

УДК 547.8

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ДВУХМАРШРУТНОЙ РЕАКЦИИ 1-АЛКЕНОВ С EtMgX , КАТАЛИЗИРУЕМОЙ TaCl_5

© 2019 г. Р. М. Султанов^{a,*}, Ф. Ш. Хафизов^a, И. В. Озден^a, Н. В. Шутов^a,
Д. Ш. Сабиров^b, У. М. Джемилев^b

^a Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов 1, Уфа, 450062 Россия
*e-mail: sultanov55@mail.ru

^b Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, Уфа, Россия

Поступило в Редакцию 25 октября 2018 г.

После доработки 25 октября 2018 г.

Принято к печати 1 ноября 2018 г.

Изучена реакция 1-алкенов с $\text{C}_2\text{D}_5\text{MgBr}$ в присутствии TaCl_5 . На основании распределения дейтериевой метки в алкильной цепи региоизомерных магнийорганических соединений предложена вероятная схема механизма их формирования в качестве ключевых интермедиатов 3-замещенных танталоциклопентанов. Методом DFT выполнен расчет энергетического профиля реакций карбомагнирования и β -восстановительного магнезаэтилирования 1-алкенов.

Ключевые слова: 1-алкены, карбомагнирование, β -восстановительное магнезаэтилирование, танталоциклопентаны, дейтеромеченные магнийорганические соединения, DFT расчеты

DOI: 10.1134/S0044460X19040024

Ранее нами было показано, что при замене катализатора Cr_2ZrCl_2 в реакции карбомагнирования 1-алкенов с помощью EtMgX , приводящей к получению исключительно 2-этил-1-магнийорганических соединений (схема 1) [1, 2], на TaCl_5 наблюдается образование региоизомерной смеси 2-этил- и 3-метил-1-магнийорганических соединений в соотношении 5:4 соответственно с общим

выходом ~98% (схема 2) [3]. Норборнены также реагируют с EtMgX в присутствии катализатора TaCl_5 с высокой регио- и стереоселективностью, образуя только продукт β -восстановительного магнезаэтилирования (схема 3) [4].

В развитие этих исследований и с целью изучения механизма образования молекул региоизомерных магнийорганических соединений с участием комплексов тантала и выяснения направления гидридного переноса в промежуточных металлокомплексах, ответственных за образование целевых Mg-органических соединений, мы на примере модельной реакции исследовали взаимодействие 1-гексена с $\text{C}_2\text{D}_5\text{MgBr}$ в присутствии катализатора TaCl_5 .

Реакция 1-гексена и $\text{C}_2\text{D}_5\text{MgBr}$ в присутствии TaCl_5 (1-гексен: $\text{C}_2\text{D}_5\text{MgBr}$: TaCl_5 = 100:150:5), проводимая в ТГФ в течение 4 ч при 20°C, дает частично дейтерированные магнийорганические соединения **1** и **2** в соотношении 55:45 с общим выходом ~95% (схема 4).

При разложении продуктов реакции **1** и **2** 8%-ным раствором HCl образуются частично дейтерированные углеводороды **3** и **4**. Окисление

Схема 1.

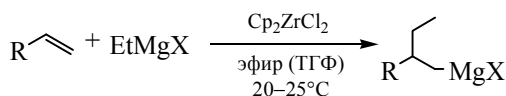


Схема 2.

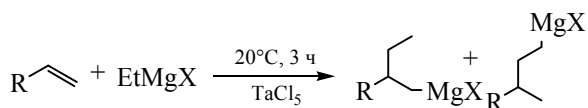


Схема 3.

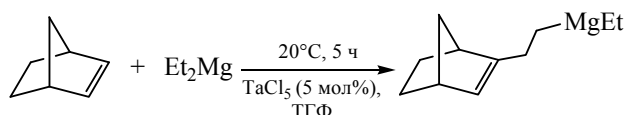
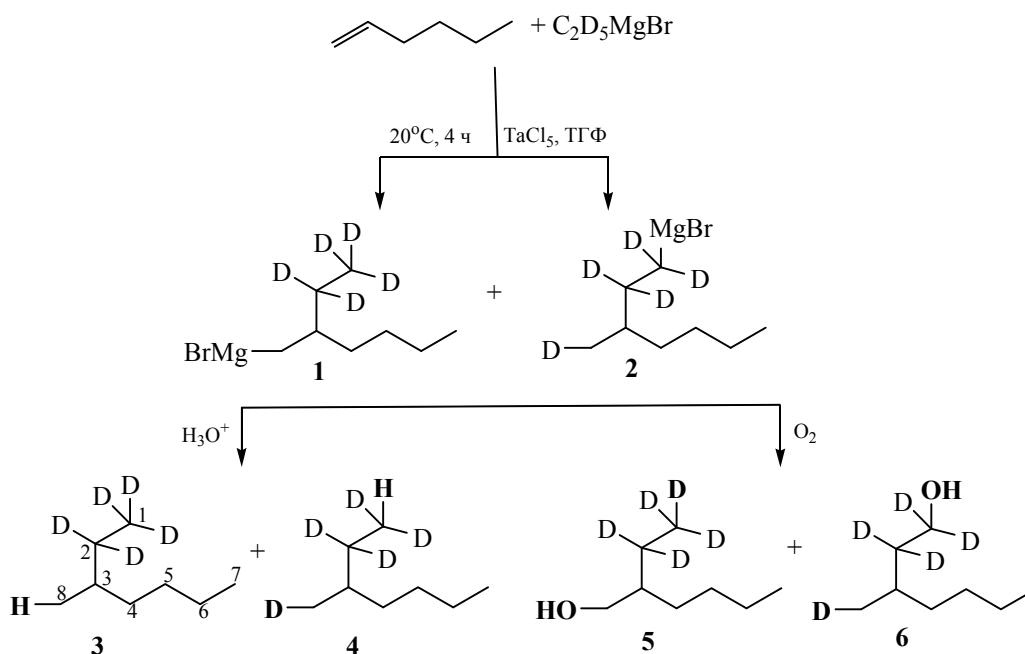


Схема 4.



реакционной массы молекулярным кислородом и последующий гидролиз приводят к образованию региоизомерных частично дейтерированных спиртов **5** и **6**, в которых гидроксильные группы находятся у разных атомов углерода, связанных в исходных магнийорганических соединениях с MgBr-группой.

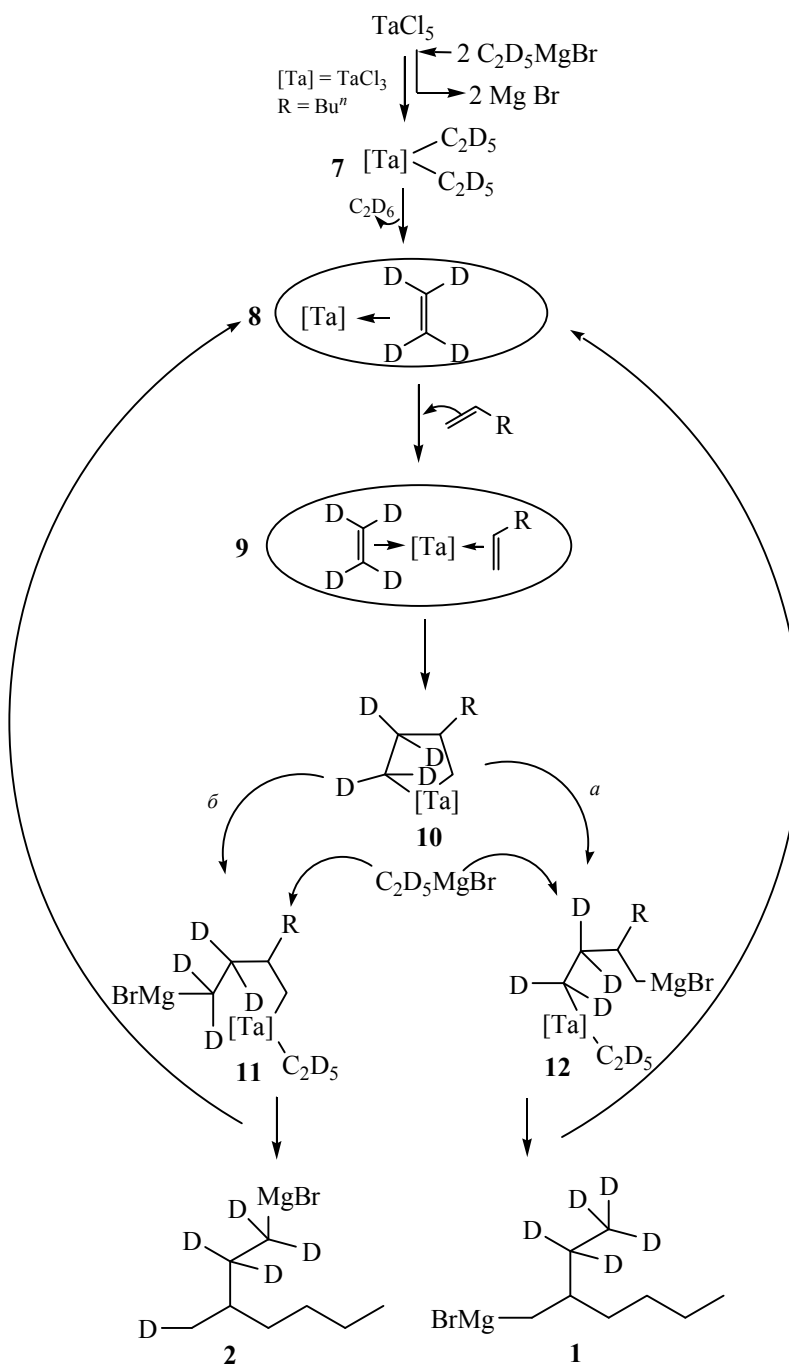
Структура соединений **1** и **2** доказана с помощью спектров ЯМР продуктов их гидролиза и окисления, а также данных ИК спектроскопии и масс-спектрометрии. Так, мультиплет при 59.74 м. д. в спектре ЯМР ^{13}C соединения **6** соответствует углеродному атому CD_2OH -группы, а сигнал при 21.99 м. д. принадлежит атому углерода CD_2 -фрагмента в исходном спирте **6**. В спектре ЯМР ^{13}C в режиме DEPTQ (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer Including the Detection of Quaternary Nuclei) данные сигналы не обнаружены, что указывает на отсутствие протонов при углеродных атомах упомянутых выше групп.

Триплетный сигнал при 19.15 м. д. с соотношением интенсивностей 1:1:1 соответствует CH_2D -группе ($^1J_{\text{CD}} = 19.0$ Гц) соединенной с метиновым углеродным атомом (41.60 м. д.). На это указывает также кросс-пик 41.60/0.84 в спектре НМВС. Три сигнала при 23.03, 29.07 и 30.07 м. д. в спектре ЯМР ^{13}C соединения **6** отнесены к метиленовым атомам углерода в углеводородном фрагменте молекулы, тогда как сигнал при 13.95 м. д. принадлежит метильному атому углерода.

Мультиплетные сигналы при 9.58 и 22.58 м. д., которые наблюдались в спектре ЯМР ^{13}C соединения **5**, но не проявлялись в спектре ^{13}C -DEPTQ, были отнесены к CD_3 и CD_2 атомам углерода. Атом углерода при 9.58 м. д. испытывает значительный изотопный эффект за счет трех атомов дейтерия. Сигнал при 64.78 м. д. соответствует CH_2OH -фрагменту, соединенному с метиновым углеродным атомом (41.60), на что указывают кросс-пики 64.78/1.46 и 41.60/3.44 в спектре НМВС. Сигналы при 23.03, 29.07 и 30.07 характерны для метиленовых групп углеводородного фрагмента, как и сигнал при 13.95 м. д. типичен для метильной группы.

Анализ структуры частично дейтерированных углеводородов **3**, **4** и спиртов **5**, **6**, полученных из соответствующих магнийорганических соединений **1**, **2**, а также имеющиеся данные по синтезу, превращениям и применению комплексов тантала позволили предложить вероятную схему взаимодействия олефинов с $\text{C}_2\text{D}_5\text{MgBr}$, катализируемого TaCl_5 (схема 5) [5–12]. Согласно схеме 5, на первой стадии происходит алкилирование исходного TaCl_5 до $(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{TaCl}_3$ **7**, который за счет реакции внутримолекулярного β -отщепления молекулы C_2D_4 и выделения газообразного C_2D_6 дает комплекс **8**. Последний координирует молекулу исходного 1-алкена, превращаясь в диолефиновый комплекс **9**, который за счет окислительного

Схема 5.



присоединения двух молекул олефина к центральному атому катализатора образует частично дейтерированный 3-алкилзамещенный танталоциклопентан трихлорид **10**, содержащий атомы дейтерия при углеродных атомах C^4 и C^5 металлоцикла **10**. Последующая атака связей $\text{Ta}-\text{C}^2$ и $\text{Ta}-\text{C}^5$ в соединении **10** исходным $\text{C}_2\text{D}_5\text{MgBr}$ приводит к формированию практически равной смеси продуктов карбомагнирования и β -вос-

становительного магнезаэтилирования 1-алкена **1** и **2** с высокими выходами. Согласно предложенному механизму реакции, ключевыми интермедиатами реакции 1-алкенов с этильными производными магния в присутствии TaCl_5 являются β -замещенные танталоциклопентаны **A**. Для выяснения особенностей этой двухмаршрутной каталитической реакции с участием $\text{C}_2\text{D}_5\text{MgBr}$ проведено квантово-химическое исследование строения

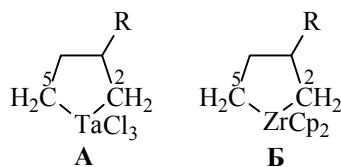
Таблица 1. Длины и порядок связей углерод–металл в интермедиатах **A** и **B**

R	Длина связи, Å		Порядок связи	
	C ² –M	C ⁵ –M	C ² –M	C ⁵ –M
A (M = Ta)				
Me	2.177	2.192	0.92	0.95
Bu	2.175	2.190	0.89	0.95
Hex	2.175	2.191	0.90	0.95
B (M = Zr)				
Me	2.313	2.308	0.55	0.68
Bu	2.313	2.309	0.55	0.69
Hex	2.314	2.308	0.54	0.69

танталциклопентанов **A** и цирконациклопентанов **B** (схема 6), взаимодействие которых с реагентами Гриньяра, как известно, осуществляется через цирконациклопентаны [13–17].

В табл. 1 приведены рассчитанные методом PBE/SBK ключевые геометрические параметры комплексов **A** и **B**. Для танталоциклопентанов разница длин связей C²–Ta и C⁵–Ta, которые диссоциируют при взаимодействии с магний-органическими соединениями, независимо от длины алкильного фрагмента R составляет ~0.015 Å; в случае комплексов циркония эта разница меньше 0.015 Å.

Гораздо более существенные отличия можно наблюдать для рассчитанных порядков связей *p*, которые в первом приближении можно использовать для оценки прочности связей. Связи C²–Ta и C⁵–Ta характеризуются приблизительно одинаковыми значениями порядков (0.89–0.95 в зависимости от R), в то время как в соединениях циркония **B** $p(\text{C}^2\text{--Zr}) < p(\text{C}^5\text{--Zr})$. Последнее свидетельствует о меньшей прочности связи C²–Zr по сравнению с C⁵–Zr и хорошо согласуется с экспериментальными данными о диссоциации

Схема 6.**Таблица 2.** Рассчитанные тепловые эффекты реакции между C и EtMgCl

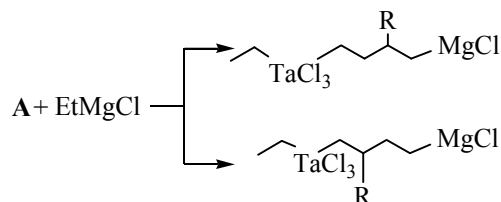
R	ΔH_{r1}° , кДж/моль	ΔH_{r2}° , кДж/моль
Me	3.1	5.2
Bu	14.8	20.0
Hex	29.9	32.0

связи C²–Zr при взаимодействии комплекса **B** с реагентами Гриньяра [1, 2].

Таким образом, связи углерод–металл в комплексах тантала **A** должны проявлять одинаковую, а в комплексах циркония **B** – разную активность в аналогичных реакциях. Для доказательства предположения об одинаковой реакционной способности связей C²–Ta и C⁵–Ta, мы рассчитали тепловые эффекты для альтернативных маршрутов реакции между интермедиатом **A** и EtMgCl (табл. 2). Первый и второй маршруты указанной реакции соответствуют расщеплению связей C²–Ta и C⁵–Ta соответственно (схема 7).

Оба маршрута имеют низкие эндотермические тепловые эффекты, которые увеличиваются с размером алкильной цепи в соединении **A**. Разность между значениями ΔH_{r1}° и ΔH_{r2}° в пределах каждого заместителя R составляет малую величину, что позволяет сделать вывод о практической равной термодинамической благоприятности реакции диссоциации с участием обеих связей C²–Ta и C⁵–Ta.

Таким образом, исследование реакции 1-алкенов с C₂D₅MgX под действием катализатора TaCl₅ с учетом результатов распределения атомов дейтерия в продуктах данной реакции и DFT расчетов энергетического профиля этих превращений позволяет сделать вывод о практически равной термодинамической вероятности расщепления связей C²–Ta и C⁵–Ta в интермедиатных танталциклопентанах при взаимодействии последних с C₂D₅MgX, что и приводит к образованию двух изомерных магнийорганических соединений.

Схема 7.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реакции проводили в атмосфере сухого аргона. Использовали 1-гексен (99.8%), который непосредственно перед опытами перегоняли над $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ в токе аргона. ТГФ выдерживали над KOH, кипятили над Na (проволока) и перегоняли в токе аргона над LiAlH_4 . Пентадейтероэтилмагнийбромид $\text{C}_2\text{D}_5\text{MgBr}$ синтезировали согласно методике [18]. Пентадейтероэтилбромид $\text{C}_2\text{D}_5\text{Br}$ (99% D), а также TaCl_5 (99.8%) использовали коммерческие (Aldrich).

Хроматографический анализ продуктов гидролиза и дейтеролиза были получены с помощью хроматографа SHIMADZU GC-2014 (капиллярная колонка 2 м × 3 мм, 5% SE-30 на хроматоне N-AW-HMDS (0.125–0.160 мм), газ-носитель – гелий (30 мл/мин), программирование температуры от 50 до 300°C со скоростью 8 град/мин. Одномерные (^1H , ^{13}C), гомо- (COSY, NOESY) и гетероядерные (HSQC, HMBC) эксперименты ЯМР проводили на спектрометре Bruker Avance 400 с рабочей частотой 100.62 МГц для ^{13}C и 400.13 МГц для ^1H при 298 К, внутренний стандарт – TMC. ИК спектры зарегистрированы на ИК Фурье-спектрометре Vertex 70 V Bruker в суспензии в вазелиновом масле. Масс-спектры получены на жидкостном хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP-2010Plus, капиллярная колонка SUPERLCO SLBTM-5 мс, 60000 мм × 0.25 мм × 0.25 мм, газ-носитель – гелий, программирование температуры 260°C со скоростью 5 град/мин, температура ионного источника – 260°C (ЭИ, 70 эВ). Элементный анализ образцов проведен на анализаторе Carlo Erba 1106.

Для расчета металлоорганических соединений **A** и **B** был использован метод функционала плотности PBE [19] с псевдопотенциалом Стивена–Баша–Краусса [20] (программа ПРИРОДА-06 [21]). Структура соединений была оптимизирована без ограничений на симметрию. Рассчитанные частоты гармонических колебаний характеризуют оптимизированные структуры как минимумы на поверхности потенциальной энергии. Для связей в молекулах **A** и **B** были рассчитаны порядки по Малликену (p) [22]. Тепловые эффекты модельных реакций (1) и (2) рассчитывали как разницу полных энергий продуктов и исходных веществ с учетом энергии нулевых колебаний и термических поправок (298 К).

Синтез 1,1,1,2,2-пентадейтеро-3-метилгептана 3 и 1,1,2,2-тетрадейтеро-3-дейтерометилгептана 4. В атмосфере сухого аргона при 0°C смешивали 1.25 ммоль (0.45 г) TaCl_5 , 25 ммоль 1-гексена и 40 ммоль (0.6 М. в ТГФ) $\text{C}_2\text{D}_5\text{MgBr}$. Температуру реакционной массы повышали до 20°C и перемешивали еще 4 ч, затем обрабатывали 8%-ной HCl. Продукты реакции экстрагировали диэтиловым эфиром (3 × 50 мл), экстракт сушили MgSO_4 . Смесь продуктов **3** и **4** выделяли фракционной перегонкой и с помощью препаративной ГЖХ выделяли в индивидуальном виде.

1,1,1,2,2-Пентадейтеро-3-метилгептан (3). Т. кип. 78°C (30 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2175, 2250 (C–D). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.14–1.41 м (7H, CH), 0.85–0.88 м (6H, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 10.05 м (C^1), 14.31 (C^7), 19.33 (C^8), 22.87 (C^6), 27.72 м (C^2), 29.23 (C^5), 33.89 (C^3), 35.62 (C^4). Масс-спектр, m/z : 119 $[M]^+$. Найдено, %: C 80.65; (H+D) 19.29. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{D}_5$. Вычислено, %: C 80.67; H 10.92; D 8.40.

1,1,2,2-Тетрадейтеро-3-дейтерометилгептан (4). Т. кип. 78°C (30 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2175, 2251 (C–D). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.13–1.42 м (7H, CH_2 , CH), 0.75–0.94 м (5H, CH_3 , CH_2D). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 9.39 м (C^1), 14.31 (C^7), 16.45 т (C^8 , $^1J_{\text{CD}} = 19.0$ Гц) 22.86 (C^6), 28.10 м (C^2), 29.23 (C^5), 33.88 (C^3), 35.62 (C^4). Масс-спектр, m/z : 119 $[M]^+$. Найдено, %: C 80.64; (H+D) 19.30. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{D}_5$. Вычислено, %: C 80.67; H 10.92; D 8.40.

Синтез 2-пентадейтероэтилгексан-1-ола 5 и 1,1,2,2-тетрадейтеро-3-дейтерометил-гептан-1-ола 6. Окисление магнийорганических соединений **1** и **2**, полученных реакцией $\text{C}_2\text{D}_5\text{MgBr}$ с 1-гексеном в ТГФ в присутствии TaCl_5 , проводили в стеклянном термостатируемом реакторе ($V = 100$ мл), пропуская через реакционную смесь пузырьки сухого чистого кислорода. Температуру реакции поддерживали на уровне 5–8°C. По истечении 120 мин реакционную массу выливали в 5%-ный раствор HCl. Образовавшиеся продукты (спирты) экстрагировали диэтиловым эфиром, 3 × 30 мл), сушили MgSO_4 и после удаления эфира анализировали с помощью ГЖХ. Выделение смеси спиртов **5** и **6** осуществляли вакуумной ректификацией. В индивидуальном виде соединения **5** и **6** были выделены с помощью препаративной ГЖХ.

2-Пентадейтероэтилгексан-1-ол (5). Т. кип. 185°C (760 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3450 (O–H), 2175, 2250 (C–D), 1465, 1375, 1045 (C–O).

Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.44 м (2H, CH_2OH), 1.24 м (6H, CH_2), 0.84 м (3H, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 67.78 (C^1), 14.60 (C^2), 30.07 (C^3), 29.07 (C^4), 23.03 (C^5), 22.58 м (C^7), 13.95 (C^6), 9.58 м (C^8). Масс-спектр, m/z : 135 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: C 71.09; (H+D) 17.00. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{D}_5\text{O}$. Вычислено, %: C 71.11; H 9.63; D 7.41.

1,1,2,2-Тетрадейтеро-3-дейтерометил-гептан-1-ол (6). Т. кип. 186°C (760 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3455 (O–H), 2175, 2250 (C–D), 1465, 1375, 1045 (C–O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.46 м (1H, CH), 1.24 м (6H, CH_2), 0.84 м (CH_3 , CH_2D). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 59.74 м (C^1), 41.60 (C^3), 30.07 (C^4), 29.07 (C^5), 23.03 (C^6), 22.99 м (C^2), 19.15 т (C^8 , $^1J_{\text{CD}} = 19.0$ Гц), 13.95 (C^7). Масс-спектр, m/z : 135 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: C 71.07; (H+D) 17.01. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{D}_5\text{O}$. Вычислено, %: C 71.11; H 9.63; D 7.41.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джемилев У.М., Вострикова О.С., Султанов Р.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 1. С. 213.
2. Dzhemilev U.M., Vostrikova O.S. // J. Organomet. Chem. 1985. Vol. 285. P. 43. doi 10.1016/0022-328X(85)87355-1
3. Sultanov R.M., Dzhemilev U.M., Samoilova E.V., Ismagilov R.R., Khalilov L.M., Popod'ko N.R. // J. Organomet. Chem. 2012. Vol. 715. P. 5. doi 10.1016/j.jorganchem.2012.05.023
4. Sultanov R.M., Ismagilov R.R., Popod'ko N.R., Tulyabaev A.R., Sabirov D.Sh., Dzhemilev U.M. // J. Organomet. Chem. 2013. Vol. 745. P. 120. doi 10.1016/j.jorganchem.2013.07.017
5. Fellmann J.D., Rupprecht G.A., Schrock R.R. // J. Am. Chem. Soc. 1979. Vol. 101. P. 5099. doi 10.1021/ja00511a067
6. Mclain S.J., Wood C.D., Schrock R.R. // J. Am. Chem. Soc. 1979. Vol. 101. P. 4558. doi 10.1021/ja00510a022
7. Mclain S.J., Sancho J., Schrock R.R. // J. Am. Chem. Soc. 1980. Vol. 101. P. 5610. doi 10.1021/ja00537a035
8. Smith S., Mclain S.J., Schrock R.R. // J. Organomet. Chem. 1980. Vol. 202. P. 269. doi 10.1016/S0022-328X(00)92675-5
9. Arteaga-Mueller R., Tsuguri H., Saito T., Yanagawa M., Oda S., Mashima K. // J. Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131. P. 5370. doi 10.1021/ja8100837
10. Andes C., Harkins S.B., Murtuza S., Oyler K., Sen A. // J. Am. Chem. Soc. 2001. Vol. 123. P. 7423. doi 10.1021/ja010762+
11. Zhi-Xiang Yu, Houk K.N. // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. N 42. P. 808. doi 10.1021/ja00016a052
12. Lewis D.P., Müller P.M., Whitby R.J., Jones R.V.H. // Tetrahedron Lett. 1991. N 32. P. 6797. doi 10.1016/S0040-4039(00)93606-2
13. Visser M.S., Hoveyda A.H. // Tetrahedron. 1995. Vol. 51. P. 4383. doi 10.1016/0040-4020(94)01127-L
14. Knight K.S., Waymouth R.M. // J. Am. Chem. Soc. 1991. Vol. 113. P. 6268. doi 10.1021/ja00068a019
15. Houri A.F., Didink M.T., Xu Z., Noran N.R., Hoveyda A.H. // J. Am. Chem. Soc. 1993. Vol. 115. N 6614. doi 10.1021/ja00016a052
16. Morken J.P., Didink M.T., Hoveyda A.H. // J. Am. Chem. Soc. 1993. Vol. 115. P. 6997. doi 10.1021/ja00068a77
17. Иоффе С.Т., Несмеянов А.М. Методы элементо-органической химии. Подгруппа магния, бериллия, кальция, стронция, бария. М.: АН СССР, 1963. С. 561.
18. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. P. 3865. doi 10.1103/PhysRevLett.77.3865
19. Giorgan M., Custodio R., Morgon N.H. // Chem. Phys. Lett. 1997. Vol. 279. P. 396. doi 10.1016/S0009-2614(97)01058-0
20. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 3. С. 804; Laikov D.N., Ustynyuk Y.A. // Russ. Chem. Bull. 2005. Vol. 54. P. 820. doi 10.1007/s11172-005-0329-x
21. Mayer I. Simple theorems, proofs, and derivations in quantum chemistry. New York: Kluwer Academic, 2006.

Two-Route Mechanism of TaCl₅-Catalyzed Reaction of 1-Alkenes with EtMgX

R. M. Sultanov^{a,*}, F. Sh. Khafizov^a, I. V. Ozden^a, N. V. Shutov^a,
D. Sh. Sabirov^b, and U. M. Dzhemilev^b

^a *Ufa State Petroleum Technical University, ul. Kosmonavtov 1, Ufa, 450062 Russia*
**e-mail: sultanov55@mail.ru*

^b *Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia*

Received October 25, 2018; revised October 25, 2018; accepted November 1, 2018

The reaction of 1-alkenes with C₂D₅MgBr in the presence of TaCl₅ was studied. Based on the distribution of the deuterium label in the alkyl chain of the regioisomeric organomagnesium compounds, a tentative mechanism of their formation as the key intermediates of 3-substituted tantalocyclopentanes was proposed. The energy profiles of the reactions of carbomagnesation and β-reductive magnesium ethylation of 1-alkenes were calculated using DFT method.

Keywords: 1-alkenes, carbomagnesation, β-reductive magnesium ethylation, tantalocyclopentanes, deuterated organomagnesium compounds, DFT calculations