

УДК 541.49

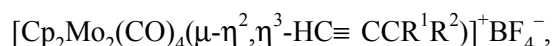
ГИДРОЛИЗ КООРДИНИРОВАННЫХ ПРОПАРГИЛЬНЫХ КАТИОНОВ $[\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^2, \eta^3\text{-}(\text{HC}\equiv\text{CCR}^1\text{R}^2)]^+$

И.В. Баринов, К.П. Бутин

(кафедра органической химии)

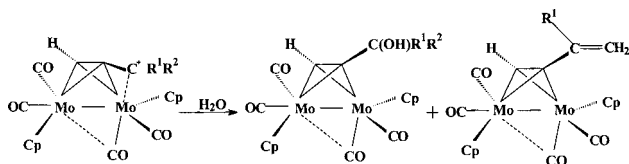
Реакционная способность металл-стабилизированных карбокатионов $[(\mu\text{-}\eta^2, \eta^3\text{-HC}\equiv\text{CCR}^1\text{R}^2)\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4]^+$, содержащих первичный ($\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$), вторичный ($\text{R}^1=\text{H}, \text{R}^2=\text{Me}$) и третичный ($\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Me}$)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

Реакционная способность металл-стабилизированных карбокатионов



где $(\mu\text{-}\eta^2, \eta^3\text{-HC}\equiv\text{CCR}^1\text{R}^2)$ – координированный мостиковый пропаргильный катион, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ (**1**); $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Me}$ (**2**); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ (**3**), изучена только по отношению к небольшому кругу нуклеофилов и в основном касается только катиона **1** или его метилциклопентаденильного аналога [1–4], а относительная реакционная способность катионов **1–3** остается неизвестной.

Для определения относительной реакционной способности был изучен гидролиз тетрафтороборатов катионов **1–3** водой, разбавленным раствором NaHCO_3 и насыщенным раствором NaHCO_3 . Были проведены две серии экспериментов: в первой были выделены и идентифицированы продукты гидролиза катионов **1–3**, а степень гидролиза определяли по количеству выделенных продуктов; во второй серии продукты гидролиза не выделялись, а степень гидролиза определяли на основании измерения pH раствора после окончания процесса. В обеих сериях экспериментов были получены близкие результаты. Продуктами гидролиза катионов **1** и **2** как чистой водой, так и разбавленным раствором NaHCO_3 , являются спирты **4** и **5**:



$\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-HC}\equiv\text{CCR}^1\text{R}^2\text{OH})$, где $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ (**4**), $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Me}$ (**5**). Гидролиз катиона **3** водой дает смесь спирта **6** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$) и алкена $\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-HC}\equiv\text{CCMe}=\text{CH}_2)$ (**7**) ($\text{R}^1 = \text{Me}$),

отношение спирта **6** к алкену **7** в этом случае составляет 7,5:1. Степень гидролиза катионов **1, 2, 3**, вычисленная на основании количества выделенных продуктов, составляет 6, 45 и 98% соответственно. При использовании разбавленного водного раствора NaHCO_3 степень гидролиза катионов **1** и **2** возрастает до 56 и 90% соответственно и практически не изменяется для катиона **3**; отношение спирта **6** к алкену **7** в этом случае уменьшается до 5,5:1. Использование насыщенного водного раствора NaHCO_3 , не влияя на степень гидролиза катионов **2** и **3** (93 и 99% соответственно), приводит к увеличению содержания алкена. В продуктах гидролиза катиона **2** присутствует алкен $\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-HC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2)$ **8** ($\text{R}^1=\text{H}$), а отношение **5** к **8** составляет 24:1; отношение спирта **6** к алкену **7** снижается до 1,5:1. Строение продуктов, выделенных в описанных выше реакциях, во всех случаях подтверждено данными ЯМР спектров ^1H и ^{13}C .

На основании результатов гидролиза катионов **1–3** можно заключить, что их реакционная способность возрастает в ряду **1** < **2** < **3**. Таким образом, реакционная способность данных катионов монотонно возрастает по мере увеличения расстояния $\text{Mo}-\text{C}_\alpha$ [5–6] или по мере уменьшения взаимодействия металл – карбокатионный центр. Интересно сравнить данные по гидролизу катионов ряда димolibдена (приведенные выше) с аналогичными данными для катионов ряда дивольфрама [7], а также сопоставить результаты гидролиза катионов с их стабильностью [8]. В таблице приведены степени гидролиза катионов в одинаковых условиях и величины ρK_{R^+} .

Из данных таблицы следует, что степень гидролиза катионов возрастает не симбатно с уменьшением их стабильности, а в большей степени зависит от природы координированного пропаргильного катиона.

Степень гидролиза и стабильность катионов $[\text{Cr}_2\text{M}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^2, \eta^3\text{-(HC}\equiv\text{CCH}_2)\text{)}]^+$ (M=Mo, W)

Катион	Степень гидролиза (%)*	pK _{R+} в 50% водном ацетонитриле
$[\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^2, \eta^3\text{-(HC}\equiv\text{CCH}_2)\text{)}]^+$	6	4,82
$[\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^2, \eta^3\text{-(HC}\equiv\text{CCHMe})\text{)}]^+$	45	3,79
$[\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^2, \eta^3\text{-(HC}\equiv\text{CCMe}_2)\text{)}]^+$	98	3,12
$[\text{Cr}_2\text{W}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^2, \eta^3\text{-(HC}\equiv\text{CCH}_2)\text{)}]^+$	2	5,53
$[\text{Cr}_2\text{W}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^2, \eta^3\text{-(HC}\equiv\text{CCHMe})\text{)}]^+$	19	4,97
$[\text{Cr}_2\text{W}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^2, \eta^3\text{-(HC}\equiv\text{CCMe}_2)\text{)}]^+$	89	4,25

*Степени гидролиза катионов, приведенные в таблице, являются средними величинами из трех серий экспериментов.

Экспериментальная часть

Гидролиз $[\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^2, \eta^3\text{-(HC}\equiv\text{CCH}_2)\text{)}]^+ \text{BF}_4^-$ (1). 137 мг (0,245 ммоль) **1** растворяли в 40 мл дихлорметана и добавляли 40 мл воды, смесь встряхивали механически 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 получено 126,6 мг (92,3%) оранжевых кристаллов исходной соли. ЯМР¹H-спектр выделенной соли идентичен спектру аутентичного образца. Бензольный раствор хроматографировали на окиси алюминия (здесь и далее использовали окись алюминия для хроматографии, степень активности которой находилась между III и IV), элюировали красную полосу дихлорметаном, после удаления растворителя в вакууме от дихлорметанового элюата было получено 5,2 мг (4,3%) темно-красных кристаллов спирта **4**. Найдено (%): С (41.61); Н (2.99); Мо (38.82). $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{Mo}_2\text{O}_5$. Вычислено (%): С (41.66); Н (2.88); Мо (39.15). Спектр ЯМР¹H (ацетон-d₆, м.д., J/Гц): 6.03 (т, ¹H, CH, ⁴J = 0.7); 5.4 (с, 10H, Cp) 4.59 (дд, 2H, CH₂, ³J = 6.1, ⁴J = 0.7); 3.48 (т, 1H, OH, ³J = 6.1).

Гидролиз $[\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^2, \eta^3\text{-(HC}\equiv\text{CCHMe})\text{)}]^+ \text{BF}_4^-$ (2). 143,5 мг (0,25 ммоль) **2** растворяли в 40 мл

дихлорметана и добавляли 40 мл воды, смесь встряхивали механически 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 52,6 мг (36,6%) красных кристаллов исходной соли. ЯМР¹H-спектр выделенной соли был идентичен спектру аутентичного образца. Бензольный раствор хроматографировали на окиси алюминия, элюировали красную полосу дихлорметаном, после удаления растворителя в вакууме от дихлорметанового элюата было получено 55,5 мг (44%) темно-красных кристаллов спирта **5**. Найдено (%): С (42.74); Н (3.09). $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Mo}_2\text{O}_5$. Вычислено (%): С (42.88); Н (3.20). Спектр ЯМР¹H (ацетон-d₆, м.д., J/Гц): 6.22 (д, 1H, CH, ⁴J = 0.7); 5.43 и 5.40 (оба с, по 5H, Cp) 4.62 (м, 1H, CH(OH)Me); 3.1 (д, 1H, OH, ³J = 5.4); 1.25 (д, 3H, CH₃, ³J = 6.3).

Гидролиз $[\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^2, \eta^3\text{-(HC}\equiv\text{CCMe}_2)\text{)}]^+ \text{BF}_4^-$ (3). 153 мг (0,26 ммоль) **3** растворяли в 40 мл дихлорметана и добавляли 40 мл воды, смесь встряхивали механически 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, при этом не происходило выделения соли. Бензольный раствор хроматографировали на окиси алюминия, первую красную полосу элюировали бензолом, вторую красную полосу элюировали смесью бензол–дихлорметан 1:1. После удаления растворителя в вакууме от бензольного элюата получено 16,4 мг (12,6%) темно-красных кристаллов алкена **7**. Найдено (%): С (45.38); Н (3.16). $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Mo}_2$. Вычислено (%): С (45.62); Н (3.22). Спектр ЯМР¹H (ацетон-d₆, м.д., J/Гц): 5.97 (с, 1H, CH); 5.39 (с, 10H, Cp); 4.94 (м, 1H, CH₂), 4.77 (м, 1H, CH₂) и 1.78 (дд, 3H, CH₃). После удаления растворителя в вакууме от второго элюата (бензол – дихлорметан 1:1) получено 114 мг (84,6%) темно-красных кристаллов спирта **6**.

Найдено (%): С, 44.18; Н, 3.41. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{Mo}_2$. Вычислено (%): С 44.04; Н 3.50. Спектр ЯМР¹H (ацетон-d₆, м.д., J/Гц): 5.58 (с, 1H, CH); 5.53 (с, 10H, Cp); 2.8 (с, 1H, C(OH)Me₂); 1.22 (с, 6H, CH₃). Гидролиз катионов **1–3** разбавленным водным раство-

ром гидрокарбоната натрия и насыщенным водным раствором гидрокарбоната натрия проводили аналогично, выделение продуктов реакции осуществляли также как описано выше.

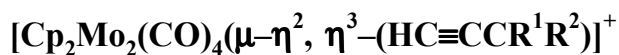
Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку, грант №97-03-32970а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gruselle M., Philomin V., Chaminant F., Amouri H.El., Jaouen G., K.M. Nicholas // *J. Organomet. Chem.* 1990. **399**. P. 317.
2. Meyer A., McCabe D.J. and Curtis M.D. // *Organometallics* 1987. **6**. P. 1491.
3. Barinov I.V., Chertkov V.A., Reutov O.A. // *J. Organomet. Chem.* 1993. **455**. P. C9.
4. Froom S. F. T., Green M., Nagle K. R., Williams D. J. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**. P. 1305.
5. Barinov I.V., Reutov O.A., Polyakov A.V., Yanovsky A.I., Struchkov Yu.T. // *J. Organomet. Chem.* 1991. **418**. C24.
6. Le Berre-Cosquer N., Kergoat R., Haridon P.L. // *Organometallics*. 1992. **11**. P. 721.
7. Баринов И.В., Бутин К.П. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2002. **43**. С. 205.
8. Баринов И.В. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2003. **1**. С. 124.

Поступила в редакцию 18.02.03

HYDROLISIS OF COORDINATED PROPARGYL CATIONS



I.V. Barinov, K.P. Butin

(Division of Organic Chemistry)

The reactivity of carbocations $[(\mu\text{-}\eta^2, \eta^3\text{-}(\text{HC}\equiv\text{CCR}^1\text{R}^2))\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4]^+$ with primary ($\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$), secondary ($\text{R}^1=\text{H}, \text{R}^2=\text{Me}$) and tertiary ($\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Me}$) coordinated propargyl cations in the reaction of hydrolysis is increased from primary to tertiary ones.