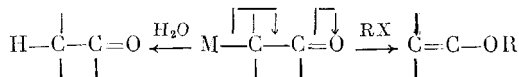


Академик А. Н. ПЕСМЕЯНОВ, В. А. БЛИНОВА,  
Э. И. ФЕДИН, И. И. КРИЦКАЯ, Л. А. ФЕДОРОВ

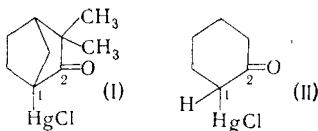
**К ВОПРОСУ О СТЕРЕОХИМИИ  $\sigma$ ,  $\pi$ -СОПРЯЖЕНИЯ**

Концепция  $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряжения, предложенная в 1935 г. Бэкером и Натаном (1) и распространенная одним из нас на металлоорганические системы с указанием на необходимость определенных геометрических условий в системе взаимодействующих атомов (2), несмотря на серьезную критику со стороны разных исследователей (3), в последние годы вновь привлекает активное внимание химиков (4). Началась интенсивная разработка новых методов обнаружения эффекта  $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряжения (4-9), особенно в ряду металлоорганических соединений.

В настоящем сообщении излагаются предварительные данные, полученные с помощью фурье-спектроскопии я.м.р.  $^{13}\text{C}$  некоторых ртутьорганических соединений. Для выявления эффекта  $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряжения и оценки степени его влияния на электронное распределение использованы константы спин-спинового взаимодействия и величины магнитного экранирования ядер  $^{13}\text{C}$ . Высокая и, часто, необычно направленная реакционная способность  $\alpha$ -металлированных альдегидов и кетонов



потребовала для своего объяснения (2, 10) привлечения концепции сопряжения связей  $\text{M}-\text{C}$  и  $\text{C}=\text{O}$  ( $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряжения). С другой стороны, чрезвычайная инертность той же системы в  $\alpha$ -хлормеркуркамфенлоне (I) объяснялась (2) исключением этого эффекта благодаря жестким пространственным препятствиям сопряжению: наличие метиленового мостика



в бициклическом соединении закрепляет связь  $\text{C}-\text{Hg}$  в положении, не допускающем взаимодействия с викалиально расположенной кетогруппой. Таким образом, термин «сопряжение» по отношению к системам типа II подразумевает возрастание порядка ординарной связи  $\text{C}_{sp^2}-\text{C}_{sp^2}$  ( $\text{C}_1-\text{C}_2$ ) при одновременном уменьшении порядков связей  $\text{C}-\text{Hg}$  и  $\text{C}=\text{O}$ . В отсутствие сопряжения (соединение I) эти изменения, очевидно, не должны наблюдаться, т. е. в I порядок связей  $\text{C}-\text{Hg}$  и  $\text{C}=\text{O}$  должен быть выше, чем в II.

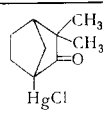

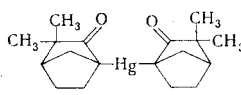
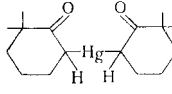
Известно (11, 12), что магнитное экранирование ядер  $^{13}\text{C}$  прямо пропорционально суммарному порядку связей соответствующего атома углерода. В работах (13, 14) показано, что константы спин-спинового взаимодействия  $J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$  и  $J_{^{13}\text{C}-^{199}\text{Hg}}$  также несут информацию о валентном состоянии атомов, ядра которых участвуют в этом взаимодействии. Состояние теории спин-спинового взаимодействия  $\text{C}-\text{Hg}$  пока нельзя считать вполне удовлетворительным, но имеющиеся данные позволяют принять, что абсолютная ве-

личина этой константы симбатна порядку связи С—Hg. Кроме того, константа  $J_{^{13}\text{C}-^{199}\text{Hg}}$  у алкилртутных соединений положительна (<sup>15</sup>).

Из сказанного следует, что в структуре II, где  $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряжение возможно, надо ожидать уменьшения величины константы  $J_{^{13}\text{C}-^{199}\text{Hg}}$  и, вероятно, возрастания экранирования углеродных атомов  $\text{C}_1$  и  $\text{C}_2$ . Осложняющим обстоятельством является то, что в структуре I атом  $\text{C}_1$  является третичным,

Таблица 1

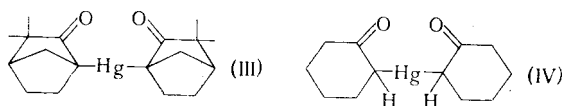
Химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия для хлормеркурциклогексанаона, хлормеркуркамфенилона и соответствующих симметричных соединений \*

Соединение	Константа спин-спинового взаимодействия $J_{^{13}\text{C}-^{199}\text{Hg}}$ , Гц	Хим. сдвиги атомов углерода, м.д.	
		$\delta_{^{13}\text{C}-\text{Hg}}$	$\delta_{^{13}\text{C}=\text{O}}$
I 	2507	73,65	222,51
II 	1613	58,26	208,80
III 	1068	81,52	226,61
IV 	697	61,96	209,32

\* Растворитель — пиридин.

а не вторичным, как в структуре II. Однако это должно изменять экранирование  $\text{C}_1$  в сторону, противоположную ожидаемому знаку влияния  $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряжения на экранирование  $\text{C}_1$ .

Все сказанное справедливо и для пары симметричных соединений III и IV.



Параметры спектров я.м.р.  $^{13}\text{C}$  соединений I—IV действительно оказались чувствительными к изменениям взаимодействия связи С—Hg с карбонильной группой (см. табл. 1). Из данных табл. 1 видно, что для моделей, допускающих сопряжение (II и IV), наблюдается значительное (на 884 и 371 Гц соответственно) понижение констант спин-спинового взаимодействия углерод — ртуть, повышение экранирования непосредственно связанного с ртутью атома углерода (на 15 м.д. в меркурхлориде и на 20 м.д. в симметричном соединении) и повышение экранирования карбонильного углерода на 13—17 м.д.

Эти факты согласуются с нашими предположениями. Вместе с химическими данными (<sup>2</sup>, <sup>10</sup>) спектры я.м.р.  $^{13}\text{C}$ , таким образом, свидетельствуют в пользу эффекта  $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряжения в структурах II, IV и резкого снижения или вообще отсутствия этого эффекта в структурах I и III.

Значения констант спин-спинового взаимодействия углерод — ртуть в серии открытых симметричных соединений, обладающих химическими

Химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия для некоторых  $(R-C-CH_2)_2Hg$  и диаллилртути

$$\begin{array}{c} \parallel \\ O \end{array}$$

Соединение	Константы спин-спинового взаимодействия $J_{13C-199Hg}$ , Гц	Химические сдвиги атомов углерода, м.д.		Растворитель
		$\delta_{13C-Hg}$	$\delta_{13C=O}$	
V. $(C_2H_5C-\overset{\parallel}{O}CH_2)_2Hg$	742	48,39	210,42	Пиридин
VI. $(C_6H_5C-\overset{\parallel}{O}CH_2)_2Hg$	753	45,20	200,17	»
VII. $(HC-\overset{\parallel}{O}CH_2)_2Hg$	768	50,33	199,18	»
VIII. $(CH_2=CH-CH_2)_2Hg$	637	46,87	—	Без растворителя Пиридин $CHCl_3$
	649	46,38	—	
	626,5	45,49	—	

признаками сопряженных систем (табл. 2), близки к 700 Гц, т. е. к значению, найденному для молекулы IV. Анализ химических сдвигов  $C_1$  и  $C_2$  в этой серии в настоящее время затруднен в связи с относительно малым набором моделей и будет нами продолжен в дальнейшем.

Спектры я.м.р.  $^{13}C$  сняты на спектрометре «Брукер НХ-90», рабочая частота 22,635 МГц, химические сдвиги даны в миллионных долях относительно тетраметилсилана. Спектры получены для аналитически чистых образцов при концентрации растворов 5–40 вес. %.

Соединения I–VIII получены по известным методикам. За исключением III все соединения имели константы, совпадающие с литературными.

2-Меркур-бис-циклогексанон (IV). Смесь 4,7 г этоксициклогексена, 2,3 г желтой окиси ртути, 0,1 г ацетата ртути в 5 мл сухого метанола нагрета в течение часа до 40°. Раствор в горячем состоянии отделен от непрореагировавшей окиси ртути и закисных солей ртути, осадок дважды промыт на фильтре горячим метанолом и метанольные вытяжки соединены. При охлаждении выпал осадок 2-меркур-бис-циклогексанона, который был отделен, промыт метанолом и высушен над  $CaCl_2$ . Выход 2 г (47,5% теоретического), т. пл. 140° (из метанола, с разложением). Литературные данные: т. пл. 120° (16).

Найдено %: C 36,32; H 4,56; Hg 50,69  
 $C_{12}H_{18}O_2Hg$ . Вычислено %: C 36,49; H 4,56; Hg 50,81

Институт элементоорганических соединений  
 Академии наук СССР  
 Москва

Поступило  
 25 XI 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. W. Baker, W. S. Natan, J. Chem. Soc., 1935, 1844. <sup>2</sup> А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, ДАН, т. 59, 707 (1948); А. Н. Несмеянов, Уч. зап. Московск. ун-в., в. 132, 5 (1950); А. Н. Несмеянов, И. И. Крицкая, ДАН, т. 121, 477 (1958). <sup>3</sup> Матер. конфер. по сверхнапряжению, США, 1958 г. Tetrahedron, v. 5, 105 (1959). <sup>4</sup> Т. Г. Трейлор, Г. Дж. Бервин и др., Матер. V Международн. конгресса по металлоорганической химии, М., 1971, ЖВХО, т. 17, 1972, стр. 392. <sup>5</sup> T. G. Traylor, W. Hanstein et al., J. Am. Chem. Soc., v. 93, 5715 (1971). <sup>6</sup> H. Schmidt, A. Schweig, J. Organomet. Chem., v. 55, C1 (1973). <sup>7</sup> A. Schweig, U. Weidner, G. Manuel, J. Organomet. Chem., v. 54, 145 (1973). <sup>8</sup> H. Schmidt, A. Schweig, Angew. Chem. Int. Edit., v. 12, 307 (1973). <sup>9</sup> R. S. Brown, D. F. Eaton et al., J. Organomet. Chem., v. 66, 249 (1974). <sup>10</sup> А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, С. В. Пономарев, ДАН, т. 124, 1073 (1959). <sup>11</sup> J. A. Pople, Molecular Phys., v. 7, 301 (1963). <sup>12</sup> P. Lazzaretti, F. Taddei, Org. Magnetic Res., v. 3, 283 (1971). <sup>13</sup> Л. А. Федоров, З. А. Стумбrevичуге и др., ДАН, т. 209, 134 (1973). <sup>14</sup> Л. А. Федоров, З. А. Стумбrevичуге, Э. И. Федин, ЖСХ, т. 15, № 6 (1974). <sup>15</sup> K. A. McLaughlan, D. H. Whiffen, L. W. Reeves, Mol. Phys., v. 10, 131 (1966). <sup>16</sup> А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, Р. М. Хомугов, ДАН, т. 88, 837 (1953).