

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Н. С. КОЧЕТКОВА,
Л. А. ФЕДОРОВ, Р. Б. МАТЕРИКОВА

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ОБМЕН ЛИГАНДОВ У ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РТУТИ

Межмолекулярные обмены связанных с металлом радикалов в ртутно-органических соединениях представляют собой предмет многочисленных исследований. Особенно следует подчеркнуть систематическое изучение этого вопроса О. А. Реутовым с сотрудниками. Ими широко исследована, например, кинетика и стереохимия процессов одно-⁽¹⁻³⁾, двух-⁽⁴⁾, трех-⁽⁵⁾ и четырехалкильного^(1, 6) обмена, а также обмена в R_2Hg ^(1, 7) и $RHgX$ ^(1, 8) в присутствии металлической ртути.

Однако скорости этих процессов таковы, что при исследовании соответствующих систем методом п.м.р. (т. е. в шкале я.м.р. времени) обмены по связям $C-Hg$ при однократной съемке спектра не наблюдаются. Среди множества соединений типов R_2Hg и $RHgCl$, изученных этим методом к настоящему времени, есть лишь одно исключение — ртутноорганические производные β -дикетон⁽⁹⁾. Это явление вполне согласуется с наблюдением О. А. Реутова с сотрудниками⁽¹⁾, которые отметили, что α -меркурированные оксосоединения наиболее легко обменивают радикалы. Для соединений типа $RHgI$ и в меньшей степени $RHgBr$ известно^(10, 11) уширение ртутных спутников (р.с.) вследствие обмена по связи $Hg-Hal$ ⁽¹²⁻¹⁴⁾. Нами изучены спектры п.м.р. Sr_2Hg , $SrHgCl$ и их смесей в ряде растворителей при различных температурах ($-70 + 34^\circ C$) на приборах с рабочей частотой 60 Мгц. Полученные данные приведены в табл. 1. Спектры п.м.р. свидетельствуют о резком отличии этих соединений от обычных R_2Hg и $RHgCl$.

При комнатной температуре в спектре Sr_2Hg ширина основного сигнала протонов наименьшая в растворе в C_6H_6 , несколько возрастает в Cl -содержащих растворителях и простых эфирах (1,5—2,5 гц) и достигает 3 гц и более в сильно сольватирующих растворителях — C_5H_5N , $HCON(CH_3)_2$ (ДМФ), $(CH_3)_2SO$ (ДМСО) и т. п. Во всех использованных растворителях, за исключением C_6H_6 , ширина р.с. более 4 гц, а в пиридине, ДМФ, ДМСО и т. п. р.с. не наблюдаются. Понижение температуры приводит к сужению основного сигнала Sr_2Hg во всех растворителях, в C_6H_6 , например, — до ширины сигнала эталона, причем при $t \leq 20^\circ$ в ДМФ уже удается наблюдать р.с. Однако в пределах использованных температур сужение р.с. до ширины основного сигнала в сольватирующих средах не достигается. Добавление мелкоизмельченной ртути в раствор Sr_2Hg в CCl_4 при 20° приводит к резкому уширению основного сигнала и р.с. С понижением температуры до 0° все сигналы заметно сужаются.

В спектре $SrHgCl$ при комнатной температуре во всех растворителях наблюдается лишь сильно уширенный основной сигнал Sr -протонов, р.с. отсутствуют. С понижением температуры до -30° основной сигнал сужается до 1,5—3 гц, причем при $t \leq 0^\circ$ удается наблюдать уширенные р.с., которые сужаются с дальнейшим понижением температуры, хотя в исследованных пределах остаются шире основного сигнала. В спектре смесей Sr_2Hg и $SrHgCl$ (1 : 2) в ТГФ и $CD_2C_2D_2$ при -30° наблюдаются два узких синглета, отвечающих протонам двух типов Sr -групп. Каждый синглет сопровождается соответствующей парой р.с., позволяющих сделать

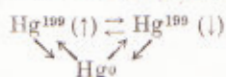
Таблица 1

Растворитель	t°, C	Основной сигнал C ₆ H ₅ -протонов		Спутники, обусловленные расщеплением Hg ¹⁹⁹ -C ₆ H ₅	
		$\delta(C_6H_5)$, м.д. от TMC	ширина сигнала, гц	$J_{Hg^{199}-C-H^1}$, гц	ширина сигнала, гц
(C ₆ H ₅) ₂ Hg					
C ₆ D ₆	+34	5,88	1,1	68,5	1,7
	CCl ₄	5,99	1,5	66,0	5,3
CDCl ₃ CH ₃ CN ТГФ	+20		1,5	66,0	5,3
	0		1,5	65,7	5,3
	+34	6,08	1,9	66,0	4,3
	+34	5,96	3,3	66,4	10,1
	+34	5,92	2,6	66,7	9,5
	+10	5,92		67,6	8,1
	0	5,92		69,2	—
	-10	5,92		69,6	—
	-20	5,92	2,1	70,2	7,4
	-30	5,92	1,5	70,6	7,4
Ацетон Диоксан Диметоксиэтан CH ₃ NO ₂ Пиридин ДМФ	-40	5,92	1,5	71,1	7,0
	-70	5,92		72,0	—
	-100	5,92		72,0	—
	+34	5,95		68,9	—
	+34	6,00		69,0	—
	+34	6,00	1,7	69,2	4,5
	+34	5,96			
	+34	5,99			
	+34	6,04			
	0	6,04	6,9		
Пиперидин Гексаметилтриамидо- фосфат (C ₆ H ₅) ₃ N ДМСО CS ₂ Жидкий SO ₂	-20	6,04	5,3	70,1	14
	-40	6,04	3,8	71,3	11
	-50	6,04	3,5	73,2	8,7
	+34	8,03	8,7		
	+34	5,95	7,2		
	+34	5,91			
	+34	6,01			
	+34	5,94			
	-10	6,15	1,1		
	-30	6,15	1,0		
C ₆ H ₅ HgCl	-50	6,15	1,8		
	-70	6,15	8,5		
	+34	5,71	9,3		
	-30	6,26	2,3	111,9	5,9
	-30	6,13	2,9	117,8	8,2
	+20	6,13	10,7		
	+10	6,12	7,6		
	-10	6,11	3,8	114,3	20
	-30	6,12	3,0	117,8	14,6
	-40	6,10	3,0	118,1	12,9
ТГФ	+10	6,11	3,1	112,8	13,3
	0	6,11	2,4	115,2	6,5
	-10	6,11	2,4	117,3	4,4
	-20	6,11	1,5	119,1	3,7
	-30	6,11	1,5	119,0	2,2

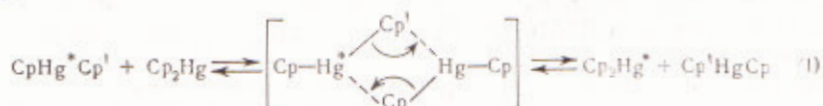
четкое отнесение основных сигналов (в ТГФ протоны SrHgCl находятся в более слабом, а в толуоле — d_8 — в более сильном поле). При постепенном повышении температуры все сигналы сначала уширяются, затем основные сигналы сближаются, а р.с. исчезают. При 30° наблюдается один интенсивный уширенный симметричный сигнал без признака р.с.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в растворах Sr₂Hg и SrHgCl, в отличие от других R₂Hg и RHgCl, происходят процессы непрерывной перестройки связей Sr—Hg и Hg—Cl. В частности, речь идет о следующих процессах.

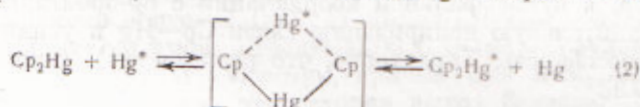
В растворе Cp_2Hg происходит интенсивный межмолекулярный обмен циклопентадиенилами. Поскольку после каждого акта реакции молекулы по химическому строению не отличаются от исходных, процесс химически вырожден. Однако в ходе обмена происходит непрерывная смена изотопа ртути, связанного с каждой Cp -группой,



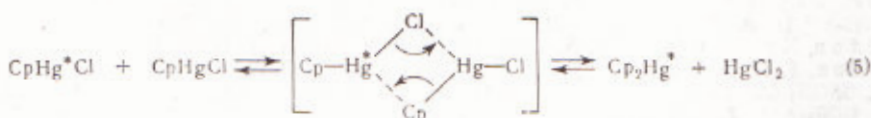
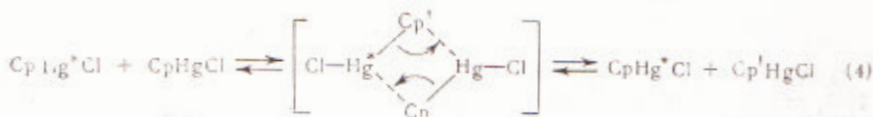
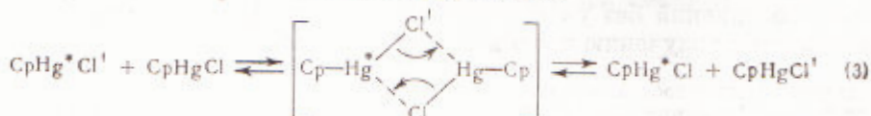
и, следовательно, быстрое изменение экранирования ее протонов. В результате уширяется основной сигнал Cp -протонов и р. с., причем их ширина определяет время жизни связи $\text{Cp}-\text{Hg}$ между последовательными актами обмена. С понижением температуры скорость обмена снижается, что приводит к сужению сигналов. Известно, что Cp_2Hg в растворе не распадается на ионы (¹⁵, ¹⁶). Это позволяет не рассматривать диссоциативные механизмы обмена. Из ассоциативных наиболее приемлемым представляется бимолекулярное столкновение с обменом двух Cp -групп



Этот обмен не останавливается полностью даже при -30° , о чем свидетельствует некоторое уширение р. с. Измерения спектра в присутствии металлической Hg свидетельствуют о том, что помимо процесса (1) в растворе может происходить еще одна обменная реакция, способствующая ускорению общего обмена изотопов Hg в окрестности Cp -группы:



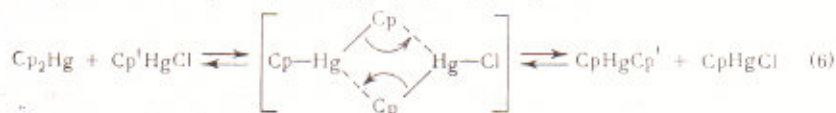
У несимметричных $\text{Cp}-\text{Hg}$ -соединений число возможных обменных реакций возрастает. В молекуле $\text{Cp}-\text{Hg}-\text{Cl}$ лабильны обе указанные связи. В результате возможно одновременное прохождение нескольких реакций, часть которых химически вырождена:



Процесс (3), по-видимому, происходит, однако из-за химического и изотопного вырождения не может вызвать уширения сигналов. Температурно-зависимое уширение основного сигнала, а также уширение и даже исчезновение р. с. можно объяснить двумя последними реакциями. В пользу быстроты протекания реакции (5) свидетельствует тот экспериментальный факт, что из неэквивалентной смеси Cp_2Hg и HgCl_2

не удается выделить перекристаллизацией ни одного компонента системы⁽¹⁷⁾.

Температурная зависимость спектров смеси Cr_2Hg и CrHgCl в интервале $-30 \div +30^\circ$ недвусмысленно свидетельствует о быстром протекании в растворе помимо реакций (1), (3)–(5) трехалкильного обмена:



Экранирование протонов у индивидуальных молекул Cr_2Hg и CrHgCl различно, однако при реакции (6) Cr-группы непрерывно изменяют свое электронное и изотопное окружение. В результате в границах указанного интервала температур последовательно наблюдается переход от «быстрого» обмена лигандов, т. е. единственного пика Cr-протонов системы, к «медленному» обмену, т. е. к двум сигналам, сопровождаемым соответствующими р.с. для обоих типов протонов — Cr—Hg—Cr и Cr—HgCl. Реакция, аналогичная (6), наблюдалась при исследовании смеси $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgBr}$ методом п.м.р.⁽¹⁸⁾ в более жестких условиях.

Изучение спектров п.м.р. в различных растворителях при разных температурах свидетельствует о существенном влиянии растворителя на интенсивность обмена Cr-группами. Из табл. 1 видно, что скорость реакции (1) возрастает в ряду



По-видимому, растворители, способные к специфической сольватации соединения, т. е. к нуклеофильной координации с *6p*-орбиталями Hg, вызывают дополнительную поляризацию связи Cr—Hg и усиливают ее реакционную способность. Характерно, что реакция (1) ускоряется даже в SnCl_4 и CCl_4 .

В заключение необходимо подчеркнуть, что выводы о наличии и возможных механизмах многочисленных реакций обмена, в которых участвуют циклопентадиенилртутные соединения, мало зависят от выбора исходной гипотезы о структуре фрагмента Cr—Hg. Этот тезис обратной силы не имеет, т. е. попытки исследовать строение циклопентадиенилртутных соединений без учета межмолекулярного обмена лигандами могут привести к получению противоречивых данных.

Институт элементорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
1 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 О. А. Реутов, В сборн. Усп. неорганической и элементорганической химии, М., 1963, стр. 7.
- 2 О. А. Реутов, Т. А. Смолина, В. А. Калявин, ДАН, 139, 389 (1961).
- 3 О. А. Реутов, П. Кноль, У Ян-цей, ДАН, 120, 1052 (1958).
- 4 О. А. Реутов, И. П. Белецкая, Р. Е. Мардалейшвили, ДАН, 116, 617 (1957).
- 5 О. А. Реутов, Т. П. Карпов и др., ДАН, 134, 360 (1960).
- 6 О. А. Реутов, Ху Хун-вэй, Т. А. Смолина, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 559.
- 7 О. А. Реутов, Г. М. Остапчук, ДАН, 117, 826 (1957).
- 8 О. А. Реутов, Г. М. Остапчук, ЖОХ, 29, 1614 (1959).
- 9 K. Flatau, H. Musso, Angew. Chem. Int. Ed., 9, 379 (1970).
- 10 J. V. Natton, W. G. Schneider, W. Siebrand, J. Chem. Phys., 39, 1330 (1963).
- 11 M. D. Rausch, J. R. van Wazer, Inorg. Chem., 3, 761 (1964).
- 12 N. S. Ham, E. A. Jeffery et al., Chem. Commun., № 6, 254 (1967).
- 13 R. B. Simpson, J. Chem. Phys., 46, 4775 (1967).
- 14 L. L. Murrell, T. L. Brown, J. Organomet. Chem., 13, 304 (1968).
- 15 M. Mastragostino, S. Valcher, Ricerca Sci., 36, 1144 (1966).
- 16 Л. Д. Гаврилова, Кандидатская диссертация, М., 1968.
- 17 Р. Б. Материкова, Кандидатская диссертация, М., 1970.
- 18 Л. А. Федоров, И. П. Белецкая и др., Теоретич. и эксп. хим., 3, 550 (1967).