem. 1990. **399**. P. 317.
7. Meyer A., McCabe D.J., Curtis M.D. // Organometallics 1987. **6**. P. 1491.
8. Barinov I.V., Chertkov V.A., Reutov O.A. // J. Organomet. Chem. 1993. **455**. P. C. 9.
9. Gruselle M., Cordier C., Salmain M., Amouri H. El., Guerin C., Vaissermann J., Jaouen G. // Organometallics 1990. **9**. P. 2993.
10. Reutov O.A., Barinov I.V., Chertkov V.A. and Sokolov V.I. // J. Organomet. Chem. 1985. **297**. P. C25.

Поступила в редакцию 29.04.02