

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

АКЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ ХЛОРИДОВ

Большой интерес, проявляемый в последние годы к изучению комплексообразования оловоорганических соединений, обусловлен главным образом тем, что координационное взаимодействие оказывает существенное влияние на реакционную способность соединений олова. В этой связи весьма важно иметь сведения об относительной акцепторной способности оловоорганических соединений различного состава и строения. Количественное сопоставление координационной способности ряда соединений возможно лишь на основе данных по энтальпиям образования соответствующих комплексов⁽¹⁾. Такие данные для комплексов оловоорганических соединений в литературе весьма ограничены⁽²⁾.

В настоящей работе исследовались акцепторные свойства оловоорганических хлоридов алифатического R_nSnCl_{4-n} ($n=1-3$, $R=CH_3$, C_2H_5 , C_6H_5), ароматического $(C_6H_5)_nSnCl_{4-n}$ ($n=1, 2$) и алкилароматического $R(C_6H_5)_nSnCl_2$ ($R=CH_3$, C_2H_5 , C_6H_5) рядов. Методом калориметрического титрования⁽³⁾ в октане при $25^\circ C$ определены состав, энтальпии образования ($-\Delta H$, ккал/моль) и константы устойчивости (k , л·моль⁻¹) комплексов указанных соединений олова с ацетоном. Выбор ацетона в качестве эталонного электронодонора обусловлен тем, что этот донор обладает сравнительно малыми пространственными затруднениями и дает со всеми соединениями рассматриваемого ряда растворимые в инертном растворителе (октане) комплексы.

Некоторые из полученных кривых калориметрического титрования приведены на рис. 1. Характер кривых титрования для исследованных систем свидетельствует о значительной диссоциации комплексов в условиях проведения эксперимента. Для обработки такого рода кривых использовались методы расчета, разработанные ранее^(4, 5). Изменение свободной энергии ΔG^0 и энтропии ΔS^0 при комплексообразовании рассчитывали, исходя из экспериментально найденных величин k и ΔH^0 по уравнениям: $\Delta G^0 = -RT \ln k$; $\Delta S = (\Delta H^0 - \Delta G^0) / T$ (T — абсолютная температура).

Известно, что соединения олова могут образовывать с n -донорами комплексы двух составов: 1 : 1 и 1 : 2 с sp^3d и sp^3d^2 гибридизацией атома олова соответственно. Однако образование комплексов состава 1 : 2 наблюдается обычно в системах с достаточно сильным взаимодействием⁽⁶⁾. Анализ экспериментальных кривых показал, что в исследованных системах образуются комплексы только состава 1 : 1. Полученные значения термодинамических параметров реакции комплексообразования $A + (CH_3)_2C=O \rightleftharpoons A \cdot (CH_3)_2C=O$ (A — оловоорганическое соединение) приведены в табл. 1.

Ранее для комплексов nv -типа установлено наличие так называемого компенсационного эффекта⁽¹⁾, т.е. линейной зависимости $\Delta H^0 - \Delta S^0$. Данные настоящей работы позволяют распространить этот вывод и на комплексы оловоорганических хлоридов. Как видно из рис. 2, полученные результаты хорошо укладываются на прямую $\Delta H^0 - \Delta S^0$, уравнение которой имеет вид $\Delta H = 1,05 + 0,30\Delta S$. Поскольку температура эксперимента ($298^\circ K$) близка к изоравновесной ($300^\circ K$), изменение свободной энергии и, соответственно, константы равновесия реакций комплексообразования оказываются мало чувствительными к прочности донорно-акцепторных свя-

зей. Следовательно, надежные выводы об изменении акцепторной способности атома олова при изменении его окружения можно сделать только на основании сопоставления энтальпий образования соответствующих комплексов.

Сравнение величин ΔH° показывает, что акцепторная способность хлоридов олова различной степени алкилирования или арилирования изменяется в последовательности: $\text{SnCl}_4 > \text{R}_3\text{SnCl}_2 > \text{R}_2\text{SnCl}_2 > \text{R}_3\text{SnCl}$ (R — алкил или фенил).

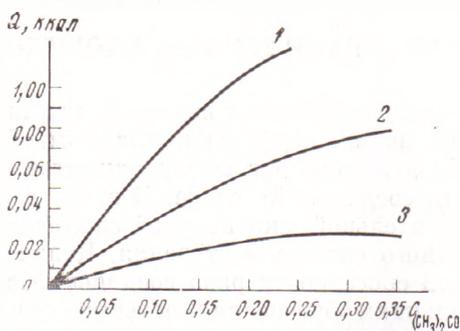


Рис. 1

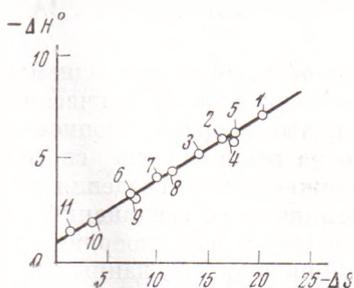


Рис. 2

Рис. 1. Кривые калориметрического титрования растворов оловоорганических хлоридов в октате ацетоном: 1 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{SnCl}_3$ ($C=0,18$ мол/л), 2 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3$ ($C=0,17$ мол/л), 3 — $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SnCl}_2$ ($C=0,09$ мол/л)

Рис. 2. Зависимость $\Delta H^\circ - \Delta S^\circ$ для комплексов оловоорганических хлоридов с ацетоном состава 1:1. Нумерация точек соответствует номерам соединений в табл. 1

Понижение акцепторной способности атома олова в указанном ряду можно объяснить меньшим электрооттягивающим действием органических радикалов по сравнению с атомами хлора. Это согласуется с результатами исследования оловоорганических хлоридов методами гамма-резонансной спектроскопии (г.р.) и я.к.р. Cl^{35} (8).

Таблица 1

Термодинамические параметры комплексов $\text{A} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ (октан, 25° С)

№№ п.п.	А	$-\Delta H^\circ$	$-\Delta G^\circ$	$-\Delta S^\circ$, э. н.
		ккал/моль		
1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SnCl}_3$	$7,1 \pm 0,3$	1,10	20,1
2	$\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$	$6,0 \pm 0,2$	0,84	16,2
3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3$	$5,2 \pm 0,2$	1,04	14,1
4	$(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$	$5,9 \pm 0,4$	0,66	17,4
5	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ (8)	$6,2 \pm 0,3$	0,95	17,6
6	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$	$3,3 \pm 0,1$	1,11	7,4
7	$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SnCl}_2$	$4,1 \pm 0,1$	1,15	10,0
8	$(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SnCl}_2$ (8)	$4,3 \pm 0,3$	0,89	11,4
9	$(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SnCl}_2$	$3,1 \pm 0,5$	0,79	7,8
10	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ (8)	$2,0 \pm 0,2$	0,90	3,7
11	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCl}$	$1,5 \pm 0,1$	1,09	1,4
12	SnCl_4 (7)	11,0	2,6	28,2

При переходе от хлоридов алкилолова к хлоридам фенилолова энтальпии образования соответствующих комплексов уменьшаются. Это наблюдается как в ряду трихлоридов (см. табл. 1, соединения №№ 1—3), так и в ряду дихлоридов (№№ 4—6, 8). Последовательная замена алкильных радикалов на фенильные снижает акцепторную способность дихлоридов в ряду:

$R_2SnCl_2 > R(C_6H_5)SnCl_2 > (C_6H_5)_2SnCl_2$. Судя по индуктивным константам σ^* Тафта ($\sigma_{C_6H_5}^* = +0,6$, $\sigma_{C_2H_5}^* = -0,1$, $\sigma_{C_4H_9}^* = -0,13$ (¹⁰)), можно было ожидать повышения акцепторной способности олова при замене алкильных радикалов на фенильные. Наблюдаемый обратный порядок, по-видимому, обусловлен сопряжением вакантных *d*-орбиталей олова с π -электронами фенильных колец.

Комплексообразование обычно сопровождается нарушением сопряжения, что требует затраты энергии (²). Из сопоставления величин $-\Delta H$ комплексов ацетона с $(C_2H_5)_2SnCl_2$, $(C_2H_5)(C_6H_5)SnCl_2$ и $(C_6H_5)_2SnCl_2$ (6,2, 4,2 и 2,0 ккал/моль соответственно) можно предположить, что затрата энергии на нарушение *d* π —*p* π -сопряжения связи Sn—C₆H₅ сравнительно невелика и составляет ~2 ккал.

Полученные результаты дают также определенные сведения о влиянии стерического фактора на координационные свойства оловоорганических хлоридов. Так, из данных табл. 1 видно, что замена метильных и этильных радикалов на более объемные *n*-бутильные приводит к снижению акцепторных свойств оловоорганических хлоридов, причем этот эффект существенно больше у ди-, чем у моноалкилпроизводных.

Таким образом, электроноакцепторные свойства оловоорганических соединений, как показало проведенное исследование, в значительной степени определяются природой заместителя и зависят от совокупного влияния их индуктивных, резонансных (*d* π —*p* π -сопряжение) и стерических эффектов.

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

Поступило
25 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, Э. С. Щербакова, ЖОХ, т. 40, 183 (1970).
² Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм, Донорно-акцепторная связь, М., 1973.
³ И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, И. Р. Карпович, ЖФХ, т. 39, 932 (1965).
⁴ И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, Т. И. Перепелкова, Теоретич. и эксп. хим., т. 7, 441 (1971).
⁵ Э. С. Щербакова, И. П. Гольдштейн и др., V Всесоюз. конфер. по калориметрии, М., 1971, стр. 219.
⁶ И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 251.
⁷ J. J. Myher, K. E. Russell, Canad. Chem., v. 42, 1555 (1964).
⁸ И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова и др., ДАН, т. 201, 105 (1971).
⁹ Ю. К. Максютин, В. В. Храпов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 602.
¹⁰ Ю. А. Жданов, В. И. Минкин. Корреляционный анализ в органической химии, 1966, стр. 312.