

А. К. МАЛЬЦЕВ, Р. Г. МИКАЭЛЯН, О. М. НЕФЕДОВ

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ  
АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ В ИНЕРТНЫХ  
МАТРИЦАХ, КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМА  
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ \***

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 30 III 1971)

Изучение строения и реакционной способности промежуточных нестабильных частиц, образующихся в химических реакциях, является одной из основных задач современной химии. Это в полной мере относится и к реакциям с предполагаемым участием карбенов и подобных им нестабильных молекул<sup>(2)</sup>. Однако прямое наблюдение карбенов затрудняется высокой реакционной способностью и малым временем жизни большинства из них. Кроме того, к изучению синглетных карбенов (карбеноидов) неприменимы в силу их диамагнитности методы радиоспектроскопии. Непосредственное исследование нестабильных частиц с помощью и.-к. спектроскопии, а также других инструментальных методов становится возможным (или существенно упрощается) при стабилизации изучаемых частиц. Одним из возможных путей стабилизации является метод матричной изоляции<sup>(3)</sup>, который заключается в разбавлении исследуемых частиц большим избытком инертного газа (соотношение 100 : 1 или более) и замораживании таких смесей в твердые матрицы, что позволяет получать спектры индивидуальных молекул в условиях отсутствия межмолекулярных взаимодействий. При помощи этого метода уже изучено большое число стабильных молекул, а также монорадикалов<sup>(4)</sup>. В последние годы появилось несколько публикаций о применении метода матричной изоляции и для изучения и.-к. и у.-ф. спектров ряда карбенов<sup>(5-7)</sup>. Это дало возможность, в частности, определить их спектральные, структурные и термодинамические параметры. Однако генерирование карбенов при этом осуществлялось непосредственно в низкотемпературной матрице, т. е. в условиях, далеких от условий реальных химических реакций с их участием. Предпринятая же Штойделем<sup>(8)</sup> попытка стабилизировать дихлоркарбен из газовой фазы успеха не имела.

Нами была поставлена задача использовать уникальные возможности метода матричной изоляции для изучения механизма газофазных химических реакций, прежде всего с предполагаемым участием карбенов. С этой целью была изготовлена установка с оптическим криостатом для исследований при температуре жидкого гелия<sup>(9)</sup>. На рис. 1 приведены схемы нижней части криостата с трубкой напуска Ag и присоединяемых к нему пирексовых реакторов двух типов. Образование матрицы (инертный газ + + исследуемое вещество или реакционная смесь) происходит на охлаждаемой до  $\sim 10^\circ\text{K}$  мишени из оптического кристалла KBr. Регистрация и.-к. спектров матриц осуществлялась при помощи спектрометра UR-20 (точность измерения  $\pm 2\text{ см}^{-1}$ ), причем включение источника света не приводило к повышению температуры матрицы свыше  $15^\circ\text{K}$ .

В качестве объекта исследования выбрано термическое разложение трихлорметильных производных ртути —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCCl}_3$  (I),  $\text{Hg}(\text{CCl}_3)_2$  (II)

\* Предварительное сообщение см. (1).

и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCCl}_3$  (III), которые, как известно (<sup>10</sup>), в жидкой фазе могут быть источниками  $\text{CCl}_2$ . Предварительными опытами нами было показано, что пиролиз I—III в газовой фазе приводит к продуктам, строение которых согласуется с вероятным участием дихлоркарбена. Так, из I в токе He при  $250^\circ$  наряду с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$  (IV) образуется с выходом 50%  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  — возможный димер  $\text{CCl}_2$ , а из II и III при  $350^\circ$  — 50—55%  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ , 30—35%  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  (вероятный димер  $\text{CCl}_3$ ) и  $\text{HgCl}_2$ . При совместном пиролизе I, II или III с избытком циклопентадиена в тех же условиях получен  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  (выходы 60—50%), образование которого также хорошо объясняется участием  $\text{CCl}_2$  (<sup>11</sup>).

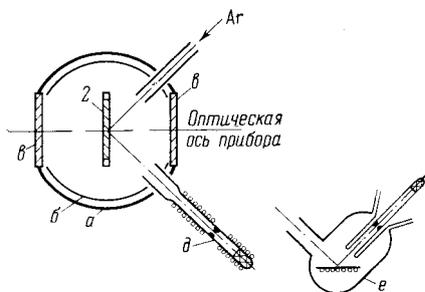


Рис. 1. Схематический разрез нижней части криостата: *a* — вакуумный кожух; *b* — радиационный экран; *e* — внешнее окна из KBr; *z* — охлаждаемая до  $10^\circ\text{K}$  мишень из KBr; *d*, *e* — реакторы

В опытах по матричной изоляции продуктов пиролиза I—III исследуемый образец, помещенный в испаритель реактора, испарялся при  $\sim 60^\circ$  в количестве  $4\text{--}5\text{ мг}$  со скоростью  $3\text{--}4 \cdot 10^{-3}$  ммол/час и далее пиролизировался при  $200\text{--}600^\circ$ , попадая в пиролизатор или на нагретый экран из  $\text{CaF}_2$  (рис. 1). Продукты пиролиза и одновременно подаваемый со скоростью  $3\text{--}4$  ммол/час аргон конденсировались совместно на пластинке из KBr, образуя твердую матрицу. При том же разбавлении были получены матрицы с I—IV, а также  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  и  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ . Их и.-к. спектры в области  $700\text{--}950\text{ см}^{-1}$  приведены на рис. 2—4.

Сравнение снятых при  $10^\circ\text{K}$  спектров исходных соединений I—III со спектрами продуктов их пиролиза указывает на появление в последних

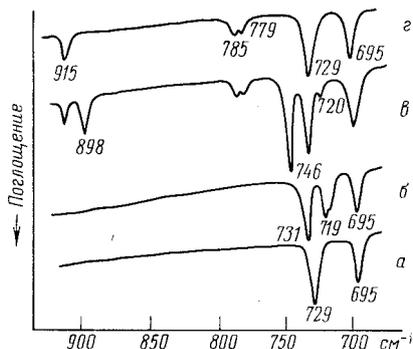


Рис. 2. Спектры поглощения матриц при  $10^\circ\text{K}$  и мол. отношении Ag к исходному  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgX}$  1000 : 1. *a* —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$ ; *б* —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCCl}_3$ ; *в* — продукты пиролиза  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCCl}_3$  при  $350^\circ$ ; *г* — матрица (*в*) после нагревания до  $40^\circ\text{K}$

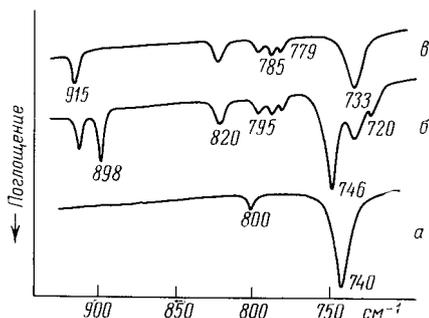
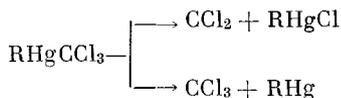


Рис. 3. Спектры поглощения матриц при  $10^\circ\text{K}$  и мол. отношении Ag к исходному  $(\text{CCl}_3)_2\text{Hg}$  1000 : 1. *a* —  $(\text{CCl}_3)_2\text{Hg}$ ; *б* — продукты пиролиза  $(\text{CCl}_3)_2\text{Hg}$  при  $450^\circ$ ; *в* — матрица (*б*) после нагревания до  $40^\circ\text{K}$

новых полос, общих для всех трех образцов: сильных при  $746, 898\text{ см}^{-1}$  и средних при  $915, 785$  и  $779\text{ см}^{-1}$ . Нагревание до  $35\text{--}40^\circ\text{K}$  приводит к постепенному уменьшению интенсивностей и затем полному исчезновению полос  $746$  и  $898\text{ см}^{-1}$ . Полосы  $746$  и  $898\text{ см}^{-1}$  и аналогичные описанные выше изменения их интенсивностей при нагревании матрицы от  $10$  до  $40^\circ\text{K}$  наблюдались нами также при проведении реакции  $\text{CCl}_4$  с атомарным литием в матрице Ag, которая, согласно (<sup>7, 12</sup>), приводит к образованию  $\text{CCl}_2$  и  $\text{CCl}_3$ . Близкие значения волновых чисел для этих нестабильных молекул, генерированных в инертных матрицах другими путями,

приведены в работах (<sup>6</sup>, <sup>7</sup>, <sup>12</sup>) — соответственно 744—748 и 895—898 см<sup>-1</sup>. Следовательно, полосы 746 и 898 см<sup>-1</sup>, наблюдаемые в спектрах продуктов пиролиза I—III, принадлежат дихлоркарбену (746) и трихлорметильному радикалу (898), относясь по данным (<sup>6</sup>, <sup>7</sup>, <sup>12</sup>) к антисимметричному валентному колебанию  $\nu_3$  этих частиц. Присутствующая в тех же спектрах при 10° К слабая полоса 720 см<sup>-1</sup>, которая исчезает при 40° К, также может быть приписана молекуле CCl<sub>2</sub>, согласно (<sup>6</sup>, <sup>7</sup>) колебанию  $\nu_1$ . Интенсивные полосы при 915 и 779 см<sup>-1</sup> содержатся в полученном нами спектре C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> в матрице Ar и по данным (<sup>13</sup>) относятся соответственно к колебаниям  $\nu_9$  и  $\nu_{11}$  этой молекулы. Поглощение при 785 см<sup>-1</sup> принадлежит молекуле C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, что подтверждается сравнением со спектром эталонного образца в матрице Ar (по (<sup>13</sup>) колебанию  $\nu_{10}$  \*).

Таким образом, можно считать доказанным образование дихлоркарбена, наряду с радикалами CCl<sub>3</sub>, при газофазном пиролизе трихлорметильных соединений ртути. Рассмотрение термодинамических параметров частиц и тепловых эффектов возможных вторичных реакций CCl<sub>2</sub> и CCl<sub>3</sub> в газовой фазе (2CCl<sub>2</sub> → CCl<sub>3</sub> + CCl; CCl<sub>3</sub> → CCl<sub>2</sub> + Cl) показывает, что эти реакции в условиях эксперимента не должны играть существенной роли (ср. (<sup>15</sup>)). Следовательно, образование обеих идентифицированных частиц следует признать параллельным и в основном независимым



Этот вывод подтверждается также существенным различием (в 1,5—3 раза) в соотношении интенсивностей полос  $\nu_3$  для CCl<sub>2</sub> и CCl<sub>3</sub>, образующихся в одних и тех же условиях, но из разных RHgCCl<sub>3</sub>. При этом во всех случаях увеличение температуры пиролиза приводило к повышению относительного выхода CCl<sub>3</sub> (соотношение интенсивностей  $\nu_3\text{CCl}_2/\nu_3\text{CCl}_3$  в интервале температуры пиролиза 200—600° изменялось от 4 до 1,1).

Согласно работе (<sup>16</sup>), образованию дихлоркарбена из соединений типа RHgCCl<sub>2</sub>NaI должна способствовать внутримолекулярная координация одного из галоидов с атомами Hg (<sup>17</sup>). Очевидно, при повышенных температурах в газовой фазе такая координация ослабляется, приводя к большей подвижности тригалометильной группы и более легкому ее отрыву. Естественно, что склонность к внутримолекулярной координации, как и прочность связей в RHgCCl<sub>3</sub>, существенно зависит от природы заместителя R. Это проявляется не только в различном соотношении CCl<sub>2</sub> и CCl<sub>3</sub>, образующихся в идентичных условиях из разных RHgCCl<sub>3</sub>, но и в различной легкости пиролиза этих соединений вообще. Так, I пиролизировался полностью при всех исследованных температурах (200—500°), а конверсия II в этом интервале температур изменялась последовательно от 0 до ~100%. Сравнение спектров продуктов пиролиза II и III (рис. 3 и 4) указывает на содержание в пиролизатах, образующихся из II, значительных количеств III (интенсивная полоса при 733 см<sup>-1</sup>), вследствие элиминиро-

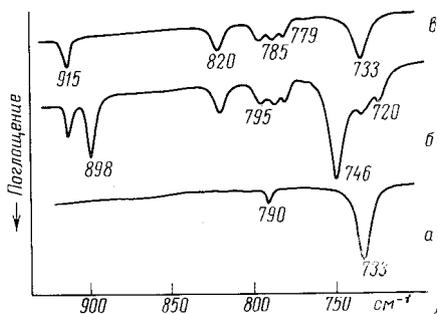


Рис. 4. Спектры поглощения матриц при 10° К и мол. отношении Ar к исходному CCl<sub>3</sub>HgCl 1000 : 1. а — CCl<sub>3</sub>HgCl; б — продукты пиролиза CCl<sub>3</sub>HgCl при 5000°; в — матрица (б) после нагревания до 40° К

\* Полосы 695 и 729 см<sup>-1</sup> продуктов пиролиза I следует отнести к колебаниям C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-группы IV, что согласуется со спектром эталонного образца; в спектре исходной I для C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-группы наблюдаются полосы 695 и 731 см<sup>-1</sup> (см. рис. 1 и (<sup>14</sup>)).

вания II лишь одной молекулы  $\text{CCl}_2$ . Последующий распад III происходит с большим трудом и при более высоких температурах — даже при  $550^\circ$  конверсия оказывается значительно ниже 100%.

Выполненная работа, представляющая собой первый успешный пример стабилизации карбена из газовой фазы, показывает возможность применения метода матричной изоляции и разработанной нами аппаратуры и методики эксперимента для прямого спектроскопического исследования промежуточных нестабильных частиц газофазных реакций, включая такие лабильные, как карбены. Эта информация, как и одновременное исследование спектров образующихся стабильных продуктов, позволяет не только судить о механизме изучаемых реакций, но и выбирать оптимальные условия их проведения. Трихлорметилные, как, очевидно, и другие галометилные соединения ртути представляют собой удобные и эффективные источники карбенов в газовой фазе.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
12 III 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. К. Мальцев, Р. Г. Микаэлян, О. М. Нефедов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 199. <sup>2</sup> В. Кирмсе, Химия карбенов, М., 1966; О. М. Nefedow, M. N. Manakov, Angew. Chem., 78, 1039 (1966). <sup>3</sup> G. C. Pimentel et al., J. Chem. Phys., 22, 1943 (1954); 25, 224 (1956). <sup>4</sup> В. Mile, Angew. Chem., 80, 519 (1968). <sup>5</sup> D. E. Milligan et al., J. Chem. Phys., 41, 1199 (1964); 47, 1626 (1967); 48, 2265 (1968); L. Andrews, T. G. Carver, *ibid.*, 49, 896 (1968). <sup>6</sup> D. E. Milligan, M. E. Jacox, J. Chem. Phys., 47, 703 (1967); M. E. Jacox, D. E. Milligan, J. Chem. Phys., 53, 2688 (1970). <sup>7</sup> L. Andrews, J. Chem. Phys., 48, 972, 979 (1968). <sup>8</sup> R. Steudel, Tetrahedron Letters, 1967, 4699. <sup>9</sup> А. К. Мальцев, Р. Г. Микаэлян, О. М. Нефедов, Приб. и техн. эксп., № 1, 249 (1971). <sup>10</sup> D. Seyferth et al., J. Am. Chem. Soc., 87, 4259 (1965); 89, 4953 (1967); T. J. Logan, J. Org. Chem., 28, 1129 (1963). <sup>11</sup> A. P. ter Borg, A. F. Bickel, Rec. trav. chim., Pays — Bas, 80, 1217 (1961); О. М. Нефедов, А. А. Ивашенко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 446. <sup>12</sup> E. E. Rogers et al., J. Chem. Phys., 52, 2198 (1970). <sup>13</sup> Л. М. Сverdlov, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов, Колебательные спектры многоатомных молекул, «Наука», 1970, стр. 392, 356. <sup>14</sup> А. К. Мальцев, Р. Г. Микаэлян, О. М. Нефедов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 117. <sup>15</sup> L. D. Wescott, P. S. Skell, J. Am. Chem. Soc., 87, 1721 (1965); А. Е. Шилов, Р. Д. Сабирова, ЖФХ, 34, 860 (1960). <sup>16</sup> D. Seyferth, J. Y.-P. Mui, R. Damrauer, J. Am. Chem. Soc., 90, 6182 (1968). <sup>17</sup> Т. А. Бабушкина, Е. В. Брюхова и др., ЖСХ, 9, 207 (1968).