

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.138 + 547.113

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ОТНОСИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ  
КАРБОНИЛАТ-ИОНОВ Fe, Mo И W В S<sub>N</sub><sup>-</sup>- И SET-РЕАКЦИЯХ  
С ПОМОЩЬЮ ТЕСТ-РЕАГЕНТА PhMe<sub>3</sub>NPF<sub>6</sub>**

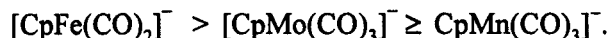
Т.В. Магдесиева, И.В. Жуков, К.П. Бутин

*(кафедра органической химии)*

Методом циклической вольтамперометрии с помощью тест-реагента PhMe<sub>3</sub>NPF<sub>6</sub> исследована относительная реакционная способность карбонилат-ионов [CrM(CO)<sub>n</sub>]<sup>-</sup> (Cr=η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; M = Fe; n = 2; M = Mo, W; n = 3) в реакциях нуклеофильного замещения (S<sub>N</sub><sup>-</sup>) и одноэлектронного переноса (SET).

Известно, что карбонилат-ионы переходных металлов, в частности [CrM(CO)<sub>n</sub>]<sup>-</sup> (Cr = η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; M = Fe; n = 2; M = Mo, W; n = 3) являются довольно сильными нуклеофилами [1]. В то же время, как всякие нуклеофилы, они могут служить и восстановителями, а значит способны вступать не только в реакции нуклеофильного замещения (S<sub>N</sub><sup>-</sup>), но и в реакции одноэлектронного переноса (SET), которые зачастую могут конкурировать с классическим нуклеофильным замещением [2]. По нуклеофильности карбонилат-ионы Fe, Mo и W отличаются весьма значительно. Сравнение нуклеофильной силы этих карбонилат-ионов было проведено [1] путем сравнения их взаимодействия с алкилгалогенидами EtBr и MeI в диметоксизтане. Для Fe, W и Mo относительные константы скорости реакции нуклеофильного замещения оказались равными 7.0 · 10<sup>4</sup>, 500 и 67 соответственно (измерены по отношению к скорости реакции [Co(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> с MeI).

Сравнение относительной восстанавливающей способности карбонилат-ионов некоторых переходных металлов проводили в [3]. Путем расчета стандартных редокс-потенциалов переходов [CrM(CO)<sub>n</sub>]<sup>-</sup> / [CrM(CO)<sub>n</sub>] (M = Fe, Mo, Mn) было показано [3], что по своей восстановительной силе исследованные карбонилат-ионы (анионы [CrW(CO)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> в этом плане не исследовали) образуют следующий ряд:



Особый интерес представляет сравнение относительной склонности к S<sub>N</sub><sup>-</sup>- и SET-реакциям каждого из

вышеперечисленных карбонилат-ионов. Это очень непростая задача, так как в большинстве случаев оба конкурирующих механизма приводят к образованию одних и тех же продуктов реакции, что затрудняет оценку относительного вклада каждого из них. Ответ на этот вопрос можно получить, используя такую модельную систему, в которой реакционные центры при реализации S<sub>N</sub><sup>-</sup>- и SET-механизмов различны.

Недавно на примере реакций перхлоратов триметилариламмония с диарилкетильными анион-радикалами было показано [4 – 8], что в качестве такого тест-реагента можно использовать перхлорат триметилфениламмония, поскольку перенос электрона в нем происходит на фенильное кольцо, а нуклеофильное замещение протекает по метильной группе, что приводит к образованию различных продуктов реакции.

Целью настоящей работы явилось электрохимическое исследование относительной реакционной способности карбонилат-ионов Fe, Mo и W в S<sub>N</sub><sup>-</sup>- и SET-реакциях с помощью предложенного тест-реагента.

**Экспериментальная часть**

Измерения электрохимических потенциалов окисления и восстановления проводили с помощью потенциостата "ПИ-50-1.1", программатора "ПР-8" и двухкоординатного регистрирующего прибора "ГДА-1" на стационарном платиновом электроде с рабочей поверхностью 7.0 мм<sup>2</sup> на фоне 0.05M (n-Bu)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> в безводном ацетонитриле при 20°. Вспомогательным электродом служила платина, в качестве электрода сравнения

использовали насыщенный хлорсеребряный электрод. Кислород удаляли из ячейки продуванием сухого аргона. Концентрация растворов исследуемых соединений составляла  $10^{-3}$  М. Концентрация тест-реагента и MeI варьировалась от  $10^{-3}$  до  $10^{-2}$  М. Поляризационные кривые регистрировали методом циклической вольтамперометрии при скорости развёртки 200 мВ/с. Электрод тщательно очищали после снятия каждой кривой. Измеренные значения потенциалов пересчитывали с учётом омических потерь в ячейке. Масс-спектры снимали на масс-спектрометре "Varian MAT-442". ИК-спектры снимали на спектрофотометре "UR-20".

Ацетонитрил марки "ч." (2 л) перемешивали в течение 24 ч над CaH<sub>2</sub>, фильтровали, добавляли 5 г KNO<sub>3</sub> и 10 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(конц.), полученную смесь кипятили в течение 3 ч и перегоняли. После этого MeCN кипятили над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в течение 2 ч и опять перегоняли, собирая фракцию с  $T_{\text{кип}}$  81 – 82°C/760 мм рт.ст.

Синтез PhMe<sub>3</sub>NPF<sub>6</sub>. К 7.1 г (0.058 моль) перегнанного N,N-диметиланилина в 50 мл бензола при перемешивании прикапывали 8.2 г (0.065 моль) перегнанного диметилсульфата. Выдерживали сутки. Выпавший белый осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси этанол – этилацетат (1 : 5).

3.6 г (0.015 моль) полученного метосульфата растворяли в 20 мл воды и приливали 4 мл 75%-го раствора HPF<sub>6</sub> (0.024 моль). Выпавший белый осадок промывали водой на фильтре. Перекристаллизовывали из воды. Сушили в вакуумном эксикаторе над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Получено 3.5 г (85%) белого кристаллического вещества.  $T_{\text{пл}} = 171^\circ$ . Найдено, %: С(38.69), Н(4.96), N(4.81). Вычислено для C<sub>9</sub>H<sub>24</sub>NBF<sub>6</sub>, %: С(38.43), Н(4.98), N(4.98).

В ИК-спектре в вазелиновом масле на пластинках из CaF<sub>2</sub> в области 3000 см<sup>-1</sup> пиков воды и аминов не обнаружено.

Препаративный электролиз смеси [CrMo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> и тест-реагента. Электролиз при контролируемом потенциале проводили при 20° в ацетонитриле на фоне 0.2М (n-Bu)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>. Рабочим электродом служила донная ртуть, вспомогательный платиновый анод отделялся от рабочего электрода пористой мембраной. Измерения потенциала проводили относительно насыщенного хлорсеребряного электрода. Опыты проводили при 20°. В ячейку помещали 0.0882 г ( $10^{-2}$  М) [CrMo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> и 0.0732 г ( $1.5 \cdot 10^{-2}$  М) тест-реагента в 11 мл ацетонитрила, продували аргоном в течение 10 мин. Затем, не прекращая пропускание аргона, устанавливали потенциал рабочего электрода равный -1.1 В. За ходом электролиза следили с помощью цифрового вольтмет-

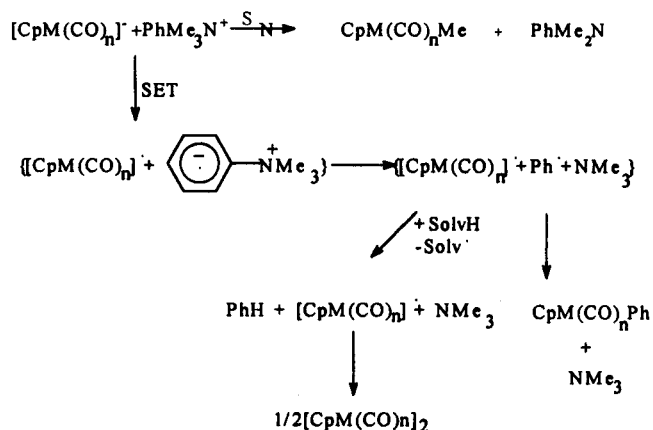
ра по изменению тока электролиза, одновременно регистрируя на самописце кривую изменения тока от времени. Электролиз прекращали, как только ток падал до остаточного значения, составляющего 10 % от первоначальной величины, а кривая зависимости тока электролиза от времени выходила на плато. При этом окраска раствора становилась красно-коричневой. Продолжительность электролиза составила около 5 ч.

После этого реакционную смесь отделяли от металлической ртути, раствор упаривали до объема 1–1.5мл, затем добавляли 10 мл бензола для отделения от продуктов реакции фонового электролита. Бензольный раствор опять упаривали до объема около 1мл и разделяли методом ТСХ (Silpearl UV-254, элюент – бензол:пентан = 3 : 2).

Выделено: 0.018 г (20%) исходного [CrMo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> и 0.027г (18%) CrMo(CO)<sub>3</sub>HgPh. Масс-спектр:  $m/z$  447(M<sup>+</sup> – Ph); 326(M<sup>+</sup> – Hg); 298(M<sup>+</sup> – Hg – CO); 277(HgPh); 270(M<sup>+</sup> – Hg – 2CO); 247(M<sup>+</sup> – Hg – Ph); 219(M<sup>+</sup> – Hg – Ph – CO); 200(Hg); 191(M<sup>+</sup> – Hg – Ph – 2CO); 163(M<sup>+</sup> – Hg – Ph – 3CO); 98(Mo).

#### Результаты и их обсуждение

Взаимодействие исследуемых карбонилат-ионов [CrM(CO)<sub>n</sub>]<sup>+</sup> с тест-реагентом ( солью триметилфенилammония ) может быть описано схемой



Как видно из схемы, в случае реализации механизма нуклеофильного замещения можно ожидать образования метильных производных циклопентадиенилметаллкарбониллов. Если же реакция протекает как одноэлектронный перенос, то основными продуктами будут соответствующие σ-фенильные комплексы циклопентадиенилметаллкарбониллов. Для решения поставленной задачи и идентификации продуктов реакции мы использовали электрохимический метод циклической вольтамперометрии (ЦВА).

**Потенциалы пиков восстановления и окисления (В) производных циклопентаденилметаллкарбониллов  $\text{CrM}(\text{CO})_n\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Ph}, \text{Me}, \text{CrM}(\text{CO})_n$ ),**

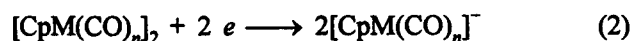
**а также продуктов реакции  $[\text{CrM}(\text{CO})_n]^-$  с тест-реагентом ( $\text{Pt}, \text{MeCN}, 0.05 \text{ M } (n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4, \text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}, V=200 \text{ мВ/с}, 20^\circ$ )**

X	$\text{CrM}(\text{CO})_n$		Ph		Me		$[\text{CrM}(\text{CO})_n]^- + \text{PhMe}_3\text{NPF}_6$	
	$-E_{\text{вос}}$	$E_{\text{ок}}$	$-E_{\text{вос}}$	$E_{\text{ок}}$	$-E_{\text{вос}}$	$E_{\text{ок}}$	$-E_{\text{вос}}$	$E_{\text{ок}}$
$\text{CrFe}(\text{CO})_2$	1.58	0.58	2.10	1.12	2.02	1.23	2.02	1.21
$\text{CrMo}(\text{CO})_3$	1.15	1.00	?(а)	?(а)	–	1.05	1.5–1.9	(б)
$\text{CrW}(\text{CO})_3$	1.27	1.05	2.01(в)	1.01(в)	2.04	0.95	(б)	0.95

*Примечание.* (а) соединение в литературе не описано; (б) пик не удаётся зафиксировать; (в) данные для  $\text{CrW}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$  р(Рт, ДМСО, 0,05М (n-Bu)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, Ag|AgCl|KCl, 20°).

Применение этого метода имеет ряд преимуществ

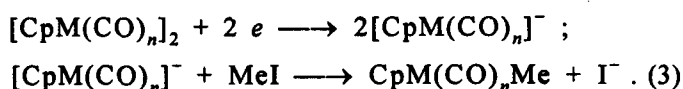
1) возможность электрохимического генерирования исходных карбонилат-ионов *in situ* из димеров по схеме [1]



2) образующиеся продукты реакции карбонилат-ионов с тест-реагентом можно детектировать по пикам их окисления или восстановления;

3) метод имеет высокую чувствительность и экспрессность.

Прежде чем использовать электрохимические методы для исследования механизмов реакции, необходимо убедиться, что электрохимическая идентификация продуктов реакции будет надежной, т.е. не происходит наложения потенциалов окисления или восстановления как различных продуктов, так и исходных реагентов. Выбранный нами тест-реагент ( $\text{PhMe}_3\text{NPF}_6$ ) окисляется и восстанавливается довольно трудно  $E_{\text{ок}}=2.25 \text{ В}$ ,  $E_{\text{вос}}=-2.6 \text{ В}$  (отн.  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$ ). Потенциалы восстановления и окисления исходных димерных комплексов, а также ожидаемых продуктов реакции представлены в таблице. Как видно, основную трудность представляет идентификация  $\text{CrMo}(\text{CO})_3\text{Ph}$ , так как это соединение до сих пор не описано в литературе. Для надежности были исследованы не только ЦВА смесей соответствующих димеров с тест-реагентом, но также и смесей  $[\text{CrM}(\text{CO})_n]_2$  с  $\text{MeI}$ . Известно [1], что в последнем случае будет происходить образование метильных производных циклопентаденилметаллкарбониллов



Сравнение ЦВА смесей, содержащих  $\text{PhMe}_3\text{NPF}_6$  или  $\text{MeI}$ , позволяет надежно идентифицировать продукт реакции карбонилат-иона с тест-реагентом. Исследование ЦВА проводили следующим образом. При сканировании в катодную область при потенциале восстановления димера  $[\text{CrM}(\text{CO})_n]_2$  генерируются карбонилат-ионы  $[\text{CrM}(\text{CO})_n]^-$ . В результате их реакции с тест-реагентом можно ожидать образования метильного или фенильного производных циклопентаденилметаллкарбонила, а значит, и появления соответствующего пика их восстановления. При сканировании в обратном направлении в область менее отрицательных потенциалов мы наблюдали за изменением высоты пика реокисления карбонилат-ионов, уменьшение которой говорит об их расходе. Кроме того, при обратном сканировании при положительных потенциалах наблюдали появление новых (по сравнению с пиком окисления  $[\text{CrM}(\text{CO})_n]_2$ ) пиков окисления. Они должны были бы соответствовать окислению продуктов реакции. В ряде случаев пришлось внести изменение в режим сканирования потенциала. Оно заключалось в задержке потенциала в точке генерирования карбонилат-ионов на определенное время (до 200с). Увеличение времени генерирования реагента приводит, с одной стороны, к увеличению его концентрации в растворе, а значит, и скорости реакции, а с другой стороны увеличивает продолжительность реакции. Однако значительно увеличивать время не позволяют диффузионный отвод образующегося продукта и пассивация рабочего электрода.

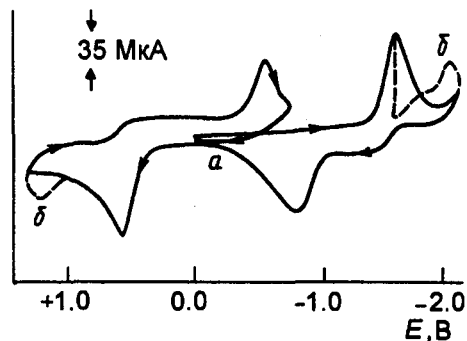
$[\text{CrFe}(\text{CO})_2]^-$ . Как показали проведенные нами исследования, в реакции  $[\text{CrFe}(\text{CO})_2]^-$  с тест-реагентом образуется лишь метильное производное циклопентаденилжелезодикарбонила. Это соответствует

протеканию реакции только по нуклеофильному типу. В результате реакции можно наблюдать появление пика восстановления при  $-2.02$  В и пика окисления при  $+1.21$  В (рисунок). Как видно из таблицы, они соответствуют восстановлению и окислению  $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{Me}$  соответственно. Увеличение времени реакции до 200 с и концентрации тест-реагента приводит к возрастанию пиков, соответствующих  $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{Me}$ . Никаких признаков образования фенильного производного  $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{Ph}$  обнаружено не было.

$[\text{CrW}(\text{CO})_3]^-$ . Проведение реакции карбонилат-иона вольфрама  $[\text{CrW}(\text{CO})_3]^-$  с тест-реагентом показало, что он, по всей видимости, тоже реагирует в основном по нуклеофильному типу. Однако реакция протекает слишком медленно, что вносит определенные сложности в идентификацию продукта реакции и, следовательно, в определение механизма. На катодной ветви ЦВА четкого пика восстановления продукта зарегистрировать не удалось. Возможно, вследствие гораздо меньшей, чем в случае  $[\text{CrFe}(\text{CO})_2]^-$ , скорости реакции он маскируется пиком восстановления тест-реагента. Тест-реагент приходится добавлять в большом избытке для увеличения скорости реакции. Увеличение времени реакции также не приводит к появлению четкого нового пика в катодной области. В то же время, на анодной ветви ЦВА в области окисления при  $+0.95$  В наблюдается новый пик. Он регистрируется либо без добавления избыточного тест-реагента, но при увеличенном до 200 с времени реакции, либо без специальной наработки дополнительного количества  $[\text{CrW}(\text{CO})_3]^-$ , но при избытке тест-реагента. Точно такой же пик при  $+0.95$  В можно наблюдать при исследовании ЦВА смеси  $[\text{CrW}(\text{CO})_3]^-$  с  $\text{MeI}$ . Это свидетельствует о том, что он, по-видимому, соответствует окислению метильного производного циклопентадиенилвольфрамтрикарбонила.

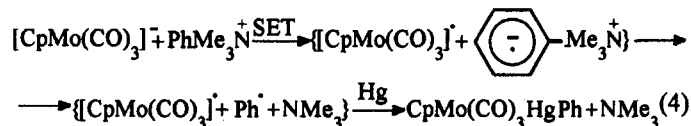
На ЦВА смеси  $[\text{CrW}(\text{CO})_3]_2$  с тест-реагентом не наблюдалось никаких дополнительных пиков, кроме указанных выше. Это свидетельствует о том, что в результате реакции  $\text{CrW}(\text{CO})_3\text{Ph}$  не образуется, а значит параллельного протекания процесса одноэлектронного переноса не происходит (или, по крайней мере, скорость SET-реакции гораздо меньше, чем  $S_N$ -реакции).

$[\text{CrMo}(\text{CO})_3]^-$ . При исследовании реакции  $[\text{CrMo}(\text{CO})_3]^-$  с тест-реагентом можно было ожидать, что ее скорость будет самой медленной из всей рассмотренной серии карбонилат-ионов. Действительно,



Циклическая вольтамперограмма  $1 \cdot 10^{-3}$  М  $[\text{CrFe}(\text{CO})_2]_2^-$  в отсутствие (а) и в присутствии  $1 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{PhMe}_3\text{NPF}_6$  (б) (Pt, MeCN,  $0,05$  М  $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$ ,  $\text{Ag}|\text{AgCl}||\text{KCl}$ ,  $V=200$  мВ/с,  $20^\circ$ ).

образование продукта этой реакции нам удалось зафиксировать только при очень больших концентрациях реагентов ( $7 \cdot 10^{-3}$  М) и при длительных временах реакции. Однако, при этих условиях наблюдается сильная пассивация поверхности платинового электрода и продукт реакции удается детектировать только на катодной ветви ЦВА в виде широкого пика в интервале потенциалов  $-1.5 - -1.9$  В, а зарегистрировать какие-либо пики на анодной ветви вольтамперной кривой не представляется возможным. Чтобы выяснить, какие же продукты образуются при реакции  $[\text{CrMo}(\text{CO})_3]^-$  с тест-реагентом, мы провели препаративный электролиз при контролируемом потенциале. В отличие от метода ЦВА, при использовании которого образование продуктов реакции происходит в приэлектродном слое, при использовании препаративного электролиза реакция  $[\text{CrMo}(\text{CO})_3]^-$  с тест-реагентом может происходить во всем объеме раствора. Это позволяет увеличить количество образующегося продукта реакции и дает возможность выделить его препаративно и идентифицировать. В качестве материала электрода при проведении синтеза мы выбрали ртуть, так как она пассивируется гораздо меньше, чем платина. Препаративный микроэлектролиз смеси димера  $[\text{CrMo}(\text{CO})_3]_2$  и тест-реагента проводили при потенциале  $-1.00$  В в течение 5 ч. Разделение реакционной смеси с помощью ТСХ и последующая масс-спектрометрическая идентификация показали наличие в ней  $\text{CrMo}(\text{CO})_3\text{HgPh}$ . Вероятно, данное соединение образуется по следующей схеме:



Таким образом, как показали электрохимические исследования реакции карбонилат-ионов Fe, Mo и W с тест-реагентом  $\text{PhMe}_3\text{NPF}_6$ , каждый из них ведет себя по-разному. В случае карбонилат-ионов железа идет быстрая реакция нуклеофильного замещения, и хотя, как известно [3], склонность  $[\text{CrFe}(\text{CO})_2]^-$  к реакциям одноэлектронного переноса максимальна среди всех рассматриваемых в данной работе анионов, нуклеофильное замещение, безусловно, доминирует над SET-процессом. Нуклеофильность  $[\text{CrW}(\text{CO})_3]^-$  меньше, чем нуклеофильность  $[\text{CrFe}(\text{CO})_2]^-$ , в  $10^5$  раз [1], поэтому неудивительно, что скорость его реакции с тест-реагентом гораздо меньше. Однако, тем не менее, как показывает анализ полученных данных, и в этом случае процесс нуклеофильного замещения преобладает над одноэлектронным переносом. В случае карбонилат-ионов молибдена ситуация меняется. Нуклеофильность  $[\text{CrMo}(\text{CO})_3]^-$  в  $10^6$  меньше, чем нуклеофильность  $[\text{CrFe}(\text{CO})_2]^-$  и в 7.5 раз меньше, чем нуклеофильность  $[\text{CrW}(\text{CO})_3]^-$  [1], поэтому реакция нуклеофильного замещения с тест-реагентом не происходит. В то же время, как свидетельствуют результаты препаративного электролиза, можно зафиксировать образование продуктов реакции одноэлектронного пере-

носа. Это говорит о том, что для  $[\text{CrMo}(\text{CO})_3]^-$  относительная склонность к SET-реакции с выбранным нами тест-реагентом несколько выше, чем к реакции нуклеофильного замещения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ проекта 94-03-08628)

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dessy R.E., Pohl R.L., King R.B. // *J. Am. Chem. Soc.* 1966. 88. P.5121.
2. Магдесиева Т.В., Кухарева И.И., Артамкина Г.А., Бутин К.П., Белецкая И.П. // *ЖОрХ.* 1994. 30. С.591.
3. Pugh J.R., Meyer T.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. 114. P.3784.
4. Селиванов Б.А., Билькис И.И., Данилов И.С., Штейнгарц В.Д. // *ЖОрХ.* 1982. 18. С.2143.
5. Селиванов Б.А., Билькис И.И., Варанд В.Л., Штейнгарц В.Д. // *ЖОрХ.* 1985. 21. С.952.
6. Билькис И.И., Селиванов Б.А., Штейнгарц В.Д. // *ЖОрХ.* 1986. 22. С.794.
7. Selivanov B.A., Bilkis I.I., Shteingarts V.D. // *Zh. Org. Khim.* 1992. 28. P.1700.
8. Bilkis I.I., Selivanov B.A., Shteingaits V.D. // *Res. Chem. Intermed.* 1993. 19. P.463.