

Л. А. ФЕДОРОВ, З. А. СТУМБРЕВИЧЮТЕ, Б. Л. ДЯТКИН,
Б. И. МАРТЫНОВ, С. Р. СТЕРЛИН

О ГЕМИНАЛЬНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АТОМОВ ФТОРА
И РТУТИ В БИС-ПЕРФТОРАЛКИЛРТУТНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ
(ПО ДАННЫМ Я.М.Р)

(Представлено академиком И. Л. Кнунянцем 5 I 1972)

При рассмотрении свойств металлоорганических соединений, содержащих при α -атоме углерода заместитель, имеющий неподеленную электронную пару $\ddot{X}-\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\underset{\underset{|}{\text{M}}}{\text{C}}}$ (X — атом галогена, кислородсодержащая группа и т. п.), часто в той или иной форме обсуждается гипотеза о взаимодействии неподеленных электронных пар заместителя с незаполненными валентными орбиталями металла (1).

В настоящей работе в связи с изучением спектров ядерного магнитного резонанса бис-перфторалкильных соединений ртути сделана попытка объяснить геминальным взаимодействием атомов фтора и ртути наблюдаемые изменения констант спин-спинового взаимодействия $\text{Hg}^{199}-\text{F}^{19}$ и $\text{Hg}^{199}-\text{H}^1$ в зависимости от характера заместителей при α -атоме углерода и от природы растворителя.

Изучены спектры я.м.р. F^{19} и H^1 следующих веществ: бис-перфторэтилртути $(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{Hg}$ (I), бис-1,2,2,2-тетрафтор-1-хлорэтилртути $(\text{CF}_3\text{CFCl})_2\text{Hg}$ (II) бис-перфторизопропилртути $((\text{CF}_3)_2\text{CF})_2\text{Hg}$ (III), бис-1,2,2,2-тетрафторэтилртути $(\text{CF}_3\text{CFH})_2\text{Hg}$ (IV), бис- α -гидроперфторизопропилртути $(\text{CF}_3)_2\text{CH})_2\text{Hg}$ (V), бис-2,2,2-трифторэтилртути $(\text{CF}_3\text{CH}_2)_2\text{Hg}$ (VI). В качестве растворителей были использованы четыреххлористый углерод, хлористый метилен, диметоксиэтан (ДМЭ) и пиридин. Полученные результаты приведены в табл. 1. Известно, что вели-

Таблица 1

Величины констант спин-спинового взаимодействия (гц) в соединениях $(\text{R}_f)_2\text{Hg}$ в различных растворителях

№ соеди- ния	R_f	$J_{\text{Hg}^{199}-\text{C}-\text{H}^1}$				$J_{\text{Hg}^{199}-\text{C}-\text{F}^{19}}$				$J_{\text{Hg}^{199}-\text{C}-\text{C}-\text{F}^{19}}$			
		CCl_4	CH_2Cl_2	ДМЭ	пири- дин	CCl_4	CH_2Cl_2	ДМЭ	пири- дин	CCl_4	CH_2Cl_2	ДМЭ	пири- дин
I	CF_3CF_2					793	787	745	684	61,4	60,8	78,1	88,6
II	CF_3CFCl					689	680	585	533	80,7	81,4	102,8	112,4
III	$(\text{CF}_3)_2\text{CF}$					535	507	387	338	115,2	116,4	135,6	132,5
IV	CF_3CFH	54,8 *	66,4	93,6	99,2	511	510	494	443	144,7	145,8	172,4	188,7
V	$(\text{CF}_3)_2\text{CH}$	161,9	170,4		200,4			496	450	174,5	178,2	199,2	206,0
VI	CF_3CH_2	125,4 **	130,7	142,1	145,4					219,5 **	229,2	251,4	261,5

* Точность ± 2 гц (накопление).

** По данным (?) $J_{\text{Hg}^{199}-\text{C}-\text{H}^1} = 130$ гц, $J_{\text{Hg}^{199}-\text{C}-\text{C}-\text{F}^{19}} = 224$ гц.

чины констант геминального взаимодействия $J_{M^*-C-H^1}$ ($M^* = \text{Hg}^{199}, \text{Sn}^{119}, \text{Pb}^{207}$ и т. д.) и их изменения в зависимости от различных факторов могут служить источником информации о характере распределения валентных s -электронов вокруг атома металла (²⁻⁵). Показано, в частности, что в соединениях $(\text{RR}'\text{CH})_2\text{Hg}$, не имеющих при α -атоме углерода заместителей с неподеленной парой электронов, величины $J_{\text{Hg}^{199}-C-H^1}$ в CCl_4 лежат в интервале 90—200 гц и изменяются симбатно кислотности соответствующих углеводородов $\text{RR}'\text{CH}_2$ (⁶). Из соединений, представленных в табл. 1, к этому типу относятся вещества V и VI, для которых величины $J_{\text{Hg}^{199}-C-H^1}$ в CCl_4 составляют соответственно 125,4 и 161,9 гц, т. е. падают в указанных выше пределах. Если сопоставить зависимость константы $J_{\text{Hg}^{199}-C-H^1}$ от pK_a соответствующего углеводорода с полученными нами данными, то величина pK_a для $(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2$ должна быть ~ 22 , а для $\text{CF}_3\text{CH}_3 \sim 35$. Действительно, pK_a $(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2$, определенная полярографическим методом, составляет 22 (⁷). Таким образом, атомы фтора, находящиеся при β -углеродном атоме относительно атома металла, не вносят в свойства металлоорганических соединений каких-либо неожиданностей.

Аномалия, однако, появляется в результате введения атома фтора к α -углеродному атому. Константа $J_{\text{Hg}^{199}-C-H^1}$ соединения IV в CCl_4 имеет величину всего 54,8 гц, т. е. лежит вне интервала 90—200 гц. Этот факт позволяет предполагать, что валентное состояние металла, определяющее величину $J_{\text{Hg}^{199}-C-H^1}$, существенно меняется при введении атома фтора к α -углеродному атому.

В CCl_4 константы геминального взаимодействия ядер F^{19} и Hg^{199} ($J_{\text{Hg}^{199}-C-F^{19}}$) лежат для всех исследованных соединений в интервале 500—800 гц, а соответствующие константы вицинального взаимодействия F^{19} и Hg^{199} ($J_{\text{Hg}^{199}-C-C-F^{19}}$) — в интервале 60—220 гц. Легко видеть, что величины $J_{\text{Hg}^{199}-C-C-F^{19}}$ уменьшаются в следующем ряду:



Однако константы $J_{\text{Hg}^{199}-C-F^{19}}$ в том же ряду возрастают. Таким образом, константы геминального и вицинального взаимодействия $\text{Hg}^{199} - \text{F}^{19}$ изменяются в зависимости от характера заместителей антибатно друг другу. Эта закономерность вряд ли может быть объяснена индукционным влиянием заместителей, поскольку трудно ожидать, чтобы увеличение электроотрицательности радикала вызывало противоположное изменение геминальной и вицинальной констант. Можно, однако, предположить, что величины $J_{\text{Hg}^{199}-C-C-F^{19}}$ изменяются «нормально», а в изменениях константы $J_{\text{Hg}^{199}-C-F^{19}}$ в зависимости от заместителя проявляется некая «аномалия», обусловленная наличием неподеленной электронной пары у атома фтора, связанного с α -углеродным атомом.

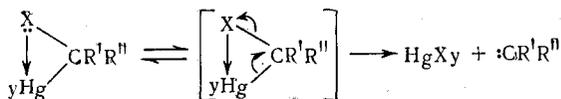
Рассмотрение данных табл. 1 показывает, что константа $J_{\text{Hg}^{199}-C-H^1}$ увеличивается по абсолютной величине при переходе от CCl_4 к пиридину для всех исследованных соединений (для веществ V и VI это увеличение составляет 20—25%, а для IV — 80%). Константа $J_{\text{Hg}^{199}-C-C-F^{19}}$ также увеличивается по абсолютной величине для всех изученных соединений (на 15—45%). Для констант $J_{\text{Hg}^{199}-C-F^{19}}$, напротив, наблюдается существенное уменьшение ее абсолютной величины от 10 до 35% первоначальной.

Таким образом, при изменении сольватирующей способности растворителя константы $J_{\text{Hg}^{199}-C-H^1}$ и $J_{\text{Hg}^{199}-C-C-F^{19}}$ ведут себя аналогичным образом, тогда как в поведении константы $J_{\text{Hg}^{199}-C-F^{19}}$ наблюдаются противоположные изменения. Можно предположить, что эта особенность также связана с наличием неподеленной пары электронов у атома фтора при α -атоме углерода.

Нельзя исключить «слабое» взаимодействие, обусловленное некоторым перекрыванием неподеленной пары электронов атома фтора и незаполненной орбитали атома металла. Естественно, что такое перекрывание возможно лишь для атомов, находящихся в непосредственной близости друг от друга, т. е. для атомов галоида и металла, связанных с одним углеродом. Для такого перекрывания, по-видимому, необходимо также, чтобы вакантные орбитали ртути обладали частичным *s*-характером: только при этом условии возможно непрерывное взаимодействие этой орбитали с *p*-электронами неподеленных пар галоида, несмотря на свободное вращение вокруг связи С — Hg. По всей вероятности, энергетический выигрыш от такого перекрывания покрывает затраты, связанные с «отвлечением» *s*-характера металла со связи углерод — металл на незаполненные орбитали металла.

Об уменьшении доли *s*-характера ртути на связи С — Hg свидетельствует резкое уменьшение константы $J_{\text{Hg}^{199}\text{-C-H}^1}$ по сравнению с ожидаемой при введении атома фтора к α -атому углерода. По-видимому, чем выше степень перекрывания неподеленных пар α -атомов фтора с вакантными орбиталями ртути, тем меньше *s*-характер металла на связи С — Hg и тем меньше величины констант $J_{\text{Hg}^{199}\text{-C-H}^1}$ и $J_{\text{Hg}^{199}\text{-C-C-F}^{19}}$, зависящих в основном от «валентного» вклада, т. е. от передачи взаимодействия ядерных спинов по цепи валентных связей. В свою очередь, величина константы $J_{\text{Hg}^{199}\text{-C-F}^{19}}$ определяется не только «валентным», но в значительной степени и «пространственным» вкладом, связанным с возможностью частичной передачи спин-спинового взаимодействия непосредственно через пространство, минуя цепь валентных связей. Наблюдаемая зависимость этой константы от характера растворителя позволяет в какой-то степени оценить размер «пространственного» вклада. По мере возрастания сольватирующей способности растворителя, как уже отмечалось, константа взаимодействия $J_{\text{Hg}^{199}\text{-C-F}^{19}}$ снижается на 10 — 35% (60 — 180 г). Можно предположить, что именно конкуренция между неподеленными электронными парами фтора и молекул сольватирующего растворителя за взаимодействие с незаполненными орбиталями атома ртути приводит к уменьшению «пространственного» вклада в $J_{\text{Hg}^{199}\text{-C-F}^{19}}$. Одновременно возрастает *s*-характер металла на связи С — Hg, что сопровождается увеличением констант $J_{\text{Hg}^{199}\text{-C-H}^1}$ и $J_{\text{Hg}^{199}\text{-C-C-F}^{19}}$, зависящих в основном от «валентного» вклада. Для того чтобы уменьшение «пространственного» вклада приводило к уменьшению константы $J_{\text{Hg}^{199}\text{-C-H}^1}$, несмотря на рост «валентного» вклада, доля его должна составлять, вероятно, 20 — 50% величины этой константы.

В заключение следует отметить, что представления о «слабом» взаимодействии геминальных атомов галоида и металла могут объяснить известную способность металлоорганических соединений к образованию карбенов, генерации карбанионов и др. По-видимому, реализация «слабого» взаимодействия в основном состоянии этих молекул является серьезной предпосылкой кратковременного образования «сильной», истинной координационной связи в переходном состоянии, которая, в свою очередь, либо разрушается, либо преобразуется в нормальную валентную связь М — Х с одновременным элиминированием карбена



Точно так же генерация перфторкарбанионов из перфторалкильных соединений ртути в условиях нуклеофильного катализа действием фторид-аниона затрудняется при наличии атомов фтора в α -положении к атому ртути (8).

Спектры я.м.р. H¹ и F¹⁹ получены на спектрометре «Hitachi Perkin — Elmer R-20» (рабочая частота 60 и 56, 46 Мгц соответственно). Использо-

ваны 20% растворы. Константы $J_{\text{Hg}^{199}\text{-C-H}^1}$ и $J_{\text{Hg}^{199}\text{-C-C-F}^{19}}$ измерены с точностью не менее $\pm 0,5$ гц, а константа $J_{\text{Hg}^{199}\text{-C-F}^{19}}$ — с точностью ± 5 гц (I и II) и ± 10 гц (III, IV).

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
3 I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. К. Прокофьев, В. И. Брегадзе, О. Ю. Охлобыстин, Усп. хим., **39**, 412 (1970). ² J. R. Holmes, H. D. Kaesz, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3903 (1961). ³ J. V. Hatton, W. G. Schneider, W. Siebrand, J. Chem. Phys., **39**, 1330 (1963). ⁴ G. D. Shier, R. S. Drago, J. Organometal. Chem., **5**, 330 (1966). ⁵ N. A. Matviyoff, R. S. Drago, Inorg. Chem., **3**, 337 (1964). ⁶ Л. А. Федоров, Э. И. Федин и др., ЖСХ, **10**, 247 (1969). ⁷ К. Р. Butin, A. N. Kashin et al., J. Organomet. Chem., **25**, 11 (1970). ⁸ B. L. Dyatkin, S. R. Sterlin et al., Tetrahedron Letters, № 4, 345 (1971). ⁹ C. G. Krespan, J. Org. Chem., **25**, 105 (1960).