

Л. А. ФЕДОРОВ, Э. И. ФЕДИН

**К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ СОЛЬВАТАЦИИ СИММЕТРИЧНЫХ  
РТУТНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ R<sub>2</sub>Hg  
(ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ Я.М.Р.)**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 8 XII 1969)

При изучении органических соединений тяжелых непереходных металлов (Hg, Tl, Pb, Sn и т. д.) методом я.м.р. показано, что изменения во фрагменте M—C—H под влиянием различных факторов удается интерпретировать как изменения s-характера орбитали металла на наиболее лабильной связи этого фрагмента — связи M—C (<sup>1-6</sup>). Найдено, что по характеру изменения констант спин-спинового взаимодействия J<sub>M-C-H</sub><sup>1</sup> (M\* = Hg<sup>199</sup>, Sn<sup>119</sup> и т. п. изотопы, имеющие ядерный спин I = 1/2), обнаруживаемых при исследовании соединений R<sub>n</sub>M методом я.м.р., можно судить об электронных смещениях в них в зависимости от R (<sup>3</sup>). В настоящей работе делается попытка использовать константы J<sub>Hg<sup>199</sup>-C-H</sub><sup>1</sup> для выяснения механизма сольватации соединений R<sub>2</sub>Hg, у которых α-углеродный атом обладает в первом приближении sp<sup>2</sup>-гибридизацией.

Ранее было найдено, что дибензилртуть заметно сольватируется молекулами растворителя (<sup>5</sup>). Аналогичное явление имеет место и в случае

Таблица 1

Изменение констант J<sub>Hg<sup>199</sup>-C-H</sub><sup>1</sup> в диваллиртути в зависимости от выбора растворителя

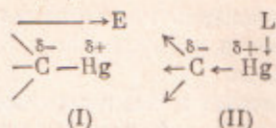
Растворитель	J <sub>Hg<sup>199</sup>-C-H</sub> <sup>1</sup> , гц	ΔJ = J <sub>L</sub> - J <sub>CCl<sub>4</sub></sub>
CCl <sub>4</sub>	137,9	0
ДХЭ	143,3	5,4
Диоксан	146,5	8,6
CH <sub>3</sub> CN	146,7	8,8
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	147,0	9,1
Пиридин	148,2	10,3
ДМФ	148,9	11,0
ДМСО	150,7	12,8

\* Получено на спектрометре Н-60 фирмы «Хитачи», точность ± 0,5 гц.

В (<sup>5</sup>) высказано предположение, что при сольватации дибензилртути происходит дополнительная поляризация связей R—Hg. Данные табл. 2 подтверждают это предположение для более широкого ряда молекул. Видно, что для каждого соединения R<sub>2</sub>Hg влияние более сольватирующего растворителя аналогично эффекту более электроотрицательного заместителя: в обоих случаях константа J<sub>Hg<sup>199</sup>-C-H</sub><sup>1</sup> возрастает. Это позволяет предпола-

\* Спектр я.м.р. диваллиртути во всех изученных растворителях имеет вид, характерный для спиновой системы АВСМ<sub>2</sub>X и отвечающий σ-связи C—Hg.

гать, что оба рассматриваемых фактора воздействуют на связи C—Hg сходным образом, вызывая их дополнительную поляризацию. Отмечено (5), что эта поляризация может осуществляться как под действием электрического поля диполя растворителя (I), так и вследствие образования координационных связей Hg—L (II):



Полученные данные позволяют высказать суждения об изменениях, которые могут иметь место при сольватации в центральном фрагменте соединений  $R_2Hg$ , а также о характере координационной связи Hg—L, образующейся при специфической сольватации. Будем полагать, что в молекулах  $R_2Hg$  вблизи металла его орбитали близки соответствующим орбиталам изолированного атома в «валентном состоянии»: два электрона Hg занимают *sp*-орбитали (угол между ними  $180^\circ$ ); две остающиеся *p*-орбитали свободны (*s*-характер металла на них равен нулю).

Образование координационных связей Hg—L при специфической сольватации молекул  $R_2Hg$  в принципе может сопровождаться изменениями гибридизации металла и отклонением угла между его валентными связями от  $180^\circ$ . Вследствие этого распределение *s*-электронной плотности металла в сольвате может существенно отличаться от распределения в несольватированной молекуле, приводя к снижению *s*-характера ртути на валентных связях Hg—C и возникновению конечного *s*-характера на координационных связях Hg—L.

Эксперимент не согласуется с этими предположениями: в сольватирующих средах происходит не уменьшение, а увеличение константы  $J_{Hg^{102}-C-H}$  и, следовательно, не снижение, а возрастание *s*-характера металла на его валентных связях Hg—C. Таким образом, данные я.м.р. не совместимы с возникновением конечного *s*-характера металла на координационных связях Hg—L и нарушением линейности фрагмента C—Hg—C. Остается констатировать, что координационные связи Hg—L имеют донорно-акцепторный характер и их реализация обусловлена основностью растворителя по Льюису (наличием неподеленной пары электронов подходящей симметрии) и кислотностью по Льюису растворенного соединения (наличием у атома металла незаполненных *br*-орбиталей).

Данные настоящего исследования и работы (2) свидетельствуют, что могут иметь место по крайней мере два основных механизма перераспределения электронной плотности при сольватации соединений  $R_2Hg$  — электростатический (неспецифическая сольватация) и донорно-акцепторный (специфическая сольватация). При электростатическом взаимодействии полярных связей C—Hg с диполями молекул растворителя (I) поляризация металл-углеродных связей усиливается. В результате некоторого смещения электронов от ртути в сторону радикала R плотность электро-

Таблица 2  
Влияние сольватирующей способности растворителя на изменение констант  $J_{Hg^{102}-C-H}$  (гц) в соединениях  $R_2Hg^*$

Соединение	$CCl_4$	$CHCl_3$	Диоксан	Пиридин
$(CH_3)_2Hg$	101,2			104,0
$(C_6H_5CH_2)_2Hg$	131,3	134,2	138,1	141,5
$(n-HCB_{10}H_{10}CCH_2)_2Hg$				142,6
$(CH_2=CH-CH_2)_2Hg$	137,9		146,5	148,2
$(CH_3OOCCH_2)_2Hg$	157,0	161,1	168,5	175,9
$[(CH_3)_3COCCH_2]_2Hg$	172,8	171,0		186,5
$(CH_3OCCCH_2)_2Hg$				187,2
$(CH_3OOCCH_2COCH_2)_2Hg$		185,4	188,2	193,7
$(ONCCH_2)_2Hg$		183,9	187,3	195,6

\* Получено на спектрометре R-12 фирмы «Перкин — Эльмер», точность  $\pm 0,5$  гц.

нов на связи Hg—C понижается. При донорно-акценторном взаимодействии, сопровождающемся образованием координационных связей Hg—L, вблизи атома ртути появляется мощный источник возмущения — электроны неподеленных пар соответствующих атомов растворителя. В результате электростатического отталкивания плотность электронов на связи Hg—C оказывается в сольватированной молекуле ниже, чем в свободной, хотя общая электронная плотность в окрестности Hg может при этом измениться непредвиденным образом.

Таким образом, оба возможных механизма сольватации  $R_2Hg$  предполагают один конечный результат: некоторый сдвиг валентных электронов связи C—Hg в сторону атома углерода. Следовательно, по мере увеличения сольватирующей способности среды атом ртути становится все более электроположительным. Если предположить, далее, что вблизи атома ртути при этом уменьшается главным образом плотность валентных  $p$ -электронов, менее прочно связанных с ядром металла (<sup>3</sup>), то неизбежен вывод, что  $s$ -характер ртути на связи Hg—C, а с ним и константа  $J_{Hg^{100}-C-H^1}$  должны при сольватации увеличиваться. Таким образом, оба предположенных механизма сольватации находятся в согласии с экспериментальными данными.

Рассмотрим некоторые следствия. При неспецифической сольватации молекул  $R_2Hg$  степень дополнительной поляризации связей C—Hg должна определенным образом зависеть от дипольного момента молекул растворителя (для диаллилртути, например, в ряду  $CCl_4 < ДХЭ < CH_3NO_2$ ), а также от электроотрицательности R. При специфической сольватации прочность координационных связей Hg—L может зависеть от большего числа факторов: 1) от основности растворителя (в частности, для диаллилртути в ряду диоксан < пиридин < ДМСО); 2) от числа, симметрии и энергии незаполненных орбиталей металла (в шестом периоде, например, у атома Hg две незаполненные  $p$ -орбитали, у Tl — одна, у Pb — ни одной); 3) от «упругости» электростатического отталкивания валентных электронов связей C—Hg под влиянием неподеленных пар растворителя; можно ожидать, что координационные связи Hg—L будут тем прочнее, чем легче валентным электронам связей C—Hg переместиться от источника возмущения ближе к атому углерода и далее делокализоваться по R.

Для удобства рассмотрения этого последнего фактора условимся сравнивать сольватирующую способность растворителей по отношению к  $R_2Hg$  с помощью величин  $\Delta J^*$ , определяемых следующим образом:

$$\Delta J^* = (J_{Hg^{100}-C-H^1}^L - J_{Hg^{100}-C-H^1}^{OT}) / J_{Hg^{100}-C-H^1}^{OT}$$

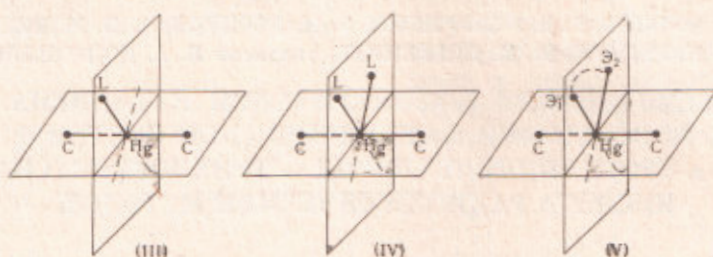
Здесь  $J_{Hg^{100}-C-H^1}^L$  измерена в рассматриваемом растворителе (им может быть любой растворитель, хотя мы будем обсуждать результаты, полученные в пиридине), а  $J_{Hg^{100}-C-H^1}^{OT}$  в растворителе, принятом за эталон (как правило, в  $CCl_4$ ).

R—Hg	Alk—CH <sub>2</sub> —Hg	$\overset{C}{\parallel}C-CH_2-Hg$	$\overset{O}{\parallel}C-CH_2-Hg$
$J_{Hg^{100}-C-H^1}^{OT}$ , гц	~ 100	132—138	157—173
$\Delta J^* \cdot 10^2$	~ 3	~ 7,5—8,0	~ 12,0

Из приведенных данных легко видеть, что величины относительного роста констант спин-спинового взаимодействия  $\Delta J^*$  изменяются симбатно самим константам  $J_{Hg^{100}-C-H^1}$ , причем наибольшие значения  $\Delta J^*$  и  $J_{Hg^{100}-C-H^1}$  наблюдаются для таких R, у которых двойная связь C=C или C=O находится в  $\beta$ -положении к лабильной металл-углеродной связи (обычно в таких системах предполагается наличие  $\sigma, \pi$ -сопряжения (<sup>7</sup>)). По-видимому, это объясняется большей способностью таких систем рассредоточивать отрицательный заряд в пределах радикала R, что в свою очередь определяется устойчивостью карбаниона  $R^\ominus$ .

В заключение попытаемся представить себе возможное строение сольватированных молекул  $R_2Hg$ . При неспецифической сольватации, очевид-

но, нельзя говорить об образовании каких-либо дискретных агрегатов. При специфической сольватации, при которой используются две незаполненные *6p*-орбитали атома ртути без существенных изменений его гибридизации, напротив, вполне могут образовываться сольваты определенного состава. Напрашивается предположение, что соединения  $R_2Hg$  образуют сольваты и с одной (III) и с двумя (IV) молекулами монодентатного или с од-



ной молекулой бидентатного (V) комплексообразователя ( $\Theta_1 = \Theta_2$  или  $\Theta_1 \neq \Theta_2$ ,  $\Theta = N, O, P$  и т. д.). Поскольку на образующихся координационных связях  $Hg-L$  *s*-характер  $Hg$  в заметной степени, по-видимому, не возникает, то можно, далее, предположить, что в сольвате эти связи располагаются в той же плоскости, что и незаполненные *p*-орбитали в исходном соединении, т. е. в плоскости, перпендикулярной направлению  $C-Hg-C$ .

Высказанные предположения согласуются с экспериментальными данными. Так, известно много комплексов состава  $R_2Hg \cdot L$  (*L* — бидентатный лиганд) (<sup>8-11</sup>) и  $R_2Hg \cdot 2L$  (*L* — монодентатный лиганд) (<sup>9</sup>), причем комплексы  $R_2Hg \cdot L$  с монодентатным лигандом являются скорее исключением, чем правилом (<sup>9, 12</sup>). С предполагаемым строением этих сольватов согласуется также структура в твердой фазе цианида ртути (<sup>13</sup>), а также молекулы  $(C_6H_5)_2PbCl_2$  (<sup>14</sup>), изоструктурной комплексам  $R_2Hg \cdot 2L$ .

Можно предположить, что специфическая сольватация молекул  $R_2Hg$  есть совокупность равновесий (1) и (2)



причем в избытке растворителя, который сопутствует их исследованию методом я.м.р., процесс (2) по-видимому преобладает. По всей вероятности, для определенных *R* и растворителей с наибольшей способностью к специфической сольватации равновесие (2) почти полностью сдвинуто вправо, и в результате сольват удается выделить в виде комплекса  $R_2Hg \cdot 2L$ .

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
23 X 1969

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. R. Holmes, H. D. Kaesz, J. Am. Chem. Soc., 83, 3903 (1961). <sup>2</sup> J. V. Hutton, W. G. Schneider, W. Siebrand, J. Chem. Phys., 39, 1330 (1963). <sup>3</sup> Л. А. Федоров, Э. И. Федин и др., ЖСХ, 10, 247 (1969). <sup>4</sup> G. Singh, J. Organomet. Chem., 5, 577 (1969). <sup>5</sup> И. П. Белецкая, Э. И. Федин и др., ДАН, 174, 354 (1967). <sup>6</sup> В. С. Петросян, Б. П. Беспалов, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2147. <sup>7</sup> А. Н. Несмеянов, Уч. зап. Московск. ун-в., в. 132, 5 (1950). <sup>8</sup> R. D. Chambers, G. E. Coates et al., J. Chem. Soc., 1962, 4367. <sup>9</sup> H. P. Powell, J. J. Ladowski, J. Chem. Soc., A, 1966, 1282. <sup>10</sup> В. И. Брегадзе, О. Ю. Охлобыстин, ДАН, 177, 347 (1967). <sup>11</sup> Л. И. Захаркин, Л. С. Подвисодкая, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 681; ЖОХ, 39, 929 (1969). <sup>12</sup> А. Л. Фридман, Т. Н. Ившина и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2839. <sup>13</sup> R. C. Seccombe, C. H. L. Kennard, J. Organomet. Chem., 18, 243 (1969). <sup>14</sup> M. Mutti, V. Busetti, A. Del Pra, Inorg. chim. acta, 1, 419 (1967).