

УДК 541.49

СПЕКТРЫ ЯМР ^{13}C КООРДИНИРОВАННЫХ ПРОПАРГИЛЬНЫХ КАТИОНОВ $[\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^2, \eta^3\text{-}(\text{HC}\equiv\text{CCR}^1\text{R}^2))]^+ \text{BF}_4^-$

И.В. Баринов, В.А. Чертков

(кафедра органической химии; e-mail: barinov@org.chem.msu.ru)

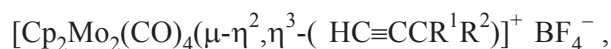
В спектрах ЯМР ^{13}C координированных пропаргильных катионов $[\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^2, \eta^3\text{-}(\text{HC}\equiv\text{CCR}^1\text{R}^2))]^+ \text{BF}_4^-$ ($\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$) **1**, ($\text{R}^1=\text{Me}$, $\text{R}^2=\text{H}$) **2**, ($\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Me}$) **3** при замещении водорода на метил наблюдается сильный эффект дезэкранирования для сигнала углерода карбокатионного центра (C^+), возрастающий с увеличением расстояния $\text{Mo}-\text{C}^+$ (75.37, 98.3 и 148.68 м.д. для соединений **1**, **2** и **3**). Это свидетельствует о том, что существенный вклад в стабилизацию этих катионов вносит обратная подача электронной плотности с металла на лиганд.

Ключевые слова: молибденовые комплексы, координированные пропаргильные катионы, спектры ЯМР ^{13}C .

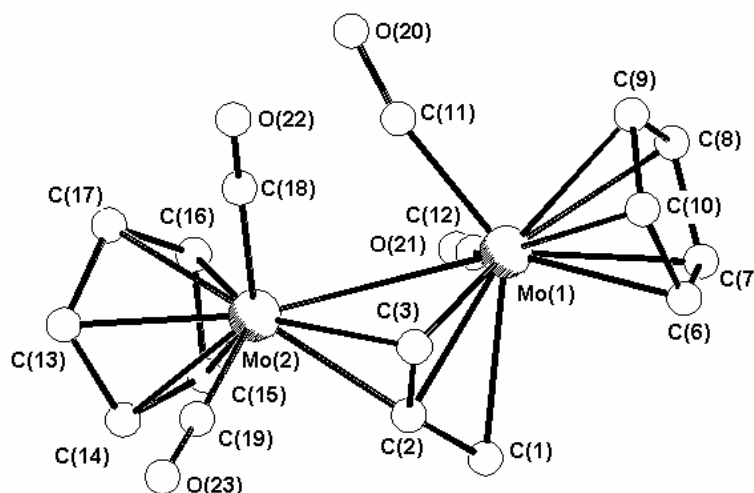
Спектроскопия ЯМР ^{13}C широко используется для подтверждения образования металл-стабилизированных карбокатионов из их предшественников, в качестве которых обычно выступают спирты или реже алкены [1, 2]. Ранее отмечалось, что последовательное замещение водорода на алкильные группы у карбокатионного центра (C^+) сопровождается значительным увеличением химического сдвига соответствующего углерода [3–6]. Неоднократно высказывалось предположение, что такой порядок изменения химических сдвигов может отражать степень смещения электронной плотности от металла к C^+ [4]. Однако структурные данные, подтверждающие это предположение, до недавнего времени отсутствовали. Не-

смотря на довольно многочисленные структурные исследования металл-стабилизированных карбокатионов [7–20], до недавнего времени не было предпринято комплексного структурного и спектроскопического исследования первичного, вторичного и третичного катионов с одним и тем же атомом металла и с одинаковым лигандным окружением.

Результаты выполненного нами рентгеноструктурного анализа комплексов **1**



где ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$) и **3**, где $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ [21], а также данные работы [22] для комплекса **2**, где $\text{R}^1 = \text{Me}$ и $\text{R}^2 = \text{H}$, позволяют рассмотреть в настоящей рабо-



Структура катиона **1** (атомы водорода не приведены)

Таблица 1

Некоторые межатомные расстояния в катионах **1** [21], **2** [22] и **3** [21] $[(\mu-\eta^2, \eta^3\text{-HC}\equiv\text{CCR}^1\text{R}^2)\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4]^+$

Связь	Межатомные расстояния в катионах (нм)		
	1 ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$)	2 ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Me}$)	3 ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$)
Mo(1)–C(3)	0,2216(5)	0,2126(7)	0,216(1)
Mo(1)–C(2)	0,2257(5)	0,2253(6)	0,229(1)
Mo(2)–C(3)	0,2153(4)	0,2152(7)	0,218(1)
Mo(2)–C(2)	0,2110(5)	0,2127(6)	0,212(1)
Mo(1)–C(1)	0,2439(6)	0,2613(7)	0,275(1)

те данные спектроскопии ЯМР ^{13}C этих соединений во взаимосвязи с их структурой. На рис. 1 приведена структура катиона **1**, а в табл. 1 – основные межатомные расстояния в катионах **1**, **2** и **3**, определенные методом РСА. Как видно из данных табл. 1, различие в межатомных расстояниях Mo(1)–C(3) и Mo(1)–C(2) в соединениях **1**, **2** и **3** практически незначимо, тогда как для расстояния Mo(1)–C(1) оно достигает 0,031 нм [21]. Введение метильных групп вместо водорода приводит к монотонному увеличению расстояния Mo(1)–C(1). Эти структурные различия заметно сказываются на термодинамической стабильности этих катионов [23], динамическом поведении в растворе [24] и реакционной способности [25].

Существенную информацию о структуре и о распределении электронной плотности молекул дает спектроскопия ЯМР ^{13}C . В табл. 2 приведены полученные нами параметры спектров ЯМР ^{13}C катионов и их предшественников.

Отнесение сигналов выполнено на основании мультиплетности сигналов в протонно-связанных спектрах ЯМР ^{13}C . Для катионов **1–3** приведены константы $^{13}\text{C}\text{–H}$ через одну связь (1J). Следует отметить, что все катионы, приведенные в табл. 2, являются стереохимически-нежесткими системами, а приведенная ниже схема 1 описывает основной процесс, связанный с разрывом и образованием связи Mo–C. Обычно этот процесс именуют интерконверсией (* – полумостиковый карбонил).

Второй процесс – вращение вокруг связи C(2)–C(3). Если оба процесса протекают медленно (в шкале времени ЯМР) в соответствии со схемой 1, в спектре должны наблюдаться четыре сигнала карбонильных лигандов, два сигнала Cr-лигандов и два отдельных сигнала R^1 и R^2 , даже если $\text{R}^1 = \text{R}^2$. Действительно, для катиона **1** наблюдаются четыре сигнала CO групп, два сигнала Cr лигандов, а наличие двух разных констант $^1J_{\text{C–H}}$ свидетельствует о неэквивалентности атомов водорода в CH_2 -группе,

Схема 1

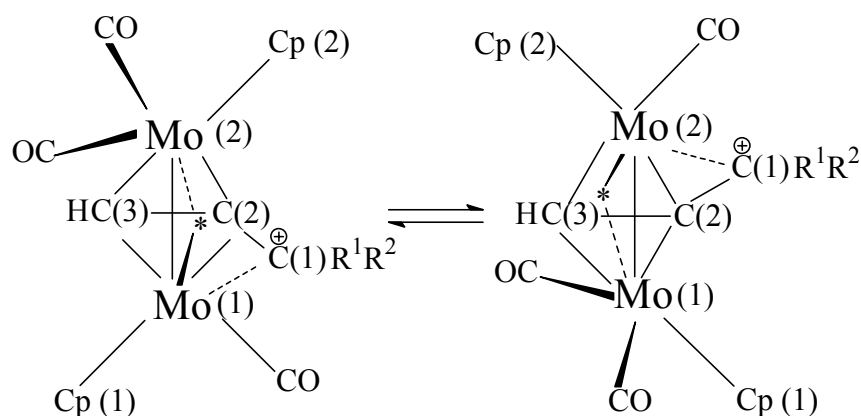


Таблица 2

Химические сдвиги в спектрах ^{13}C катионов $[(\mu\text{-}\eta^2, \eta^3\text{-HC(3)\equiv C(2)C(1)R^1R^2})\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4]^+$ и их предшественников спиртов – $[(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-HC(3)\equiv C(2)C(1)(OH)R^1R^2})\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4]$ и алкенов – $(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-HC(3)\equiv C(2)C(1)R^1=\text{CH}_2)\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$

Соединения	C(1)	C(2)	C(3)	Cr	CO	Me и другие
Катионы^a						
1 R ¹ =R ² =H	75,37	118,48	80,0	94,97 93,85	227,7; 227,1, 220,4; 217,7	–
2 R ¹ =H, R ² =Me	98,3	112,1	78,6	93,8; 93,4	228,34; 227,54, 219,47; 218,4 ^б	28,5; 21,0
3 R ¹ =Me, R ² =Me	148,68	105,51	76,58	94,96	223,96	32,63
4 R ¹ =H, R ² =i-Pr	113,9	111,3	77,8	94,10	223,7; 223,4	24,9 ; 35,3(CH)
Спирты^б						
5 R ¹ =R ² =H	66,09	60,62	84,10	91,61	233,05; 230,22	
6 R ¹ =H, R ² =Me	71,15	62,52	86,39	91,82	233,78; 229,94	26,98
Алкены^б						
7 R ¹ =H	141,46	62,26	77,78	91,98	231,78; 229,43	26,39; 114,02 (=CH ₂)
8 R ¹ =Me	148,98	64,59	84,20	92,34	232,78; 229,98	114,04 (=CH ₂)
1,1,3-триметилпропаргил-катион^г						
12	269	110,6	219,1	–	–	–

Примечания. ^a спектры катионов (если не указано особо) регистрировались при 28°C (25 МГц) в ацетонитриле-d₃; ^б сигналы карбонильных углеродов измерены при –50°C (75 МГц), так как при 28°C они сильно уширены вследствие стереохимической нежесткости; ^в спектры спиртов и алкенов регистрировались в ацетоне-d₆ при 28°C; ^г измерено при –80°C в растворе HSO₃F – SbF₅ – SO₂ClF [26].

что находится в согласии с молекулярной структурой комплекса.

В спектре катиона **2** наблюдаются четыре сигнала карбонильных лигандов, два сигнала циклопента-

диенильных лигандов и два сигнала разной интенсивности, относящиеся к метильным группам (их суммарная интегральная интенсивность соответствует одному атому углерода). Несмотря на то что в

Т а б л и ц а 3

Константы $^1J_{C-H}$ в спектрах ^{13}C катионов $[(\mu-\eta^2, \eta^3-HC(3)\equiv C(2)C(1)R^1R^2)Cr_2Mo_2(CO)_4]^+$ и их предшественников спиртов $[(\mu-\eta^2, \eta^2-HC(3)\equiv C(2)C(1)(OH)R^1R^2)Cr_2Mo_2(CO)_4]$ и алкенов $[(\mu-\eta^2, \eta^2-HC(3)\equiv C(2)C(1)R^1=CH_2)Cr_2Mo_2(CO)_4]$

	Константы J_{C-H} (Гц)				
	C(1)	C(2)	C(3)	Cr	Me
Катионы					
1	164, 169	–	227	183	–
2	160	–	225	183	128
3	–	–	222	183	129
Спирты					
5	144	–	211	178	–
Алкены					
7	156,5	–	211	178	155,5 (=CH ₂)
8	–	–	208	178	156 (=CH ₂)

структуре катиона **2** отсутствует полумостииковый карбонил, отмеченные выше особенности его спектра согласуются с его молекулярной структурой, а утверждения о том, что его спектр не может быть зарегистрирован [22], являются ошибочными. Другая картина наблюдается для катиона **3**, в котором оба обменных процесса протекают быстро. В соответствии с этим в спектре наблюдается один уширенный сигнал карбонильных лигандов вследствие очень малой разности химических сдвигов двух сигналов (в CF_3COOH и ацетоне- d_6 разность химических сдвигов этих сигналов составляет 0,24 и 0,2 Гц соответственно); один сигнал Cr-лигандов и один сигнал двух неэквивалентных метильных групп (их неэквивалентность подтверждается данными рентгеноструктурного анализа катиона **3**).

При переходе от спиртов к катионам наблюдается низкопольный сдвиг сигналов углеродов C(1) и C(2) подобно тому, как это ранее отмечалось для мостиковых пропаргильных катионов ряда гексакарбонилдикообальта $[(\mu-\eta^2, \eta^3-HC\equiv CCR^1R^2)Co_2(CO)_6]^+$ [6]. В случае углерода C(3) наблюдается высокопольный сдвиг для катионов ряда димолибдена и низкопольный для дикообальтовых катионов [6]. Замещение водорода на метил у C(1) приводит к высокопольному сдвигу сигнала C(3) в катионах **1–3**, тогда как для

катионов $[(\mu-\eta^2, \eta^3-HC\equiv CCR^1R^2)Co_2(CO)_6]^+$ наблюдается низкопольный сдвиг. Абсолютные величины разностей δ (**2–1**) (разность химических сдвигов одних и тех же ядер катионов **2** и **1**) и δ (**3–2**) (разность химических сдвигов одних и тех же ядер катионов **3** и **2**) максимальны для C(1) и уменьшаются при переходе к C(3). Приблизительно такой же характер изменения этих величин наблюдается для $[(\mu-\eta^2, \eta^3-HC\equiv CCR^1R^2)Co_2(CO)_6]^+$ катионов [6], ферроценилметильных карбокатионов [4] и катионных аллильных комплексов железа [27]. Величина химического сдвига C(1) катиона **4** (с изопропильной группой у C(1)) свидетельствует, что эффекты замещения в углеводородном радикале, связанном с карбокатионным центром, сравнимы с таковыми для ферроценилметильных катионов [4].

Единственным алкилзамещенным пропаргильным катионом, для которого был измерен спектр ЯМР ^{13}C , до настоящего времени остается 1,1,3-триметилпропаргильный катион **12** [26] (схема 2).

С х е м а 2

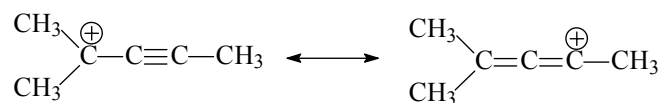
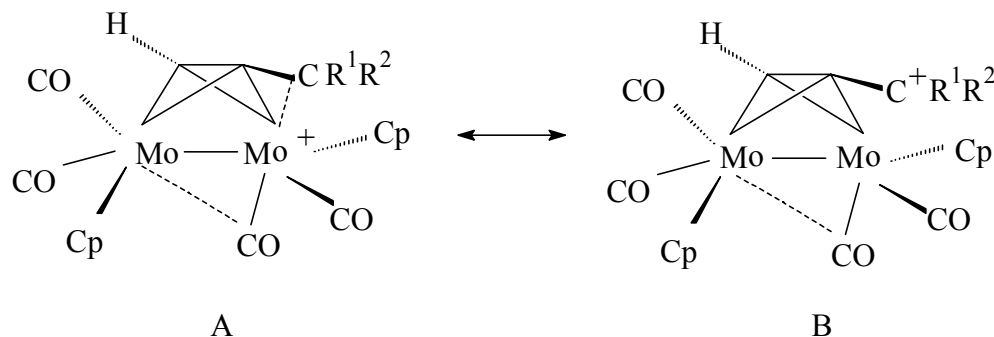


Схема 3



Для катиона **12** наблюдается хорошая корреляция $\delta^{13}\text{C}$ с плотностью π -заряда (π_d) $\delta = 377.79(6.2) - 233.48(7.6) \pi_d$ ($r^2 = 0.999$) [28] (ссылка дана только на величины π_d). Хотя маловероятно было бы ожидать существование корреляции химических сдвигов катионов **1–3** с плотностью π -заряда для некоординированных пропаргильных катионов, тем не менее для катиона **1** эта корреляция существует $\delta = 52.05(1.58) - 59.02(2.13) \pi_d$ ($r^2 = 0.999$). Для катионов **2** и **3** подобная корреляция отсутствует. Едва ли такая корреляция является случайной, так как для катиона $[(\mu-\eta^2, \eta^3\text{-HC}\equiv\text{CCH}_2)\text{Co}_2(\text{CO})_6]^+$ также существует такая корреляция ($r^2 = 0.997$). Существование корреляции химических сдвигов с плотностью π -заряда как для некоординированных, так и для координированных пропаргильных катионов позволяет предполагать, что только в катионе **1** (и его дикобальтовом аналоге), но не в катионах **2** и **3**, делокализация заряда с участием атома металла осуществляется наиболее эффективно. Вклад структур (A) и (B) (схема 3) заметно отличается для катионов **1** и **3**, причем вклад (A) существенно выше для катиона **1**, а вклад

(B) для катиона **3**. Константы $^1J_{\text{C-H}}$ для C(3) возрастают от катиона **3** к катиону **1**, их значения увеличены по сравнению с предшественниками катионов **1–3** на 11–16 Гц. Для двух неэквивалентных протонов метиленовой группы катиона **1** наблюдаются две разные $^1J_{\text{C-H}}$ константы, которые несколько увеличены по сравнению с соответствующей величиной для катиона **2**, но одновременно очень близки величинам констант алленового комплекса $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu-\eta^2, \eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2)$ [29]. Константы $^1J_{\text{C-H}}$ Cp лигандов катионов также увеличены на 5 Гц по сравнению с их предшественниками.

Таким образом, монотонное увеличение химического сдвига C(1) от катиона **1** к **3** невозможно объяснить только эффектами замещения у C(1). Более сильное влияние оказывает возрастание положительного заряда по мере последовательного увеличения расстояния Mo-C(1) в этом ряду катионов. В катионе **1** за счет более эффективного участия атома металла реализуется более равномерное распределение заряда в координированном пропаргильном лиганде, по сравнению с катионами **2** и **3**.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koridze A.A. // Усп. химии. 1986. **55**. С. 277.
2. Rausch M.D., Kowalski D.J., Mintz E.A. // J. Organomet. Chem. 1988. **342**. P. 201.
3. Olah G.A., Liang G. // J. Org. Chem. 1975. **40**. P. 1849.
4. Braun S., Abram T.S., Watts W.E. // J. Organomet. Chem. 1975. **97**. P. 429.
5. Koridze A.A., Petrgvskii P.V., Gubin S.P., Sokolov V.I., Mokhov A.I. // J. Organomet. Chem. 1977. **136**. P. 65.
6. Padmanabhan B., Nicholas K.M. // J. Organomet. Chem. 1983. **268**. P. 23.
7. Davis R.F., Simpson H.D., Grice N., Pettit R. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. **93**. P. 6688.
8. Sime R.L., Sime R.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. **96**. P. 892.
9. Laing M., Moss J.R., Johnson J. // Chem. Com. 1977. P. 656.
10. Cais M., Dani S., Herbstein F.H., Kapon M. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. **100**. P. 5554.
11. Behrense U. // J. Organomet. Chem. 1979. **182**. P. 89.
12. Mueller-Westerhoff U.T., Nazzari A., Prossdorf W., Mayerle J.J., Collins R. // Angew. Chem. Suppl. 1982. P. 686.
13. Rybinskaya M.I., Kreindlin A.Z., Struchkov Yu.T., Yanovsky A.I. // J. Organomet. Chem. 1989. **359**. P. 233.
14. Rybinskaya M.I., Kreindlin A.Z., Yanovsky A.I. // J. Organomet. Chem. 1989. **369**. P. 125.
15. Amouri H., Vaissermann J., Besace Y., Vollhardt K.P.C., Ball G.E. // Organometallics. 1993. **12**. P. 605.
16. Gruselle M., Cordier C., Salman M., Amouri H. El., Guerin C., Vaissermann J., Jaouen G. // Organometallics. 1990. **9**. P. 2993.

17. Meyer, A., McCabe, D. J., Curtis, M. D. // *Organometallics*. 1987. **6**. P. 1491.
18. Gruselle M., Hafa H., Nikolski M., Jaouen G., Vaissermann J., Li L., McGlinchey M.J. // *Organometallics*. 1993. **12**. P. 4917.
19. Cordier C., Gruselle M., Vaissermann J., Troitskaya L. L., Bakhmutov V. I., Sokolov V. I. // *Organometallics*. 1992. **11**. P. 3825.
20. D'Agostino M.F., Frampton C.S., McGlinchey M. J. // *Organometallics*. 1990. **9**. P. 2972.
21. Barinov I.V., Reutov O.A., Polyakov A.V., Yanovsky A.I., Struchkov Yu.T., Sokolov V.I. // *J. Organomet.Chem.* 1991. **418**. P. 24.
22. LeBerre-Cosquer N., Kergoat R., Haridon P.L. // *Organometallics*. 1992. **11**. P. 721.
23. Баринов И.В. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2003. № 1. С. 124.
24. Баринов И.В., Чертков В.А. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2008 (в печати).
25. Баринов И.В., Бутин К.П. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2003. **44**. С. 268.
26. Olah G.A., Spear R.J., Westerman P.W., Denis J. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1974. **96**. P. 5855.
27. Gibson D.H., Ong T.S. // *J. Organomet. Chem.* 1978. **155**. P. 221.
28. Майр H., Schneider R. // *Chem. Ber.* 1982. **115**. P. 3476.
29. Bailey W.I., Chisholm M.H., Cotton F.A., Murillo C.A., Rankel L.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1978. **100**. P. 802.

Поступила в редакцию 07.04.08

¹³C AND NMR SPECTRA OF THE COORDINATED PROPARGYLIC CATIONS $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^2, \eta^3\text{-(HC}\equiv\text{CCR}^1\text{R}^2)]^+ \text{BF}_4^-$

I.V. Barinov, V.A. Chertkov

(Division of Organic Chemistry)

The deshielding effect of (C^+) is observed in ¹³C spectra of coordinated propargylic cations $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^2, \eta^3\text{-(HC}\equiv\text{CCR}^1\text{R}^2)]^+ \text{BF}_4^-$ ($\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$) **1**, ($\text{R}^1=\text{Me}$, $\text{R}^2=\text{H}$) **2**, ($\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Me}$) **3**; the effect is increased with growing of Mo-C⁺ distance.

Key words: molybdenum complexes, coordinated propargylic cations, ¹³C spectrums.

Сведения об авторах: Баринов Игорь Вячеславович – ст. науч. сотр. кафедры органической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (gorbarin@mtu-net.ru); Чертков Вячеслав Алексеевич – ст. науч. сотр. кафедры органической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук .