

УДК 547.254.9+547.258

ХИМИЯ

Академик Г. А. РАЗУВАЕВ, С. Ф. ЖИЛЬЦОВ, Г. И. АНИКАНОВА,
Т. В. ГУСЕВА

ВЛИЯНИЕ ТЕТРАГИДРОФУРАНА НА РЕАКЦИИ РТУТЬ- И ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫМ УГЛЕРОДОМ

Ранее было показано (¹), что перекись третичного бутила при сравнительно низких температурах оказывает ускоряющее влияние на реакции ртутьорганических соединений с CCl_4 . Предполагалось, что первоначально исходное металлоорганическое соединение (МОС) образует координационный комплекс с перекисью, поскольку она в реакции не изменяется. Процесс комплексобразования ведет к повышению реакционной способности МОС по отношению к полихлорметану. С целью подтверждения подобной точки зрения и распространения обсуждаемого механизма процесса на другие МОС, нами изучено влияние электронодонорной добавки на взаимодействие МОС ртути и олова с CCl_4 . Чтобы исключить инициирующее действие перекиси, которое может быть вызвано распадом последней или образовавшегося комплекса на радикалы, в качестве электронодонорного

Т а б л и ц а 1

Основные продукты реакций органических соединений
ртути и олова (0,003 моля) с CCl_4 (0,05 моля),
проведенных в присутствии ТГФ
(в молях на 1 моль исходного R_nM)

Продукты реакции	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Hg}$	$(\text{изо-C}_5\text{H}_{11})_4\text{Sn}$
	100°, 30 час.		130—140°, 30 час.
RHgCl	0,47	0,86	—
Hg_2Cl_2	—	0,06	—
R_3SnCl	—	—	0,60
R_3SnCl_2	—	—	0,15
RCl	0,12	0,70	—
RCCl_3	0,23	Следы	Следы
CHCl_3	0,17	0,40	0,12

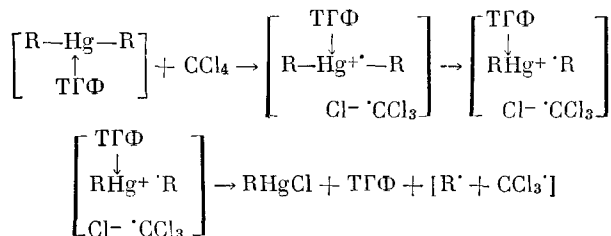
вещества были использованы тетрагидрофуран (ТГФ) и триэтиламин. В настоящей работе наиболее подробно изучено действие ТГФ на реакции МОС с CCl_4 .

В табл. 1 приведены основные продукты взаимодействия дифенилртути, дибензилртути и тетраизоамилолова в присутствии эквимольного количества ТГФ с CCl_4 . ТГФ оказывает значительное влияние на протекание процесса. В указанных в табл. 1 условиях ртутьорганические соединения без ТГФ не реагируют с CCl_4 . В реакции тетраизоамилолова с CCl_4 , проведенной при 130—140° в течение 30 час. в отсутствие ТГФ, прореагировало только около 10% МОС с образованием хлорида триизоамилолова.

Нами установлено, что подобное ускоряющее действие на реакции МОС с CCl_4 оказывает и триэтиламин.

Поскольку ртутьорганические соединения при 100° в отсутствие ТГФ не реагируют с CCl_4 , то первоначальный распад МОС на радикалы исключается. Первичной стадией процесса служит образование координацион-

ного комплекса МОС с ТГФ, который проявляет более высокую реакционную способность, чем исходное МОС, по отношению к CCl_4 . Не исключено, что взаимодействие комплекса с CCl_4 включает стадию одноэлектронного переноса и сопровождается генерированием ион-радикальной пары:



Подобный механизм одноэлектронного переноса недавно ⁽²⁾ был предложен для реакций МОС ртути и кадмия с *o*-хинонами, исследованных методом э.п.р.

Радикальная пара рекомбинирует или распаривается в результате диффузии из «клетки». При этом радикалы реагируют с растворителем, исходным МОС или ТГФ с образованием хлороформа, RCl или углеводорода RH . Последний получается с небольшим выходом.

Аналогичное действие ТГФ оказывает на реакции органических соединений олова (см. табл. 1), а также свинца (в частности, тетрабутилсвинца). Кроме приведенных в табл. 1 веществ, в процессе взаимодействия тетраизоамилолова с CCl_4 образуются также изопентан и изопентен с выходом 0,04 и 0,03 моля на моль исходного МОС соответственно.

Присутствие каломели и дихлорида диизоамилолова (см. табл. 1) обусловлено деалкилизированием образовавшихся монохлоридов R_nMCl , как и в случае аналогичных реакций, проведенных в присутствии перекисных соединений ^(1, 3).

Газообразные продукты реакций анализировали на масс-спектрометре, жидкие — хроматографе «Цвет-1». Оловоорганические хлориды были идентифицированы согласно описанной методике ⁽⁴⁾. Хлориды фенилртути и бензилртути идентифицированы по температурам плавления.

Горьковский государственный
педагогический институт
им. М. Горького
Институт химии
Академии наук СССР
Горький

Поступило
23 VII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Ф. Жильцов, ЖОХ, т. 43, 586 (1973). ² Г. А. Абакумов, Г. А. Разуваев и др., XV Международн. конфер. по координационной химии, Тез. докл., т. 1, М., 1973, стр. 66; Г. А. Абакумов, N. S. Vyazankin et al., J. Organomet. Chem., v. 64, 327 (1974). ³ Г. А. Разуваев, Ю. И. Дергунов, Н. С. Вязанкин, ДАН, т. 145, 347 (1962). ⁴ Г. А. Разуваев, Н. С. Вязанкин и др., ЖОХ, т. 32, 2154 (1962).