

УДК 542.957.1+546.814

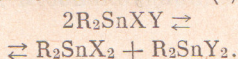
ХИМИЯ

И. П. ГОЛЬДШТЕЙН, Е. Н. ГУРЬЯНОВА, Л. С. МЕЛЬНИЧЕНКО,
Н. Н. ЗЕМЛЯНСКИЙ, Т. И. ПЕРЕПЕЛКОВА, Ю. К. МАКСЮТИН,
академик К. А. КОЧЕШКОВ

К ВОПРОСУ ОБ ИНДИВИДУАЛЬНОСТИ СОЕДИНЕНИЙ КЛАССА (Alk) PhSnX₂

Металлоорганические соединения с различными радикалами у атома металла часто уже в обычных условиях представляют собой равновесную смесь продуктов, образующихся в результате обмена радикалами между отдельными молекулами. В частности, такого рода диспропорционирование обнаружено у соединений ртути ⁽¹⁾, алюминия ⁽²⁾ и свинца ⁽³⁾.

Что касается оловоорганических соединений, то для них характерны равновесия типа ^(4, 5):



Известны и реакции перераспределения радикалов в соединениях типа R₂R'SnX и RR'SnX₂ при температурах 150–200° ^(6–8). В связи с этим вопрос об индивидуальности соединений класса (Alk)PhSnX₂ является весьма актуальным. С целью выяснения этого вопроса соединения указанного класса были исследованы нами методами п.м.р., я.к.р. Cl³⁵ и тонкослойной хроматографии.

На рис. 1 приведены спектры п.м.р. метильных протонов двухлористого диметил- и метилфенилолова, а также треххлористого метилолова в хлористом метиле. Как видно, общая картина спектра двухлористого метилфенилолова типична для индивидуальных оловоорганических соединений и существенно отличается от спектра смеси двухлористого диметил- и метилфенилолова (рис. 1, 4).

Величины констант спин-спиновой взаимодействия и величины химических сдвигов двухлористого диметил- и метилфенилолова различаются

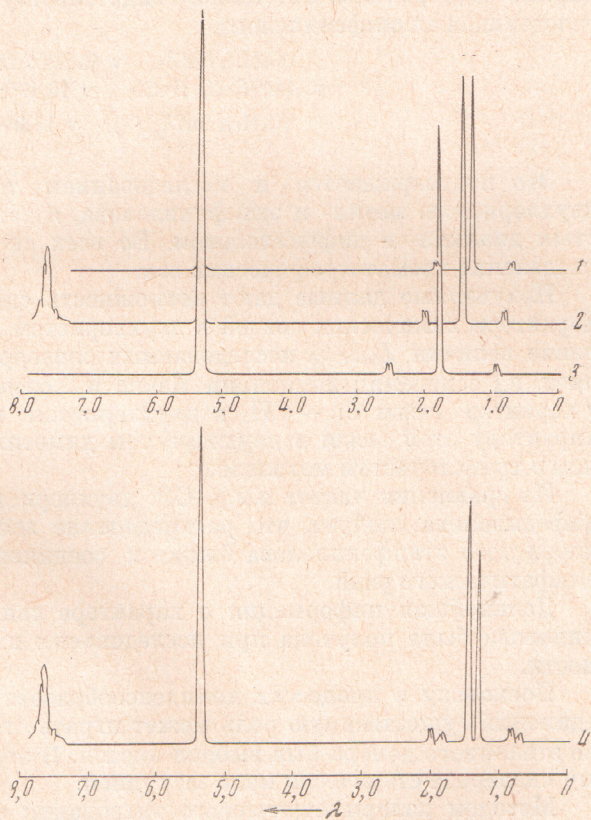


Рис. 1. Спектры п.м.р.: 1 — двухлористого диметилолова; 2 — двухлористого метилфенилолова; 3 — треххлористого метилолова, 4 — смеси двухлористого диметил- и метилфенилолова

между собой (табл. 1). Значения $J_{\text{Sn}-\text{C}-\text{H}}$ для двуххлористого метилфенилолова лежат выше, чем соответствующие параметры двуххлористого диметилолова. Это свидетельствует о том, что двуххлористое метилфенилолово не представляет собой эквимолекулярную смесь двуххлористого диметил- и дифенилолова. Об отсутствии обмена радикалами говорит также практическое постоянство спектральных параметров п.м.р. в интервале температур $-50 \div -28^\circ$.

Т а б л и ц а 1

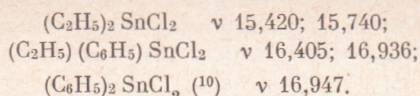
Спектральные параметры п. м. р. исследованных оловоорганических соединений *

Соединение	δ , м. д.	$J_{\text{Sn}^{119}-\text{C}-\text{H}}$	$J_{\text{Sn}^{117}-\text{C}-\text{H}}$
$(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$	-0,6	69,7	66,8
$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SnCl}_2$	-1,35	72,1	68,8
CH_3SnCl_3	—	100,0	—

* Сдвиги даны относительно тетраметилкремния. Знак минус соответствует сдвигу в слабые поля относительно эталона.

Дальнейшие подтверждения индивидуальности соединений алкилароматического ряда получены на основании исследования спектров я.к.р. Cl^{35} этих веществ. Отсутствие расщепления частот двуххлористого этилфенилолова при 77°K на соответствующие частоты, характерные для двуххлористого

диэтил- и дифенилолова, также свидетельствует об индивидуальности диталогенидов алкилфенилолова.



Это подтверждается и исследованием тонкослойных хроматограмм двуххлористого метил- и этилфенилолова, а также их смесей с двуххлористым диалкил- и дифенилоловом. Во всех системах наблюдается четкое разделение хроматографических зон.

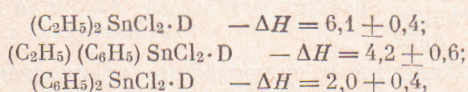
Полученные данные дают возможность сделать некоторые выводы о характере химических связей в двуххлористом алкилфенилолове. Сопоставление величин $J_{\text{Sn}-\text{C}-\text{H}}$ исследованных оловоорганических хлоридов позволяет, на основании концепции Каеца и Холмеса (⁹), говорить о том, что s-характер связи $\text{Sn}-\text{CH}_3$ в двуххлористом метилфенилолове близок к характеру этой связи в двуххлористом диметилолове и значительно ниже, чем в треххлористом метилолове.

Из сравнения частот я.к.р. Cl^{35} двуххлористого диэтил-, этилфенил- и дифенилолова следует, что распределение электронной плотности у двуххлористого этилфенилолова ближе к соединениям ароматического, а не алифатического ряда.

Дальнейшая информация о характере связей в дихлоридах алкилфенилолова была получена при исследовании их координационной способности.

Поскольку в процессах комплексообразования оловоорганических соединений существенную роль может играть стерический фактор, в качестве эталонного донора был выбран ацетон. В этом соединении подход к атому кислорода стерически мало затруднен.

Методом калориметрического титрования определены теплоты образования комплексов двуххлористого диэтил-, этилфенил- и дифенилолова с ацетоном в октане (ккал/моль).



где D — ацетон.

Сопоставление величин $-\Delta H$ показывает, что прочность донорно-акцепторных связей комплексов ароматических и алкилароматических соеди-

нений олова с ацетоном ниже, чем у соответствующих производных алифатического ряда. Понижение координационной способности оловоорганических хлоридов при последовательном замещении алифатических радикалов на ароматические обусловлено, по-видимому, сопряжением *d*-орбиталей олова с π -электронами фенильных колец.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
23 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Г. Макарова, А. Н. Несмеянов, Методы элементоорганической химии, Ртуть, «Наука», 1965, стр. 228. ² T. Mole, J. R. Surfees, Austral. J. Chem., 17, 310 (1964). ³ К. А. Кочешков, Н. Н. Землянский и др., Методы элементоорганической химии. Германий, олово, свинец, «Наука», 1968, стр. 579. ⁴ И. П. Гольдштейн, Н. Н. Землянский и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2201. ⁵ W. P. Neumann, Angew. Chem., 76, 849 (1964). ⁶ S. D. Rosenberg, A. J. Gibbons, J. Am. Chem. Soc., 79, 2138 (1957). ⁷ D. Seyferth, J. Am. Chem. Soc., 79, 2133 (1957). ⁸ H. G. Kuivila, R. Sommer, D. S. Green, J. Org. Chem., 33, 1119 (1968). ⁹ J. R. Holmes, H. D. Kaesz, J. Am. Chem. Soc., 83, 3903 (1961). ¹⁰ E. Swiger, J. Graybeal, J. Am. Chem. Soc., 87, 1464 (1965).