

УДК 541.67+547.258.14+547.258.19

ХИМИЯ

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Д. П. КРАВЦОВ, Б. А. КВАСОВ,
Э. И. ФЕДИН, Т. С. ХАЗАНОВА

**СИНТЕЗ И СПЕКТРЫ Я.М.Р. F¹⁹ НЕКОТОРЫХ ФТОРАРИЛЬНЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ ОЛОВА И СВИНЦА**

В связи с изучением электронного эффекта металлоорганических группировок, отделенных от ароматического кольца гетероатомом (1) или непосредственно связанных с ароматическим кольцом (2), представляло интерес сравнить электронный эффект и сольватационную чувствительность электронного эффекта для сходных заместителей, содержащих ртуть, олово и свинец. Как и ранее, в качестве метода исследования нами был избран ядерный магнитный резонанс на ядрах фтора. Мэром и Анжелели (3, 4) были исследованы этим методом некоторые фторсодержащие оловоорганические соединения и определен характер электронных эффектов для триалкилстаннильных группировок. Следует отметить, что оловоорганические соединения изучались только в растворах в CCl₄. До последнего времени отсутствовали исследования электронного эффекта свинцовоорганических заместителей с помощью я.м.р. на ядрах фтора. Только в момент подготовки данной работы к печати появилось сообщение (5), посвященное изучению электронного эффекта группировок, содержащих элементы IVB группы, в том числе олово и свинец, методом я.м.р. F¹⁹.

Для решения указанной выше задачи нами был синтезирован ряд фторарильных производных олова и свинца, содержащих фтор в *m*- или *n*-положении к группировкам (C₆H₅)₂M и (C₆H₅)₂MCH₂. Для полученных соединений были определены химические сдвиги фтора по отношению к фторбензолу и 3,5-диметилфторбензолу в хлороформе и пиридине (табл. 1). Хлороформ был выбран как инертный растворитель в отношении возможной координации с атомом металла (2), пиридин — как сильно сольватирующий растворитель.

Рассмотрение данных табл. 1 показывает, что для всех исследованных соединений химический сдвиг фтора практически не меняется при переходе от хлороформа к пиридину. Это свидетельствует о том, что атом металла в указанных соединениях не способен к координации с молекулами растворителя. В этом отношении фторарильные соединения оло-

Таблица 1

Химические сдвиги фтора по отношению к фторбензолу (м. д.)

Соединение	Растворитель		Соединение	Растворитель	
	хлороформ	пиридин		хлороформ	пиридин
(C ₆ H ₅) ₂ SnC ₆ H ₄ F-3	-0,7	-1,0	(C ₆ H ₅) ₂ PbCH ₂ C ₆ H ₄ F-3	0,7	0,6
(C ₆ H ₅) ₂ SnC ₆ H ₄ F-4	-1,5	-1,6	(C ₆ H ₅) ₂ PbCH ₂ C ₆ H ₄ F-4	6,2	6,2
(C ₆ H ₅) ₂ PbC ₆ H ₄ F-3	-1,0	-1,2	(C ₆ H ₅) ₂ Sn(C ₆ H ₄ F-4) ₂	-1,8	-1,8
(C ₆ H ₅) ₂ PbC ₆ H ₄ F-4	-0,7	-0,7	(C ₆ H ₅) ₂ Pb(C ₆ H ₄ F-4) ₂	-1,0	-0,9
(C ₆ H ₅) ₂ SnCH ₂ C ₆ H ₄ F-3	0,6	0,7	(C ₆ H ₅) ₂ SnC ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ -2,6-F-4	-1,5*	-1,7*
(C ₆ H ₅) ₂ SnCH ₂ C ₆ H ₄ F-4	6,7	6,6	(C ₆ H ₅) ₂ PbC ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ -2,6-F-4	-0,6*	-0,7*

* По отношению к 3,5-диметилфторбензолу.

ва и свинца представляют собой резкую противоположность соответствующим ртутным аналогам. Действительно, ранее было найдено ⁽²⁾, что химический сдвиг фтора в бис-*n*-фторфенилртути возрастает на 2 м.д. при переходе от хлороформа к пиридину. Если выбрать за меру сольватационной чувствительности электронного эффекта данного заместителя изменение химического сдвига фтора в замещенном фторбензоле при переходе от инертного растворителя к сольватирующему, то следует сделать вывод, что сольватационная чувствительность электронного эффекта изученных в данной работе олово- и свинцовоорганических группировок практически равна нулю.

Наблюдаемое различие между ртутьсодержащими заместителями, с одной стороны, и группировками, содержащими олово и свинец, с другой, вызвано, по-видимому, следующими причинами. Рассмотрение молекулярных моделей показывает, что четыре углеводородных радикала при атоме металла в случае олова и свинца могут создавать значительные пространственные препятствия подходу молекул растворителя к атомам металла. В случае ртутьорганических соединений в результате наличия только двух углеводородных радикалов при атоме ртути сольватационные взаимодействия не являются пространственно затрудненными. Далее, для олово- и свинцовоорганических соединений координация атома металла в растворителем должна сопровождаться переходами от sp^3 - к sp^2d -гибридизации, который связан с вовлечением в гибридную d -орбитали, отличающейся по энергии от каждой из уже участвующих в гибридации орбиталей. В противоположность этому сольватация атома ртути сопровождается переходом от sp - к sp^2 -гибридизации, при котором дополнительно вовлекается орбиталь с энергией, равной энергии одной из уже гибридованных орбиталей. Вследствие этого гибридная требует большей затраты энергии в первом случае, чем во втором, и может осуществляться только при достаточно высокой энергии сольватации, для чего необходимо наличие у атома металла заместителей с ярко выраженным электроноакцепторным характером. Полученные результаты согласуются с меньшим изменением констант спин-спинового взаимодействия металл — протон для тетраметилолова и тетраметилсвинца при переходе от инертных растворителей к сольватирующим, чем для диметилртути ⁽⁶⁾.

Как следует из полученных результатов, введение металлоорганических группировок типа $(C_6H_5)_3M$ в ароматическое кольцо приводит к дезэкранированию фтора в *m*- и *n*-положениях. В случае олова дезэкранирующее влияние проявляется сильнее в *n*-положении, в случае свинца — в *m*-положении. В общем, по своему электронному эффекту свинцовоорганические группировки ближе к арилртутным ⁽²⁾, чем оловоорганические. Заместители типа $(C_6H_5)_3M$ являются слабо электроноакцепторными по индуктивному механизму, о чем свидетельствуют величины полярных констант, вычисленных по уравнениям Тафта ^(7, 8):

Заместитель	$(C_6H_5)_2Sn$	$(C_6H_5)_2Pb$	$(C_6H_5)_2SnCH_3$	$(C_6H_5)_2PbCH_3$
σ_p	0,18	0,22	0,00	-0,21
σ_{R^o}	0,03	-0,01	0,00	-0,19

Учитывая, что триалкилоловянные группировки обладают слабым электронодонорным эффектом ⁽³⁾, электроноакцепторный эффект изученных нами заместителей можно объяснить влиянием фенильных радикалов при атоме металла. Следует отметить, что он несколько больше для свинца по сравнению с оловом. Вследствие незначительной разницы в электроотрицательностях указанных металлов ⁽⁹⁾ этот результат может быть обусловлен большим *p*-характером гибридной орбитали углерода на связи C—Pb, чем на связи C—Sn ⁽¹⁰⁾. Данные для *m*-фторбензильных соединений также свидетельствуют о слабом электроноакцепторном эффекте заместителей $(C_6H_5)_3M$ по индуктивному механизму. На основании

малых величин σ_R^0 для указанных группировок можно сделать вывод о позначительном электрооакцепторном эффекте $d_{\pi} - p_{\pi}$ -сопряжения в случае олова и об его практическом отсутствии в случае свинца, что согласуется с литературными данными (11). Меньшая разница химических сдвигов фтора в *m*- и *p*-положениях для триалкилоловянных группировок (3) указывает на некоторый рост эффекта сопряжения при замене алкильных групп при атоме металла на арильные.

Сопоставление величин σ_R^0 для заместителей $(C_6H_5)_3MCH_2$ и метильных групп (7, 8) позволяет сделать вывод, что связи C—Sn и C—Pb более способны к σ, π -сопряжению с ароматическим кольцом (12), чем связи C—H. Это может быть связано с большим

Таблица 2

Данные анализа для фторарильных производных олова и свинца

Соединение	Т. пл. (разл.), °C	Найдено, %		Вычислено, %	
		C	H	C	H
$(C_6H_5)_3SnC_6H_4F-3$	193	64,46	4,36	64,76	4,27
$(C_6H_5)_3PbC_6H_4F-3$	193	53,62	3,38	54,03	3,56
$(C_6H_5)_3PbC_6H_4F-4$	172	54,15	3,62	54,03	3,56
$(C_6H_5)_3SnCH_2C_6H_4F-3$	90	65,34	4,68	65,38	4,57
$(C_6H_5)_3SnCH_2C_6H_4F-4$	88	65,35	4,71	65,38	4,57
$(C_6H_5)_3PbCH_2C_6H_4F-3$	90—91	55,29	3,70	54,83	3,84
$(C_6H_5)_3PbCH_2C_6H_4F-4$	91—92	55,68	3,99	54,83	3,84
$(C_6H_5)_3Sn(C_2H_5F-4)_2$	126—127	62,51	3,71	62,51	3,90
$(C_6H_5)_3Pb(C_2H_5F-4)_2$	123—124	52,23	3,28	52,25	3,26
$(C_6H_5)_3SnC_6H_4(CH_3)_2-2,6-F-4$	109—110	66,14	4,78	66,10	4,87
$(C_6H_5)_3PbC_6H_4(CH_3)_2-2,6-F-4$	130	55,53	4,18	55,61	4,09

В заключение необходимо отметить, что данные для 2,6-диметил-4-фторфенильных производных свидетельствуют об отсутствии влияния *o*-метильных заместителей на электронный эффект группировок $(C_6H_5)_3M$, которые в этом отношении оказываются сходными с аксиально симметричными заместителями (14).

Спектры я.м.р. фтора снимались на спектрометре «Хитачи — Перкин — Элмер» R-20 на частоте 56,4 Мгц при температуре 34°. Концентрация исследованных растворов не превышала 0,2 М. Определение химических сдвигов фтора по отношению к фторбензолу с использованием метода замещения описано ранее (1). Ошибка в определении химического сдвига не превышала $\pm 0,1$ м.д. Исследованные в данной работе соединения были получены действием соответствующих реактивов Гриньяра на бромиды и хлориды трифенилолова, трифенилсвинца, дифенилолова и дифенилсвинца. Температура плавления и данные анализа для указанных соединений приведены в табл. 2. Синтез *n*-фторфенил-трифенилолова описан ранее (15). Типичные примеры получения фторарильных производных олова и свинца приведены ниже.

n-Фторбензил-трифенилолово. К реактиву Гриньяра, полученному из 1,88 г *n*-фторбензилхлорида (16) и 0,49 г магния в 12 мл абсолютного эфира, добавлен при перемешивании раствор 4,0 г бромид трифенилолова (17) в 20 мл эфира. После кипячения в течение 2 час. реакционная смесь разложена 200 мл 1% CH_3COOH и выделившийся осадок отфильтрован. Вес 1,0 г, т.пл. 229—230°. Лит. данные для гексафенилдиэтанана: т.пл. 237° (18). В фильтрате эфирный слой отделен от водного, высушен над Na_2SO_4 и упарен. Остаток светлого-желтого масла быстро закристаллизуется. Выход 2,35 г (55%). Кристаллизация из смеси спирт — эфир дает бесцветные кристаллы.

(2,6 - диметил - 4 - фторфенил) - трифенилсвинец. К раствору реактива Гриньяра, полученному из 1,01 г 2,6-диметил-4-фторбромбензола (14) и 0,37 г 1,2-дибромэтана (в качестве сопроводителя) и 0,17 г магния в 6 мл абсолютного эфира, добавлена суспензия 1,2 г хлорида трифенилсвинца (19) в 30 мл эфира. При этом хлорид трифенилсвинца рас-

гворяется. После кипячения в течение 5 час. с обратным холодильником реакционная смесь разложена водным раствором NH_4Cl , органический слой отделен, высушен над Na_2SO_4 и упарен. Получено 1,4 г (99%) бесцветных кристаллов, которые перекристаллизованы из спирта.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Несмеянов, Д. Н. Кравцов и др., ДАН, **183**, 1098 (1968). ² Д. Н. Кравцов, Б. А. Квасов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 536. ³ J. C. Maire, J. M. Angelelli, Bull. soc. chim. France, **1969**, 1311. ⁴ J. M. Angelelli, J. C. Maire, Bull. soc. chim. France, **1969**, 1858. ⁵ A. J. Smith, W. Adcock, W. Kitching, J. Am. Chem. Soc., **92**, 6140 (1970). ⁶ В. С. Петросян, А. С. Воякин, О. А. Реутов, Журн. орг. хим., **6**, 889 (1970). ⁷ R. W. Taft, E. Price et al., J. Am. Chem. Soc., **85**, 709 (1963). ⁸ R. W. Taft, E. Price et al., J. Am. Chem. Soc., **85**, 3146 (1963). ⁹ R. S. Drago, J. Inorg. and Nucl. Chem., **15**, 237 (1960). ¹⁰ R. S. Drago, N. A. Matwioff, J. Orgmet. Chem., **3**, 62 (1965). ¹¹ J. M. Angelelli, R. T. C. Brownlee et al., J. Am. Chem. Soc., **91**, 4500 (1969). ¹² А. Н. Несмеянов, Уч. зап. Московск. ун-в., **132**, 5 (1950). ¹³ J. Mink, Yu. A. Pentin, J. Orgmet. Chem., **23**, 293 (1970). ¹⁴ M. J. S. Dewar, Y. Takeuchi, J. Am. Chem. Soc., **89**, 390 (1967). ¹⁵ В. А. Засосов, К. А. Кочешков, Сб. статей по общей химии, **1**, Изд. АН СССР, 1953, стр. 278. ¹⁶ J. W. Baker, H. B. Hopkins, J. Chem. Soc., **1949**, 1089. ¹⁷ E. Krause, K. Weinberg, Ber., **62**, 2235 (1929). ¹⁸ A. F. Reid, P. C. Wailes, Austr. J. Chem., **19**, 309 (1966). ¹⁹ E. Lieber, C. N. R. Rao, F. M. Keane, J. Inorg. and Nucl. Chem., **25**, 63 (1963).