

УДК 543.42

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР
РАВНОВЕСНЫХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОБМЕННЫХ
ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ ОДНОВАЛЕНТНЫХ
МЕТАЛЛОГАНИЧЕСКИХ ГРУППИРОВОК ТИПА R_nM,
СОДЕРЖАЩИХ АТОМ ТЯЖЕЛОГО НЕПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА
V и VI ПЕРИОДОВ**

Л. А. Федоров, А. С. Перегудов, Д. Н. Кравцов

В обзоре систематизированы результаты исследования методом ЯМР реакций межмолекулярного обмена, сопровождающихся разрывом связи металл — углерод или металл — гетероатом для случая, когда в качестве металла выступает одновалентная металлоганическая группировка с центральным атомом тяжелого непереходного металла.

Библиография — 146 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1572
II. Межмолекулярный обмен типа металл — металл, протекающий с разрывом связей металл — углерод (С, С-переходы металлоганических группировок)	1574
III. Межмолекулярный обмен металлоганическими группировками, протекающий с разрывом связей металл — гетероатом	1580
IV. С, Э-переходы металлоганических группировок	1591
V. Обмен металлоганических группировок на протон, протекающий с разрывом связи катионоидной частицы — гетероатом (Э, Э-переходы в рамках обменов типа металл — протон)	1593

I. ВВЕДЕНИЕ

Обменные реакции вида (1) — один из наиболее распространенных типов химических превращений, характерных для неорганических, органических и металлоганических соединений:



В области органических соединений к обменным реакциям можно отнести реакции замещения у атома углерода, а также водородный обмен¹⁻⁶. В области неорганических соединений обменные реакции включают обмен лигандами при атоме металла или металлоида, причем в качестве лигандов выступают как анионы, так и нейтральные молекулы³. Специфика обменных реакций в неорганических соединениях состоит в том, что вследствие нерастворимости многих соединений металлов в аprotонных органических растворителях обмен лигандами изучен в водной среде, причем объектом исследования служили главным образом комплексные соединения⁶⁻⁹. Наконец, для металлоганических соединений непереходных и переходных металлов обменные реакции (1) в основном связаны с межмолекулярным переносом металлоганических группировок от одного лиганда к другому с разрывом σ- (или π-) связей металл — углерод или металл — гетероатом.

В данном обзоре предполагается рассмотреть главным образом обменные реакции типа (2):



где R_nM и R_n^*M — одновалентные металлоганические группировки^{*}

Выбор этого процесса обусловлен следующими соображениями. Обменные реакции типа (2) в металлоганических производных ЭН-кислот (где анионидный остаток Э в качестве ключевого атома содержит элементы С, N, O, S и т. п.) формально напоминают водородный обмен в самих ЭН-кислотах:



В обоих случаях происходит межмолекулярный обмен частицами катионидного типа. Специфика этого обмена состоит в том, что как R_nM , так и H способны выступать в качестве акцепторов неподеленной электронной пары, проявляя в зависимости от природы партнера большую или меньшую координационную способность. Известно, что лабильность связей M — X обычно снижается по мере уменьшения их полярности. Вследствие этого представлялось целесообразным выявить специфику миграционной способности металлоганических группировок по сравнению с атомом водорода при минимальном различии в полярности соответствующих связей. Этому условию в наибольшей степени удовлетворяют тяжелые непереходные металлы V и VI периодов. В отличие от металлов II—IV периодов, тяжелые непереходные металлы характеризуются малополярными связями, причем разница в электроотрицательности между ними и атомом водорода существенно меньше, чем между атомом водорода и металлами высших периодов.

В связи с изложенным в настоящем обзоре рассматриваются межмолекулярные переходы одновалентных катионидных частиц, которые содержат тяжелые непереходные металлы V и VI периодов.

Анализ процессов (2) можно проводить, акцентируя внимание на динамике или анионидных, или катионидных группировок. В первом случае обменные процессы (2) и (3) можно подразделить¹⁰ на три типа:

- обмен типа металл — металл ($M — M^*$);
- обмены типа металл — протон ($M — H$);
- обмены типа протон — протон ($H — H^*$).

Во втором случае процессы (2) можно классифицировать следующим образом:

- обмены типа углерод — углерод (C,C-переходы металлоганических группировок);
- обмены типа гетероатом — гетероатом (N,N-, O,O-, S,S- и т. п. переходы);
- обмены типа углерод — гетероатом (C,N-, C,O-, C,S- и т. п. переходы).

Основным методом исследования обменных процессов во многих случаях является метод ЯМР^{11–15}, который позволяет получить количественные характеристики обменных реакций и анализировать механизм их протекания. «Популярность» метода ЯМР связана с тем фактом, что обменные реакции рассматриваемого типа часто протекают со скоростями, соизмеримыми с временной шкалой этого метода. Даже в тех случаях, когда скорость обмена мала в шкале времени ЯМР, этот метод позволяет идентифицировать состав реакционной смеси, не прибегая к препаративному выделению компонентов.

В последние годы метод ЯМР широко применяется для изучения миграционной способности металлоганических частиц в обменных реакциях (2), в частности для изучения обменов при $R_nM = R_n'M$. В этом случае метод ЯМР позволяет исследовать обменные реакции как для невырожденного обмена ($X \neq Y$), так и для вырожденного обмена ($X = Y$). В случае невырожденного обмена (2) свидетельством процесса могут служить изменения в экранировании радикалов R группировок R_nM , которое в принципе должно быть различным. При исследовании вырожденного обмена экранирование группы радикала R в процессе обмена не будет изменяться. Однако, если металл содержит изотопы, обладающие полуцелым спином, а в заместителе имеются индикаторные атомы или группы атомов, то по наличию или отсутствию спин-спинового взаимодействия между ними и ядром атома металла можно делать заключения об особенностях обмена (2).

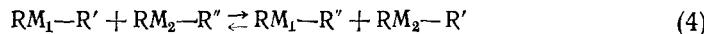
В литературе большей частью обсуждается спин-спиновое взаимодействие ядер металла с протоном во фрагменте $M-\mathcal{E}-C-H$ (где $\mathcal{E} = O, S, N$) в таких металлоганических производных, в которых связь $M-\mathcal{E}$ является наиболее лабильной частью этого фрагмента. Однако, если наличие спин-спинового взаимодействия в указанном фрагменте позволяет сделать вывод о медленности (в масштабах времени ЯМР) межмолекулярного обмена, то отсутствие в спектре ЯМР такого рода взаимодействия (без специальных поисков его в условиях медленного обмена) не является строгим свидетельством быстрой реакции.

II. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ОБМЕН ТИПА МЕТАЛЛ — МЕТАЛЛ, ПРОТЕКАЮЩИЙ С РАЗРЫВОМ СВЯЗЕЙ МЕТАЛЛ — УГЛЕРОД (С,С-ПЕРЕХОДЫ МЕТАЛЛОГАНИЧЕСКИХ ГРУППИРОВОК)

Межмолекулярные обменные процессы, сопровождающиеся разрывом связи R_nM-C и образованием новой связи этого типа, в наибольшей степени исследованы для $M=Cd^{16-25}$ и Tl^{26-31} и несколько менее — для $M=Hg^{32-35}$. Для остальных металлов имеются лишь отрывочные данные.

1. Обмен в производных металлов IIб группы

В ряду органических соединений металлов IIб группы рассматривающие обменные реакции в общем виде могут быть представлены следующим образом:



Вырожденный межмолекулярный обмен ($M_1 \neq M_2$, $R'=R''$), сопровождающийся разрывом связей $M-C$, наиболее подробно изучен для металлических производных кадмия (реакция (4), $M_1=M_2=Cd$ и $R=R'=R''=CH_3$)^{18, 19, 21, 24, 36-39}. Показано, что при определенных условиях (среда, температура, концентрация) обменная реакция (4) в $(CH_3)_2Cd$ протекает со скоростями, соизмеримыми с временем шкалы метода ЯМР, причем эта реакция имеет второй кинетический порядок (в эфире), а ее энергия активации составляет 15,6—17,0 ккал/моль (в толуоле) и 5,6—7,0 ккал/моль (в ТГФ, триэтиламине, эфире). Скорость реакции заметно увеличивается при добавлении к растворам $(CH_3)_2Cd$ в инертных средах основных добавок.

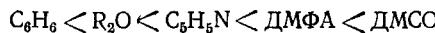
При исследовании спектров ЯМР 1H диэтил- и диизобутилкадмия в толуоле и пиридине¹⁴ обнаружены спутники $^{111/113}Cd$, которые с повышением температуры несколько уширялись, что также может свиде-

тельствовать о протекании обменной реакции (4) в этих соединениях.

В отличие от диалкильных соединений кадмия, спектр ЯМР ^1H ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\text{Cd}$) вследствие быстрого обмена не обнаруживает спин-спинового взаимодействия $^{111/113}\text{Cd}$ — C — ^1H в эфире и углеводородных средах³². В то же время для растворов $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ в ТГФ наблюдаются спутники $^{111/113}\text{Cd}$ — C — ^{19}F , свидетельствующие о достаточно медленном обмене (4) в этом соединении²³.

В отличие от соединений кадмия, полные ртутьорганические соединения R_2Hg и RHgR' в широком диапазоне условий обнаруживают спин-спиновое взаимодействие ^{199}Hg — C — ^1H ($\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ и т. п.)^{40–44}, ^{199}Hg — ^{13}C ^{45–47}, и ^{199}Hg — C — ^{19}F ($\text{R}=\text{CF}_3$, C_2F_5 , $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}$ и т. п.)^{48–51}. Очевидно, указанное обстоятельство связано с высокой стабильностью связей Hg — C в этих соединениях в отношении обмена.

Активированию связи Hg — C способствует включение в симметричные ртутьорганические соединения кратных связей, находящихся в β -положении к связи Hg — C ⁵². Как было обнаружено при исследовании $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Hg}$ методом ЯМР ^1H , при комнатной и более низких температурах в слабосольватирующих растворителях происходят быстрые межмолекулярные переходы $\text{C}_5\text{H}_5\text{Hg}$ -группировок от одного радикала C_5H_5 к другому³⁵. Процесс резко ускоряется при повышении температуры и (или) усилении сольватирующей способности растворителя:



Наиболее ранние исследования, касающиеся изучения невырожденных обменных реакций в органических производных металлов II б группы методом ЯМР выполнены в^{16, 17} на примере некоторых смесей вида (4) ($\text{M}_1=\text{Cd}$, $\text{M}_2=\text{Zn}$ или Hg , $\text{R}=\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$). В этих и ряде последующих исследований^{18, 20, 22, 24, 25} выявлены основные особенности этих невырожденных С,С-переходов металлогорганических групп. Авторы^{16, 17} высказали предположение, что усреднение экранирования метильных протонов, наблюдающееся в смесях диметилкадмия с диметилцинком, связано с быстрыми переходами CH_3M -групп от одного метильного радикала к другому. Порядок указанной реакции во всех растворителях, кроме этилового эфира, составляет $1,7 \pm 0,3$, а ее скорость зависит не от диэлектрической проницаемости растворителя, а от его донорной способности. Это позволило предположить, что ионизация не является стадией, определяющей скорость реакции обмена (4). В случае, если одним из компонентов системы является диметилртуть, обменный процесс становится медленным во временном масштабе метода ЯМР^{17, 18}.

Рассмотренные результаты позволяют констатировать, что в алкильных производных металлов II б группы реакционная способность связей M — C в реакциях межмолекулярного обмена изменяется в следующем ряду: Hg — $\text{C} \ll \text{Cd}$ — $\text{C} < \text{Zn}$ — C .

Еще одной иллюстрацией в пользу этого вывода могут служить данные для смесей $\text{R}'_2\text{M} + \text{R}''_2\text{M}$ ($\text{M}=\text{Cd}$ или Hg). Так, при исследовании эквимолярной смеси $(\text{CH}_3)_2\text{Cd} + (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Cd}$ методом ЯМР ^{113}Cd найдено²⁵, что в спектре наблюдаются три сигнала $^{113}\text{Cd}\{^1\text{H}\}$ с соотношением интенсивностей $1:2:1$; средний из этих сигналов отвечает смешанному производному CH_3Cd C_2H_5 . Это указывает, что во временном масштабе метода ЯМР разрыв связи Cd — C является медленным.

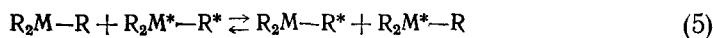
Данные ЯМР для смесей $\text{R}'_2\text{Hg} + \text{R}''_2\text{Hg}$ ($\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $\text{R}''=\text{CH}_3$ или C_6H_5 ; $\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{C}_6\text{H}_5$ или CF_3 и т. д.) свидетельствуют о том, что обменный процесс, приводящий к образованию соединений $\text{R}'\text{HgR}''$, мо-

жет происходить лишь при длительном нагревании соответствующих смесей при высоких температурах⁴³.

В работе²⁰ получены данные о сравнительной реакционной способности связи Cd—C в реакциях невырожденного обмена (4) в зависимости от природы R. Так, для случая $M_1 = Cd$, $M_2 = Zn$ и $R = R' = R'' = H_2C = = CH$ показано, что σ -связь $M—CH=CH_2$ более лабильна, чем связь $M—CH_3$. Аналогичный вывод следует из результатов изучения этой реакции для случая $M_1 = M_2 = Cd$ и $R = R' = CH_3$; $R'' = CH_2 = CH$ или $R = R' = H_2C = CH$; $R'' = CH_3$.

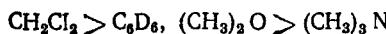
2. Обмен в производных металлов III группы

В общем виде обменные реакции в органических производных металлов III группы могут быть выражены следующим образом



Процесс вырожденного обмена в соединениях этого типа наиболее подробно исследован на примере триметилталлия^{26, 27}. При низких температурах в спектрах ЯМР 1H растворов $(CH_3)_3Tl$ в CH_2Cl_2 или $C_6D_5CD_3$ наблюдаются два сигнала равной интенсивности, обусловленные расщеплением метильных протонов на изотопах таллия. При повышении температуры эти сигналы уширяются и сливаются, что указывает на достаточно частые в масштабе временной шкалы метода разрывы связей $Tl—C$. Реакция имеет примерно второй порядок, а ее энергия активации составляет 6 ± 1 ккал/моль в CH_2Cl_2 и $6,3 \pm 0,5$ ккал/моль в $C_6D_5CD_3$. При замене $C_6D_5CD_3$ на сольватирующие растворители $(CH_3)_2O$ и $(CH_3)_3N$ скорость обмена несколько снижается²⁷. Механизм рассматриваемой реакции межмолекулярного обмена, как предполагают авторы²⁷, включает образование димерного переходного состояния.

Реакция (5) исследована методом ЯМР 1H также и для $(C_2H_5)_3Tl$ и $(C_6H_5)_3Tl$ ^{28, 27}. Для случая $(C_6H_5)_3Tl$ установлен следующий ряд снижения скорости обмена по мере роста сольватирующей способности среды:



Невырожденные C,C-переходы с участием группировок, содержащих индий или таллий, исследованы пока довольно мало. Так, образование соединений вида R_2TlR' и $RTlR'$ в смесях $R_3Tl + R_3'Tl$ обнаружено методом ЯМР 1H для $R = CH_3$ и $R' = C_2H_5$. При комнатной температуре обмен идет быстро во временном масштабе метода ЯМР, тогда как при низких температурах в CH_2Cl_2 наблюдаются индивидуальные спектры всех возможных соединений²⁸. Имеются также данные ЯМР об обмене радикалами в системе: $(CH_3)_3Tl + (CH_3)_2Tl$ ($HC=CH_2$) + CH_3Tl ($HC= = CH_2$)₂²⁷. Исследование последнего процесса позволило установить, что обмен винильными группами осуществляется быстрее, чем метильными.

Данные ЯМР^{54–61} позволяют высказать суждения о пределах стабильности связей $Tl—C$ в реакциях обмена. Так, в спектрах ЯМР 1H для R_2TlX , где X — электроотрицательные заместители, при комнатной температуре в различных средах наблюдаются расщепления $^{203/205}Tl—C—^1H$, $^{203/205}Tl—C—C^1H$ и $^{203/205}Tl—^{13}C$, свидетельствующие о стабильности связи $Tl—C$ в этих условиях. В²⁸ этот вывод подтверждается исследованием смесей $(CH_3)_2TlX + (C_2H_5)_2TlX$, при котором обнаружено отсутствие в системе смешанных производных $(CH_3)_2(C_2H_5)_2TlX$.

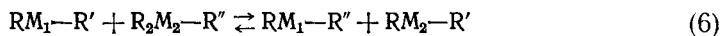
Обменный процесс с разрывом связей $Tl-C$ не наблюдается в некоторых соединениях типа $(CH_3)_2Tl-R$, где $R=C\equiv CC_6H_5$ или C_5H_5 ^{30, 31}.

Для обменных реакций в производных других металлов III группы известно довольно мало данных. Найдено, что межмолекулярный обмен (5) для случая $M_1=In$ и $M_2=Ga$ ($R=R'=R''=CH_3$) протекает с большой скоростью в масштабах времени ЯМР даже при -65° в толуоле³². При исследовании обмена в смеси $(CH_3)_3In + (CH_3)_6Al_2$ в толуоле обнаружено³², что скорость этого процесса зависит от соотношения реагентов, но не зависит от концентрации. Этот результат позволил заключить, что реакция не является бимолекулярной, а обмену предшествует превращение димеров $(CH_3)_6Al$ в мономеры, которое лимитирует процесс в целом.

■

3. Обмен в смесях производных металлов II и III групп

Первые исследования С,С-переходов металлоганических группировок в смесях алкильных производных металлов II и III групп методом ЯМР выполнены в¹⁷. Показано, что в смесях $(CH_3)_2Cd$ и $(CH_3)_3Al$ в бензоле при комнатной температуре существует обмен метильными группировками (процесс (6), $M_1=Cd$, $M_2=Al$ $R=R'=R''=CH_3$):



В работах^{20, 24} для случая $R=R'=R''=CH_3$, $M_1=Cd$ и $M_2=In$ или Ga получен ряд важных кинетических и термодинамических результатов. Оказалось, что в обоих случаях реакция является бимолекулярной, причем $(CH_3)_2Cd$ обменивается с $(CH_3)_3In$ медленнее, чем с $(CH_3)_3Ga$. В дальнейшем для $R=R'=R''=CH_3$ и $M_1=Cd$ и $M_2=Ga$ или $M_1=Zn$ и $M_2=In$ было найдено²⁴, что с увеличением координирующей способности растворителя скорость обмена в этих системах снижается.

4. Обмен в производных металлов IVб группы

Связи $M-C$, где $M=Sn$ и Pb , много устойчивее связей тех же металлов с гетероатомами. Межмолекулярные С,С-переходы металлоганических группировок в ряду олово- и свинецорганических соединений удается идентифицировать методом ЯМР лишь в катализитических условиях⁶³.

В обычных условиях в спектрах ЯМР олово- и свинецорганических соединений наблюдается спин-спиновое взаимодействие $^*M-C-^1H$ ($^*M=^{119}Sn$ ⁶⁴⁻⁶⁷ и ^{207}Pb ⁶⁸⁻⁶⁹), $^*M-^{13}C$ (^{119}Sn ⁷⁰⁻⁷², ^{207}Pb ^{70, 73, 74}), $^*M-^{19}F$ (^{119}Sn ⁶⁵, ^{207}Pb ⁷⁵) и т. д., свидетельствующее о стабильности связей $M-C$ во временной шкале метода ЯМР.

Однако один пример наблюдения обменного процесса, сопровождающегося разрывом связи $Sn-C$, уже известен: в⁷⁶ обнаружено уширение сигналов спутников $^{117/119}Sn$ при растворении $(CH_3)_3SnC\equiv CCF_3$ в гексаметилтриамидофосфате.

5. О механизме межмолекулярных С,С-переходов

Имеющиеся данные об обменных реакциях, сопровождающихся разрывом металл-углеродных связей и последующими межмолекулярными С,С-переходами металлоганических группировок от одного радикала к другому можно суммировать вкратце следующим образом (табл. 1).

ТАБЛИЦА I

Данные о реакции межмолекулярных С, С-переходов металлорганических группировок в ряду метильных производных непереходных металлов V и VI периодов:

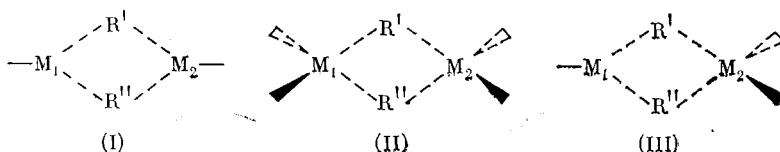
$$(CH_3)_{n-1} M_1^* CH_3 + (CH_3)_{m-1} M_2 CH_3 \rightleftharpoons (CH_3)_{n-1} M_1^* CH_3 + (CH_3)_{m-1} M_2^* CH_3$$

M_1	M_2	n	m	Растворитель	E_a , ккал/моль	ΔH^\ddagger , ккал/моль	S^\ddagger , э. е.	Ссылки
Cd	Cd	2	2	—	15,7	—	-9,8	21
Cd	Cd	2	2	ТГФ	6,8	—	-28,3	21
Cd	Cd	2	2	$(C_2H_5)_3N$	6,9	—	—	24
Cd	Cd	2	2	$(C_2H_5)_3O$	5,6	—	-38	24
Cd	Zn	2	2	цикло- $C_6H_{11}CH_3$	17,0	16,4	-3	20
Cd	Ga	2	3	цикло- C_5H_{10}	6,7	8,1	-17	20
Cd	Ga	2	3	CH_2Cl_2	7,3	6,7	-19	20
Cd	Ga	2	3	толуол	7,0	6,4	-23	20
Cd	In	2	3	CH_2Cl_2	8,4	7,8	-14	20
Zn	In	2	3	CH_2Cl_2	5	—	—	24
Zn	In	2	3	$(C_2H_5)_2O$	9,1	8,5	-14	24
Zn	In	2	3	$(C_2H_5)_3$	16,3	15,7	+2	24
In	Ga	3	3	—	5	—	—	62
Tl	Tl	3	3	CH_2Cl_2	6	—	—	27
Tl	Tl	3	3	толуол- α - d_3	6,3	—	—	27

1. Все исследованные реакции С, С-переходов являются бимолекулярными для производных II б и III групп и для смесей, включающих одновременно производные II б и III группы^{15, 16, 18, 20, 22, 25, 33}. Исключение составляет лишь обмен в системе $(CH_3)_3In + (CH_3)_6Al_2$, в которой один из реагентов является димером⁶².

2. С, С-переходы реализуются в производных металлов II б (Cd) и III (In, Tl) групп и практически не известны для металлов IV б группы (Sn, Pb). При этом в случае изоструктурных соединений в несольватирующих растворителях скорость реакции наибольшая для производных III группы и наименьшая для производных металлов II б группы, а в смесях соединений металлов II б и III групп она имеет промежуточную величину²⁰.

3. С, С-переходы ускоряются сольватирующими растворителями основного характера в случае металлов II б группы (Cd) и замедляются для металлов III группы (In, Tl) или смесей, содержащих хотя бы один металл III группы^{18, 21, 24, 20, 27}.

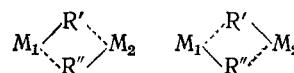


4. Для металлорганических производных II б и III группы с одинаковыми радикалами, но различными металлами скорость С, С-переходов снижается при переходе от соединений металлов V периода (Cd или In) к соединениям металлов VI периода (Hg или Tl)^{17, 18, 24, 27, 20}. Для производных с одинаковыми металлами, но различными радикалами скорость С, С-переходов возрастает по мере перехода к группировкам с более нуклеофильными атомами углерода^{27, 22}.

В качестве основной гипотезы о механизме межмолекулярных С, С-переходов в рамках рассматриваемых обменных процессов обычно используется предположение о четырехзвенной структуре переходного состояния^{17, 18, 20, 22, 24, 27, 35}.

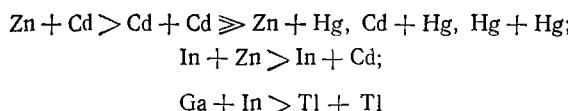
В пользу этого предположения свидетельствуют бимолекулярный характер всех процессов, для которых изучалась концентрационная зависимость, а также отрицательная энтропия активации большинства обменных реакций (табл. 1) ^{20, 24}.

Существенное влияние на легкость образования циклического переходного состояния с делокализованными связями должна оказывать координационная способность атома металла и в особенности его способность к образованию циклических ассоциатов. Это обусловлено тем, что органические радикалы R' и R'' и непереходные металлы M_1 и M_2 можно вслед за авторами ²⁰ рассматривать как основания и кислоты Льюиса. С другой стороны, циклическое переходное состояние является промежуточной структурой между реально существующими или гипотетическими циклическими ассоциатами:



Переход между ними должен быть связан с преодолением энергетического барьера, высота которого определяет легкость образования циклического переходного состояния с делокализованными связями. Известно, что для водородно-связанных ассоциатов с ростом энергии водородных связей понижается высота барьера, а состояние системы приближается к состоянию с делокализованными связями ^{77, 78}. Аналогичное явление должно наблюдаться и для металлогорганических ассоциатов при увеличении интенсивности координационных взаимодействий. Так, прочный димер триметилалюминия структурно соответствует циклическому переходному состоянию с делокализованными связями для обмена между двумя молекулами триметилалюминия ⁷⁹.

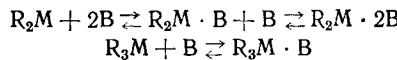
В соответствии с этим можно ожидать, что легкость образования переходных состояний (I)–(III) и скорость обменных реакций будет увеличиваться с ростом координационной способности атома металла и донорной способности радикалов R , в том числе и тогда, когда в растворе соединения R_mM не образуют ассоциатов ^{17, 80}. Так, например, ряды изменения скорости обмена:



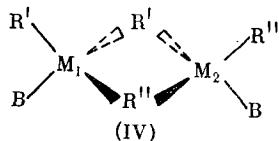
в метильных производных $(\text{CH}_3)_mM$ ($m=2,3$) соответствуют снижению кислотности непереходных металлов в изоструктурных соединениях по мере увеличения номера периода ^{81, 82}, а также уменьшению способности к искажению геометрии от нормальной конфигурации к той, которая реализуется в переходном состоянии ⁸³. Увеличение скорости обмена при переходе от метильных соединений к винильным ($M=\text{Cd}$ ²² или Tl ²⁷) связано с большей легкостью образования переходных состояний в случае винильных соединений за счет участия π -электронов винильного радикала.

Имеющиеся данные о влиянии среды на скорость обменных реакций также можно объяснить, если принять во внимание, что в сольватирующих средах соединения R_2M ($M=\text{Cd}, \text{Hg}$) и R_3M ($M=\text{In}, \text{Tl}$) находятся в сольватированном состоянии. При этом принципиальные отличия, найденные при анализе С,С-переходов между соединениями II б и III групп, очевидно, связаны со следующим обстоятельством.

Как известно, в результате сольватации (B — монодентатный растворитель основного характера)



производные металлов II B группы, обладающих двумя вакантными орбиталями, образуют сольваты двух типов, тогда как соединения металлов III группы с одной вакантной орбиталью — лишь одного. Очевидно, сольваты $R_2M \cdot 2B$ и $R_2M \cdot B$ с полностью блокированными вакантными орбиталями металла не способны к обменным реакциям из-за ничтожно малой кислотности металлов*. В то же время сольват $R_2M \cdot B$ ⁸⁴ может обладать более высокой реакционной способностью, чем R_2M , поскольку в результате сольватации возрастает основность радикала R ⁸⁵ и в то же время сохраняется свободная орбиталь металла, необходимая для образования переходного состояния (IV):

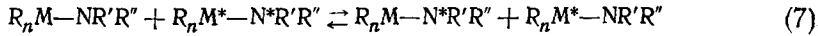


Таким образом, в сольватирующих средах в случае R_2M скорость обмена лимитируется образованием переходного состояния (IV), а в случае R_3M — распадом сольватированных частиц $R_3M \cdot B$. Последнее справедливо и для обмена в смесях производных металлов II б и III групп, где найдено снижение скорости в сольватирующих растворителях²⁴.

III. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ОБМЕН МЕТАЛЛОГРАНИЧЕСКИМИ ГРУППИРОВКАМИ, ПРОТЕКАЮЩИЙ С РАЗРЫВОМ СВЯЗЕЙ МЕТАЛЛ — ГЕТЕРОАТОМ

1. N,N-переходы металлогорганических группировок

Данных о спектрах ЯМР соединений с фрагментом $R_nM-N<$, которые могли бы свидетельствовать о пределах лабильности этих связей в обменных реакциях вида (7)

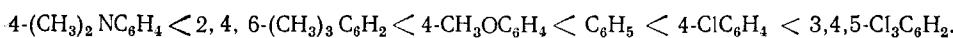


для большинства металлов, кроме ртути^{10, 87, 88} и олова⁸⁹⁻⁹⁴, известно довольно мало. Для производных ртути до последних лет имелись лишь отрывочные свойства от N,N-переходах ртутьорганических группировок. Так, для $CH_3HgN(CF_3)_2$ не обнаружено спин-спинового взаимодействия $^{199}Hg-N-C-^{19}F$, что может быть объяснено переходами метилртутной группировки между различными радикалами $N(CF_3)_2$ ⁸⁷.

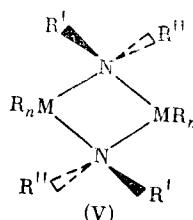
Работа¹⁰ посвящена изучению обменных реакций в ртутьорганических производных замещенных N-метилбензолсульфонамидов. Обнару-

* В качестве примера укажем на комплекс $(CH_3)_2Cd[(C_2H_5)_2NCH_2CH_2N(C_2H_5)_2]$, в котором блокированы обе вакантные орбитали кадмия и который в силу своей устойчивости может быть выделен в кристаллическом состоянии⁸¹. Эти обстоятельства объясняют причину, по которой в спектре ЯМР 1H раствора $(CH_3)_2Cd$ в тетраметилэтилендиамине хорошо видны спутники, обусловленные спин-спиновым взаимодействием^{117/119} $Cd-C-H$, что свидетельствует о медленности обмена метильными группами³⁷.

жено существование в этих соединениях относительно быстрых N,N-переходов арилртутных группировок (7) ($R_nM=ArHg$, $NR'R''=N(CH_3)_2SO_2Ar'$). Скорость реакции заметно возрастает с увеличением концентрации ртутьорганического производного и несколько уменьшается при замене растворителя хлороформа или хлорбензола на сольватирующий пиридин. Электроноакцепторные заместители в арилртутном радикале увеличивают скорость N,N-переходов арилртутной группировки, а электронодонорные ее снижают:



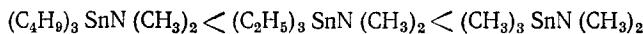
Эти результаты позволили констатировать¹⁰, что в достаточно инертных средах механизм N,N-переходов арилртутных группировок (7) носит ассоциативный характер и сопровождается образованием циклического переходного состояния (структура (V), $R_nM=ArHg$, $R'=CH_3$, $R''=SO_2Ar'$).



В спектрах ЯМР 1H некоторых соединений вида $R_2TlN(CH_3)_2$ группе $N(CH_3)_2$ отвечает тройной сигнал, свидетельствующий о расщеплении метильных протонов не на одном, а одновременно на двух равнозначных ядрах таллия^{95, 96}. Этот результат является доказательством димерного характера этого соединения в растворе (структура (V), $R_nM=R_2Tl$, $R'=CH_3$) и стабильности связей Tl—N во временном масштабе метода ЯМР 1H .

В ряду органических производных олова N,N-переходы металлорганических группировок исследованы несколько больше. При изучении спектров ЯМР 1H 20%-ных растворов оловоорганических производных диэтиламина $R_3SnN(C_2H_5)_2$ в CCl_4 при комнатной температуре обнаружено спин-спиновое взаимодействие ядер $^{117/119}Sn$ с CH_2 -протонами в диэтиламино-группе, свидетельствующее о достаточно продолжительном времени жизни связи $Sn—N$ ^{99, 90}. Однако несколько позднее нашли, что в спектре ЯМР 1H $(CH_3)_3SnN(CH_3)_2$, исследованного в отсутствие растворителя, спин-спинового взаимодействия $^{117/119}Sn—N—C—^1H$ не наблюдается ни при комнатной температуре, ни при -50° ⁹¹ (и даже при -68° ⁹²). Наиболее приемлемым объяснением этих результатов является предположение о быстрых переходах оловоорганических группировок между диметиламино-группами (процесс (7), $R_nM=(CH_3)_3Sn$, $NR'R''=N(CH_3)_2$). Впоследствии было показано⁹³, что в спектрах ЯМР 1H 20%-ных растворов соединений $R_3SnN(CH_3)_2$ в бензоле спин-спиновое взаимодействие $^{117/119}Sn—N—C—^1H$ наблюдается.

В работе⁹² исследована температурная зависимость формы сигналов, обусловленных спин-спиновым взаимодействием $^{117/119}Sn—N—C—^1H$. На основании сопоставления температур слияния сигналов спутников олова в различных соединениях удалось выявить влияние на скорость обмена природы органического радикала у атома олова:

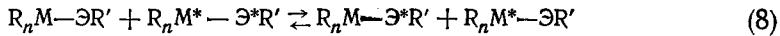


Показано⁹⁴, что в производных $(\text{CH}_3)_3\text{SnN}(\text{CH}_2)_n$ с гетероциклическими группировками $\text{N}(\text{CH}_2)_n$ спин-спиновое взаимодействие $^{119}\text{Sn}-\text{N}-^{13}\text{C}$ обнаруживается лишь при $n=5,6$, тогда как при $n=2-4$ оно не наблюдается; это указывает на достаточно малое время жизни связей $\text{Sn}-\text{N}$.

При обсуждении механизма обмена, сопровождающегося разрывом связей $\text{Sn}-\text{N}$, предполагается⁹⁴, что это бимолекулярный процесс, протекающий с промежуточным образованием интермедиатов типа (V) ($\text{R}_n\text{M}=\text{R}_3\text{Sn}$). В пользу этого предположения может свидетельствовать, например, димерная структура соединения $(\text{CH}_3)_3\text{SnN}(\text{CH}_2)_2$ в растворе⁹⁴.

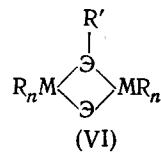
2. O,O-, SS- и O,S-переходы металлорганических группировок

В общем виде реакции этого типа в рассматриваемом ряду соединений могут быть выражены следующим образом ($\mathcal{E}=\text{O}$ или S):



Более подробно они изучены для оловоорганических соединений^{90, 97-102} и менее полно для производных ртути¹⁰²⁻¹⁰⁵, таллия^{28, 96, 106-108} и свинца^{102, 109, 110}.

Так, при исследовании растворов соединений $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOR}'$ ни для одного из них не было найдено спин-спинового взаимодействия $^{199}\text{Hg}-\text{O}-\text{C}-^1\text{H}$ ¹⁰³. Этот результат указывает на то, что в CH_2Cl_2 , при $33,5^\circ$ O,O-переходы фенилртутных радикалов от одной OR' -группы к другой реализуются достаточно быстро во временной шкале метода ЯМР ^1H (процесс (8), $\text{R}_n\text{M}=\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}$, $\mathcal{E}=\text{O}$). В качестве механизма реакции предложена ассоциативная схема с промежуточным образованием димеров вида (VI), где $\mathcal{E}=\text{O}$ и $\text{R}_n\text{M}=\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}$.



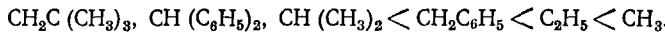
При изучении фенилртутного производного бензилмеркаптана методом ЯМР ^1H оказалось¹⁰², что в спектре растворов этого соединения спин-спинового взаимодействия $^{199}\text{Hg}-\text{S}-\text{C}-^1\text{H}$ не наблюдается при -40° (в хлорбензоле или пиридине) и даже при -110° (в смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2+\text{CHCl}_3$); это указывает на достаточно быстрые S,S-переходы фенилртутной группировки (процесс (8), $\text{R}_n\text{M}=\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}$, $\mathcal{E}\text{R}'=\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$). Аналогичные результаты получены при исследовании S,S-переходов ртутьорганической группировки в смесях соединений *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{HgSCH}_3$ + *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{HgSCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ ¹⁰⁴. Найдено, что в этом случае скорость S,S-переходов ртутьорганических группировок в относительно инертных средах столь велика, что этот бимолекулярный процесс удается замедлить лишь при температурах $\sim -140^\circ$.

Данные об O,O- и S,S-переходах таллийорганических группировок R_2Tl содержатся в ряде работ^{28, 96, 106-108}. При комнатной температуре в спектрах ЯМР ^1H многих соединений вида $(\text{R}_2\text{TlX})_2$ (структура (VI), $\text{R}_n\text{M}=\text{R}_2\text{Tl}$) сигналы, отвечающие спин-спиновому взаимодействию протонов группы R с ядрами ^{203}Tl и ^{205}Tl , сильно уширены и зачастую не разрешены.

В ¹⁰⁸ найдено, что при понижении температуры раствора $[(\text{CH}_3)_2\text{TiOC}_2\text{H}_5]$ в $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ в спектре ЯМР ¹Н наблюдается уширение сигналов CH_3Ti -групп. Однако при дальнейшем охлаждении раствора ниже -10° сигналы метильных протонов вновь становятся узкими и при -60° приобретают ту же форму и ширину, что и при комнатной температуре. Характерно, что величины константы спин-спинового взаимодействия $^{203/205}\text{Ti}-\text{C}-\text{H}$ и при $+39^\circ$, и при -60° остаются одной и той же. При обсуждении этого явления авторы работ ^{96, 103} рассмотрели несколько возможных ассоциативных механизмов обмена, которые сводятся к той или иной форме обмена между димерным и мономерным состоянием анализируемого производного.

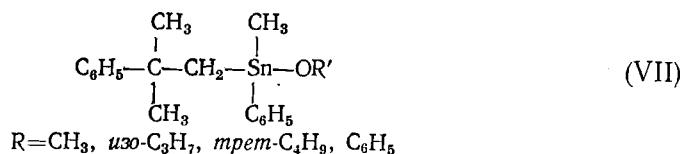
Для соединений $\text{R}_3\text{M}\text{R}'$ ($\text{M}=\text{Pb, Sn; } \mathcal{E}=\text{O, S}$) реакции обмена с разрывом связей $\text{M}-\text{O}$ наименее изучены в ряду производных свинца. Так в ¹⁰⁹ найдено, что в спектрах ЯМР ¹Н растворов $\text{R}_3\text{PbOR}'$ в CCl_4 не наблюдается спин-спинового взаимодействия $^{207}\text{Pb}-\text{O}-\text{C}-\text{H}$. Аналогичные результаты получены в ¹¹⁰. Авторы ¹⁰⁹ высказали предположение, что это явление связано с быстрыми переходами металлоганических группировок от одной OR' -группы к другой.

При исследовании спектров ЯМР ¹Н оловоорганических алкооксидов вида $\text{R}_3\text{SnOR}'$ в CCl_4 при комнатной температуре ⁹⁰ не обнаружено спин-спинового взаимодействия $^{117/119}\text{Sn}-\text{O}-\text{C}-\text{H}$. Авторы высказали предположение, что полученный результат связан не с обменом, а с ионным характером связей $\text{Sn}-\text{O}$. Проведенные впоследствии температурные исследования спектров ЯМР ¹Н ряда оловоорганических соединений, содержащих связь $\text{Sn}-\text{O}$ ⁹⁹⁻¹⁰¹, позволили наблюдать указанное спин-спиновое взаимодействие и таким образом констатировать, что отсутствие в спектрах ЯМР производных $\text{R}_3\text{SnOR}'$ в ряде случаев спутников $^{117/119}\text{Sn}$ объясняется не ионным характером связи $\text{Sn}-\text{O}$, а быстрыми переходами оловоорганической группировки от одного атома кислорода к другому (процесс (8), $\text{R}_n\text{M}=\text{R}_3\text{Sn, } \mathcal{E}=\text{O}$). В ⁹⁹ установлено, что скорость обмена возрастает в ряду:

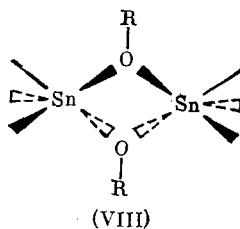


Авторы высказали предположение, что обменный процесс осуществляется через мостиковый димер (VI) ($\text{R}_n\text{M}=\text{R}_3\text{Sn, } \mathcal{E}=\text{O}$).

Влияние ряда факторов на механизм обменов, сопровождающихся разрывом связей $\text{Sn}-\text{O}$, исследовано в ¹⁰⁰. Авторы рассмотрели обменные реакции в соединениях (VII), в растворе которых в бензоле наряду с обменом OR' -группами может происходить инверсия конфигурации у атома олова ¹⁰¹.



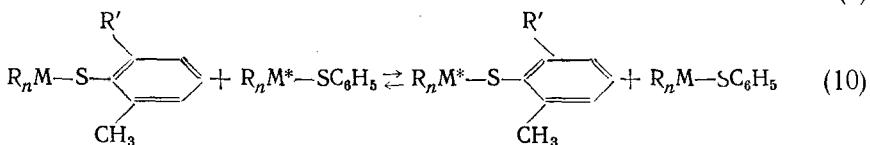
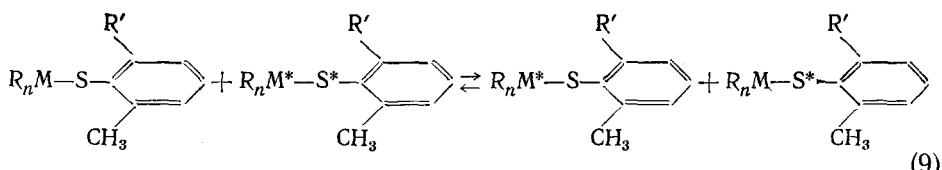
Выяснилось, что скорость обмена OR' -группами не равна скорости инверсии, а больше ее, т. е. не каждый акт обмена сопровождается обращением конфигурации при атоме металла. При этом природа радикала R' в большей степени влияет на скорость обмена, чем на скорость инверсии. В качестве вероятного переходного состояния для обоих процессов может быть рассмотрен димерный циклический интермедиат (VIII), образование и распад которого происходит с сохранением конфигурации при атоме металла.



В ¹¹¹ при изучении спектров ЯМР ¹Н соединения $(\text{CH}_3)_3\text{SnSCH}_3$ в хлороформе найдено, что сигналы, обусловленные спин-спиновым взаимодействием ¹¹⁷Sn—S—C—¹H и ¹¹⁹Sn—S—C—¹H, не разрешаются. Абель и Бреди ¹¹², исследовавшие это соединение в виде 30%-ного раствора в CCl_4 , напротив, наблюдали указанные сигналы раздельно; однако присутствие в растворах даже очень малых количеств примесей (таких, например, как кислоты и тиолы) приводит к тому, что спутники ¹¹⁷Sn и ¹¹⁹Sn становятся неразрешимыми; это обусловлено катализом примесями реакции (8) ($\text{R}_n\text{M} = (\text{CH}_3)_3\text{Sn}$, $\mathcal{E} = \text{S}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$).

В ряде последующих работ приведены данные о величинах $^3J(^{119}\text{Sn}-\text{S}-\text{C}-^1\text{H})$ ¹¹³, $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{S}-^{13}\text{C})$ ⁹⁴ в производных $\text{R}_3\text{SnSR}'$, сам факт получения которых указывает на достаточно большое время жизни в них связей Sn—S. В частности, при исследовании спектров ЯМР ¹Н индивидуальных соединений $\text{R}_n\text{MSCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ или их смесей в хлорбензоле и пиридине при различных температурах ($\text{R}_n\text{M} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pb}$ или $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}$) не обнаружено каких-либо признаков протекания обменных процессов типа (8) ¹⁰². Имеющиеся данные о лабильности связей M—O и M—S слишком отрывочны, чтобы можно было провести сравнение подвижности одновалентных металлорганических группировок с различными металлами при фиксированном Э и оценить влияние природы элемента Э на подвижность металлорганической группировки каждого типа. Систематическое рассмотрение этого вопроса началось лишь в последние годы ^{10, 102, 114–117}.

Так, в работах ^{102, 114, 115} исследована лабильность связей M—S в производных тиофенолов в зависимости от природы металлорганической группировки в реакциях

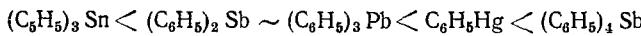


$\text{R}' = \text{H}$ или CH_3 ; $\text{R}_n\text{M} \neq \text{R}_n\text{M}^*\text{R}_n\text{M}$ и $\text{R}_n\text{M}^* = \text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}$,

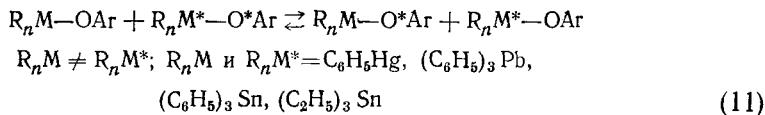
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pb}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sb}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sb}$

Совокупность полученных в ^{102, 114, 115} данных об S,S-переходах металлорганических группировок в этих смесях позволила установить следующие закономерности: а) скорость S,S-переходов возрастает при замене хлорбензола на пиридин; б) увеличение пространственных препятствий при замене протона в качестве R' на метильную группу сопро-

вождается снижением скорости обменного процесса; в) способность металлорганических группировок к межмолекулярному обмену в хлорбензоле возрастает в ряду:



В ¹¹⁷ найдено, что эти закономерности в основном сохраняются и для O,O-переходов металлорганических группировок в замещенных фенолах (11):



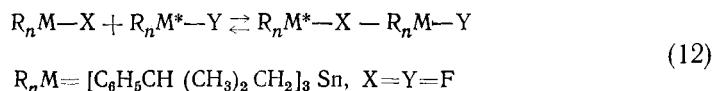
Как и в ряду тиофенолов, группировка $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}$ наиболее, а $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}$ — наименее подвижна в реакции обмена (11). Скорость процесса увеличивается как с увеличением электроноакцепторных свойств радикала Ar, так и при замене в качестве растворителя хлороформа на пиридин. Пространственные препятствия, а также наличие в *ортоположениях* заместителей, способных к внутримолекулярному координационному взаимодействию с металлом, напротив, способствуют замедлению O,O-переходов.

Полученные в ¹⁰² результаты интерпретированы с позиций ассоциативного механизма обмена с промежуточным образованием циклических четырехзвенных переходных состояний с делокализованными связями:



3. Переходы металлорганических группировок между атомами галогенов

При исследовании динамических процессов, сопровождающихся разрывом связей металл — галоген, лишь в случае $\text{Hal}=\text{F}$ могут быть использованы методики ЯМР, успешно применяющиеся для производных типа $\text{M}-\mathcal{E}\text{R}$ при $\mathcal{E}=\text{O}, \text{S}$ и $\text{M}-\text{NR}'\text{R}''$ при $\mathcal{E}=\text{N}, \text{P}$ (анализ формы сигналов, отвечающих спин-спиновому взаимодействию ${}^*\text{M}-{}^*\mathcal{E}$, ${}^*\text{M}-\mathcal{E}-\text{C}-{}^1\text{H}$, ${}^*\text{M}-\mathcal{E}-{}^{13}\text{C}$, ${}^*\text{M}-\mathcal{E}-{}^1\text{H}$ и т. д.). Так, при исследовании спектров ЯМР ${}^1\text{H}$ соединений R_3SnF ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) в металлическом растворе авторы ¹⁰⁸ не упоминают об обнаружении спин-спинового взаимодействия ${}^1\text{H}-\text{C}-\text{Sn}-{}^{19}\text{F}$, хотя его величина в $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3\text{SnF}$, измеренная впоследствии ¹¹⁹, оказалась достаточно большой ($\sim 5 \text{ g}_{\text{U}}$). Отсутствие расщепления может быть связано с F,F-переходами оловоорганических группировок:



В связи с этим в работах по изучению галогенного обмена в ряду металлорганических соединений широко используется исследование не-вырожденных переходов металлорганических группировок в смесях соединений с различными атомами галогенов (реакция (12), $\text{X} \neq \text{Y}=\text{Hal}$, $\text{R}_n\text{M}=\text{RHg}$ ^{42, 43, 120-122} или R_3Sn ¹²³⁻¹²⁸). Другая методика позволяет изу-

чить процесс вырожденного обмена в случае, если в исследуемом соединении имеется хиральный (или прохиральный) атом, инверсия при котором, детектируемая средствами ЯМР, в принципе может иметь определенную взаимосвязь с процессом (12) ($X=Y=Hal$, $R_nM=R_3Sn$ и т. п.^{125, 129-134}).

В работах^{42, 43, 120} было найдено, что в спектрах ЯМР 1H растворов индивидуальных соединений вида $RHgI$ и $RHgBr$ ($R=CH_3$ ¹²⁻¹⁵, $C_6H_5CH_2$ ⁴³, $H_2C=CH$ ¹²⁰ и т. п.) спутники, обусловленные спин-спиновым взаимодействием $^{199}Hg-C-^1H$, или уширены, или совсем не наблюдаются. Для объяснения этого явления первоначально было выдвинуто предположение^{42, 43, 120}, что в растворах этих соединений протекает быстрый обменный процесс с разрывом связей $C-Hg$. Последующие исследования однако показали, что эти предположения недостаточно обоснованы. В частности, в⁵³ обнаружено, что связь $C-Hg$ в алкильных производных ртути достаточно прочна и что обмен, сопровождающийся ее разрывом, не может происходить за доли секунды.

При изучении соединений $RHgI$ найдено^{32, 121, 135}, что уширение в спектрах ЯМР ртутных спутников связано не с обменными, а с релаксационными эффектами*. В связи с этим авторы более поздних работ^{121, 122} по обмену в ртуть органических слоях интерпретируют полученные данные с позиций обмена галогенами.

Так, Хаттон и сотр.⁴² при исследовании спектров ЯМР 1H эквимолярной смеси галогенидов метилртути ($X=Cl$, $Y=I$) в пиридине при комнатной температуре обнаружили усредненную картину. Аналогичные результаты получены при изучении ЯМР-спектров тройных смесей ($RHgCl+RHgBr+RHgI$; $R=CH_3$, или $C_6H_5CH_2$)⁴³. В смесях (12) при $R_nM=CH_3Hg$, $X=Cl$ или Br , $Y=I$ в ДМФА обмен является быстрым даже при -71° ¹²².

Реакционная способность оловоорганических производных R_3SnX в реакциях обмена галогенами изучалась в последние годы довольно часто. В ходе дискуссии, развернувшейся в связи с интерпретацией данных ЯМР об обмене галогенами в ряду оловоорганических производных, стали очевидными многие стороны проблемы — и сложность природы этой реакции, и ряд своеобразных черт самих соединений R_3SnX , которые отличают их от других производных R_nMX . Однако до настоящего времени не достигнуто единой точки зрения на механизм этого процесса.

Ряд работ по изучению вырожденных переходов оловоорганических группировок между атомами галогенов выполнен на примере соединений типа $R'R''R^*SnHal$, в которых атом олова является хиральным ($R' \neq R'' \neq R^*$), а углеродный радикал R^* обладает прохиральным центром, включающим подходящие для ЯМР-исследования группировки $((CH_3)_2CH$, $C_6H_5(CH_3)_2CCH_2$, $C_6H_5CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$ и т. п.)^{129-131, 192}. Оказалось, что для указанных соединений в растворе имеет место легкая быстрая инверсия геометрической конфигурации атома олова. Причин такой инверсии может быть несколько; из них межмолекулярные переходы оловоорганических группировок между атомами галогена представляются наиболее вероятными, хотя и не единственными (реакция (12), $R_nM=R'R''R^*Sn$, $X=Y=Hal$).

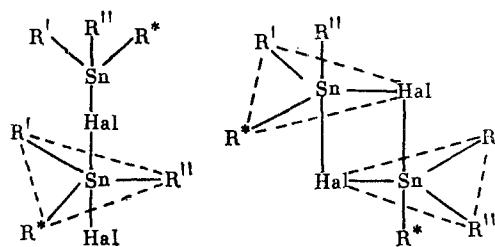
Вывод о межмолекулярном происхождении наблюдаемого явления подтверждается тем, что во всех случаях повышение концентрации сопровождается ускорением процесса. В процессе обмена затрагиваются

* Уширение ртутных спутников в CH_3HgSCN , как показано в¹³⁶, обусловлено наличием в нем примеси CH_3HgI , из которого авторы⁴² получали тиоцианид метилртути. Спектр ЯМР 1H соединения CH_3HgSCN , полученного из хлорида метилртути, не содержал признаков уширения ртутных спутников¹³⁶.

связи олово — галоген, так как при замене в соединениях $R'R''R^*SnHal$ атома галогена на углеродный радикал динамика перестает фиксироваться методом ЯМР^{130, 131, 137–139}.

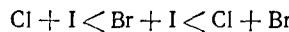
В 131 получены прямые доказательства взаимосвязи между инверсией при атоме олова и обменом атомов галогена в производных $R'R''R^*SnHal$. При ЯМР-исследовании соединений ($Hal=Cl$ и I , $R^*=C_6H_5(CH_3)_2CCH_2$, $R'=CH_3$ и $R''=C_6H_5CH_2$) оказалось, что скорости межмолекулярного обмена в точности равны скоростям инверсии у атома олова и, возможно, оба эти процесса протекают по одному механизму.

При более детальном обсуждении ассоциативного механизма обмена галогенами в соединении $R'R''R^*SnHal$, сопровождающегося рацемизацией асимметрического атома олова, рассмотрено¹³¹ два варианта — с одним или двумя мостиковыми атомами галогена:

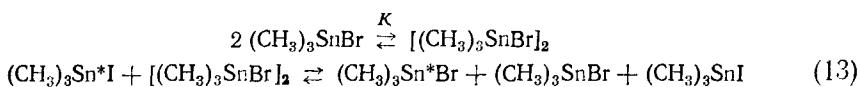


которые согласуются с бимолекулярным характером процесса.

Реакция невырожденного обмена анионоидными остатками в производных R_3SnX (процесс (12), $X \neq Y$, $R_nM=R_3Sn$), в том числе и для случая, когда хотя бы один из заместителей X или Y является атомом галогена, исследованы методом ЯМР главным образом на примере систем с $R=CH_3$,^{123–128, 140}. При ЯМР-изучении смесей этих соединений ($Y=Cl, Br, I$) авторы¹²³ обнаружили, что скорость реакции (12) для оловоорганических галогенидов изменяется в ряду:



Впоследствии несколькими группами авторов были предприняты более подробные исследования обменной реакции (12) в производных trimетилолова^{124–126}. Так, Редль и Винокур¹²⁴ при изучении этой реакции в циклогексане ($X=Cl$, $Y=I$) нашли, что кажущаяся константа скорости реакции с ростом температуры в интервале от 33 до 95° не растет, а уменьшается*. Кроме того, было выяснено, что порядок реакции по каждому из компонентов неодинаков, не является целочисленным и существенно меняется с изменением температуры. Совокупность фактов, полученных в¹²⁴, свидетельствует, что в смесях оловоорганических соединений реакция (12) имеет сложную кинетику. По мнению авторов, в растворе могут устанавливаться различного рода ассоциативные равновесия, предшествующие собственно обменному процессу:



При этом скорость обмена описывается следующим выражением:

$$v = k_{\text{каж}} [(CH_3)_3SnI] [(CH_3)_3SnBr]^2 = kK [(CH_3)_3SnI] \cdot [(CH_3)_3SnBr]^2 \quad (14)$$

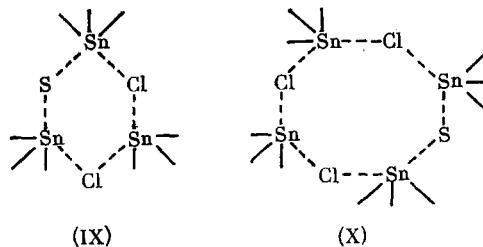
* Аналогичное явление, как уже упоминалось, наблюдалось в работе¹⁰⁸ при исследовании обменных реакций в производных $(R_2TiOR')_2$.

Поскольку порядок реакции по $(\text{CH}_3)_3\text{SnBr}$, найденный экспериментально, равен 2,6, то возможно, что до акта обмена образуются не только димеры, но и ассоциаты с большим числом членов. Увеличение температуры, с одной стороны, должно способствовать ускорению реакции обмена за счет роста k , а с другой стороны, будет приводить к снижению концентрации ассоциатов (уменьшение K в выражении (14)). В том случае, если последний эффект по абсолютной величине превышает первый, суммарная скорость процесса должна уменьшаться с ростом температуры.

Несколько позже методом ЯМР ^1H при $\text{R}_n\text{M} = (\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ и $\text{X} = \text{Cl}$ и $\text{Y} = \text{I}$ в толуоле найдено¹²⁵, что реакция (12) имеет при 27° примерно третий суммарный порядок, указывающий также на возможность ассоциативного механизма, хотя скорость рассматриваемого процесса в интервале температур от -70° до 30° не снижается с ростом температуры, как показано в¹²⁴, а растет. При более высоких температурах, однако, не было температурной воспроизводимости спектра ЯМР ^1H . Было установлено, что скорость обмена заметно увеличивается при переходе от толуола к пиридину, тогда как при замене $\text{Y} = \text{I}$ на $\text{Y} = \text{SC}_6\text{H}_5$ или $\text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5$ наблюдается замедление обменного процесса. В последующем реакции (12) были исследованы также и для случая, когда один из анионидных остатков содержит атом серы ($\text{Y} = \text{SCH}_3$ ¹²⁷ и SC_6H_5 ^{140, 141}).

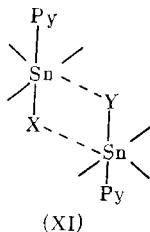
В работе¹²⁷ отмечено, что при $\text{X} = \text{Cl}$ и $\text{Y} = \text{SCH}_3$ обменная реакция (12) в хлористом метилене является быстрой не только в масштабе времени между ЯМР ^1H , но и в масштабе ЯМР ^{119}Sn , причем с понижением температуры раствора происходит лишь некоторое уширение сигнала ЯМР ^1H . К сожалению, отсутствие в работе¹²⁷ данных о концентрации изученных соединений не позволяет сопоставить полученные результаты с данными более ранней¹²³ и более поздних ($\text{X} = \text{Cl}$, $\text{Y} = \text{SC}_6\text{H}_5$)^{140, 141} работ.

Исследование закономерностей обменного процесса (12) при $\text{R}_n\text{M} = (\text{CH}_3)_3\text{Sn}$, $\text{X} = \text{Cl}$ и $\text{Y} = \text{SC}_6\text{H}_5$, выполненное в¹⁴¹, позволило получить дополнительную информацию о механизме обменных реакций с участием оловоорганических галогенидов. Оказалось, что при проведении реакции в толуоле проявляется «обратная» зависимость скорости обмена от температуры, и энергия активации имеет отрицательное значение ($-2,3$ ккал/моль). При этом вычисленные порядки реакции (2,8 по $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ и 1,0 по $(\text{CH}_3)_3\text{SnSC}_6\text{H}_5$) не зависят существенно от температуры; энтропия активации процесса имеет большую отрицательную величину ($-62,0$ ккал/моль·град). Эти результаты позволили предположить, что в относительно инертных средах реакция протекает по ассоциативному механизму с промежуточным образованием циклических переходных состояний:



Поскольку особенности ассоциативного механизма обмена в решающей степени определяются способностью соединений R_3SnX к ассоциа-

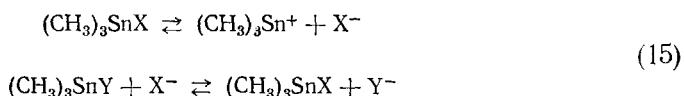
ции в инертных средах, можно было ожидать кардинального изменения его при исследовании процесса в сольватирующих растворителях. В этом случае в элементарном акте реакции могут участвовать сольватированные оловоорганические молекулы.



С этих позиций нашло объяснение резкое ускорение в пиридине обменного процесса (12) ($R_nM = (CH_3)_3Sn$, $X=Cl$ и $Y=I$), которое найдено в ¹²⁵ и для которого предложено переходное состояние (XX).

Еще более сложным механизмом обмена (12) может оказаться в растворителях средней сольватирующей способности. В этом случае равновесие $R_3SnX + B \rightleftharpoons R_3SnX \cdot B$ может быть смещено вправо не очень сильно, и в элементарном акте могут принимать участие как сольватированные, так и несольватированные молекулы. По-видимому, с этим связана двойственность наблюдающихся ¹⁴⁰ при переходе от толуола к тетрагидрофурану изменений в обмене (12) при $X=Cl$ и $Y=SC_6H_5$ ($R_nM = (CH_3)_3Sn$), в ТГФ процесс замедляется при температурах ниже -30° и ускоряется при более высоких температурах.

В работах ^{124, 125} в качестве наиболее вероятного механизма обменной реакции (12) применительно к оловоорганическим соединениям рассматривается ассоциативный механизм. Недавно появились две работы ^{126, 128} по обменным реакциям (12) ($R_nM = (CH_3)_3Sn$; $X, Y=Hal$, $X \neq Y$), в которых для объяснения результатов принят диссоциативный механизм, включающий предварительную диссоциацию оловоорганического галогенида и последующую атаку галоген-аниона по недиссоциированной молекуле:



Авторы ¹²⁶ изучали реакцию (12) в толуоле. К сожалению, они не проводили ее детального кинетического анализа, а свой вывод о предпочтительности механизма (15) основывают лишь на том факте, что при добавлении к исследуемым растворам малых количеств ($\sim 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) молекулярного иода наблюдается замедление обмена, и что константа скорости псевдопервого порядка линейно зависит при этом от $[I_2]^{-1/2}$. Авторы ¹²⁶ полагают, что молекулярный иод связывает образующиеся при диссоциации (15) ионы галогена, тем самым уменьшая их эффективную концентрацию в растворе, и, соответственно, снижая скорость обменной реакции (большее ингибирующее действие I_2 на обменивающиеся системы с участием $(CH_3)_3SnI$, по мнению авторов ¹²⁶, согласуется с увеличением константы стабильности комплексного иона $[I_2X]^-$ в ряду $I_3^- > I_2Br^- > I_2Cl^-$).

Авторы работы ¹²⁸, исследовавшие реакцию (12) в хлороформе и хлористом метилене, склоняются в пользу ионного механизма на основании того, что с ростом полярности среды наблюдается увеличение константы скорости псевдопервого порядка. По их мнению, в рамках ассоциа-

тивного механизма обмена изменение полярности среды не должно сказываться столь заметным образом. В работе¹²⁸ определены также некоторые термодинамические характеристики рассматриваемой реакции. Показано в частности, что обмен имеет большую отрицательную величину энтропии активации и довольно низкие энергии активации. Кроме того, найдено, что величина τ_A^{-1} линейным образом зависит от квадрата концентрации компонентов реакции. Этот последний факт был интерпретирован авторами как указание на второй порядок реакции обмена не только в изученных ими случаях, но и для системы (12) при $X=Cl$ и $Y=I$, которая была исследована в¹²⁵ и для которой был найден суммарный третий порядок реакции.

Можно однако полагать, что расхождение в выводах работ^{124, 125} и^{126, 128} — результат недоразумения и связано с тем, что авторы^{126, 128} использовали при кинетических расчетах константы скорости псевдопервого порядка. Простой анализ* показывает, что обнаружение методом ЯМР-спектроскопии линейной зависимости τ_A^{-1} от $[A]^2$ неизбежно приводит к выводу о третьем порядке рассматриваемой реакции, который подтвержден экспериментально в¹²⁵.

Переходя к обсуждению наблюдений^{136, 138}, использованных в качестве аргументов в пользу ионного механизма обменных реакций (12), следует отметить, что эти наблюдения согласуются и с ассоциативным механизмом этих реакций. Так, например, ингибирующее действие малых количеств молекулярного иода может быть связано с тем, что молекулы I_2 , координируясь с оловоорганическими галогенидами, препятствуют образованию ассоциатов типа (IX) и (X). Что касается влияния больших количеств молекулярного иода, то они будут действовать как обычные основные добавки.

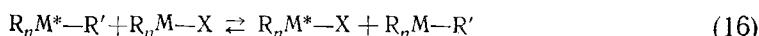
Отмеченный в¹²⁸ эффект увеличения скорости обмена при исследовании реакции в более полярных средах в рамках ассоциативного механизма можно объяснить усилением полярности связи $Sn-X$. В этом случае увеличивается электрофильность атома металла и нуклеофильность анионидного остатка и, соответственно, возрастает способность молекул металлоганического галогенида к образованию ассоциатов (IX) и (X). Как следствие, в полярных средах кажущаяся скорость обмена должна увеличиться. Следует подчеркнуть, что ионизация оловоорганических галогенидов, предложенная в работе¹²⁶, маловероятна в инертных средах. Наконец, с позиций ионного механизма не поддаются объяснению ни высокие и нецелочисленные порядки рассматриваемой реакции, наблюдавшиеся в ряде случаев, ни обратная температурная зависимость кажущейся скорости реакции^{124, 141}.

Таким образом, с позиций имеющихся фактов ассоциативный механизм реакции (12) применительно к оловоорганическим производным представляется более вероятным. Ясно, однако, что более строгое подтверждение этого предположения требует дополнительных исследований, в частности, для случая, когда анионидные остатки X и Y являются галогенами.

* Скорость обменной реакции с участием и молекул реагента A , и молекул реагента B дается следующим уравнением: $d[A]/dt = k[A]^n[B]^m$. В свою очередь время жизни обменивающейся частицы в положении A (τ_A) связано со скоростью реакции следующим выражением¹⁴²: $d[A]/dt = \tau_A^{-1} [A]$. Таким образом, $\tau_A^{-1} = k[A]^{n-1}[B]^m$. Аналогично, для τ_B имеем: $\tau_B^{-1} = k[A]^n[B]^{m-1}$. Экспериментальное определение величин τ_A и τ_B при различных значениях $[A]$ и $[B]$ позволяет, таким образом, найти величины m и n . При этом для случая, когда $[A] = [B]$, возможно определение лишь суммарного порядка реакции $m+n$: $\tau_A^{-1} = k[A]^{m+n-1}$.

IV. С,Э-ПЕРЕХОДЫ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ГРУППИРОВОК

В литературе имеется несколько сообщений, относящихся к исследованию переходов металлорганических группировок между такими анионидными остатками как углеродный (R) и гетероатомный радикалы^{19, 37, 143, 144}:

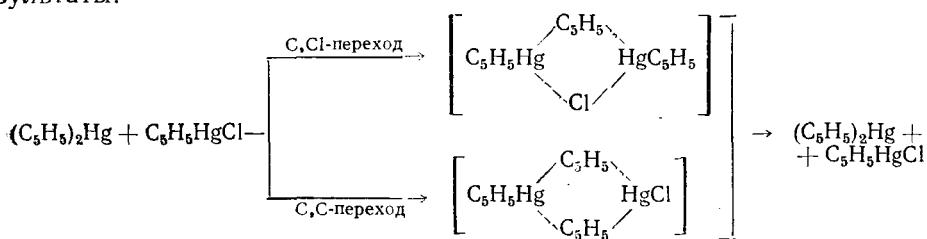


Так, в 143 в спектре ЯМР ^1H эквимолярной смеси дифенилртути с фенилмеркурбромидом ($R=R'=C_6\text{H}_5$, $M=\text{Hg}$, $X=\text{Br}$) в диметилсульфоксиде уже при 34° наблюдается уширение сигналов *ортого*- и *мета*-протонов, отвечающих обоим соединениям, а также сигналов, обусловленных вицинальным спин-спиновым взаимодействием $^{199}\text{Hg}—\text{C}—\text{C}—^1\text{H}$. Поскольку этот эффект не наблюдается при исследовании любого из этих соединений в отдельности, было констатировано, что он связан с осуществлением в растворе достаточно интенсивных С,Br-переходов фенилртутных группировок.

В ряду кадмийорганических соединений реакции вида (16) могут быть констатированы на основе известных результатов изучения двух типов — арильных и метильных. В частности, в работе¹⁴⁴ некоторые данные о процессе (16) получены методом ЯМР ^{19}F для случая перфторарильных производных $\text{Cd}(R=R'=C_6\text{F}_5, X=\text{I})$. Исследование этой реакции в различных сольватирующих растворителях (ДМСО, ДМФА и др.) позволило выявить определенную зависимость ее скорости от характера среды.

В связи с обнаружением ускорения обмена метильными радикалами в диметилкадмии каталитическими количествами $\text{CH}_3\text{CdOCH}_3$, и вообще $\text{CH}_3\text{CdOR}''$ ¹⁹ в работах^{19, 37} проведено исследование методом ЯМР ^1H процесса (16) для $R=R'=\text{CH}_3$ и $X=\text{OR}''$. Оказалось, однако, что его механизм весьма сложен и что тетramerные молекулы $\text{CH}_3\text{CdOR}''$ ¹⁴⁵ практически не оказывают на него каталитического влияния*. Высказано предположение^{19, 37}, что катализ рассматриваемого обменного процесса осуществляется не тетramerами молекул $\text{CH}_3\text{CdOR}''$, а небольшими количествами димерных или мономерных молекул. При этом скорость процесса в присутствии добавок $\text{CH}_3\text{CdOR}''$ возрастает в ряду³⁷: $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} > > \text{CH}_3\text{O} > \text{изо-}\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

Проблема двойственности возможного механизма реакции возникает также при анализе данных ЯМР-спектроскопии, полученных в³⁵ для циклопентадиенильных производных ртути. Данные³⁵ позволили заключить, что в смеси соединений $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Hg}$ и $\text{C}_5\text{H}_5\text{HgCl}$ происходят интенсивные межмолекулярные обмены. Учитывая, однако, известную лабильность связи $\text{C}_5\text{H}_5\text{Hg}$, можно указать по крайней мере два принципиально различных процесса, которые удовлетворительно объясняют полученные результаты:



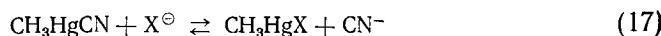
* Свидетельством в пользу этого служит, в частности, обнаружение в спектре ЯМР ^1H смеси $(\text{CH}_3)_2\text{Cd} + \text{CH}_3\text{CdOCH}_3$ спутников сигнала OCH_3 -группы, обусловленных вицинальным спин-спиновым взаимодействием $^{111}/^{113}\text{Cd}—\text{O}—\text{C}—^1\text{H}$ ³⁷.

Очевидно, C,Cl-переходы в рассматриваемой системе безусловно реализуются. Однако специфика σ -связей C_5H_5-Hg вызывает предположение, что одновременно с этим в системе осуществляются также соответствующие C,C-переходы³⁵.

При $R=CN$ обмен в смесях (16) относится к реакциям C,Э-типа лишь по формальным признакам. Однако, учитывая, что в органических производных рассматриваемых здесь непереходных металлов связь R_nM-CN является в значительной степени ковалентной, рассмотрение C,Э-переходов для случая $R=CN$ представляется целесообразным также выполнить в этом разделе.

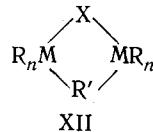
В работах^{104, 122}, C,Э-переходы группировок R_nM-CH_3Hg (см. (16)) исследованы для случая $R'=CN$ и $X=Hal$ или SR'' . Показано, что при этом в случае $X=Hal$ исследованные системы располагаются в следующий ряд по возрастанию скорости обмена в зависимости от природы атома галогена: $I < Cl < Br$. При изучении концентрационной зависимости скорости этого обмена при $X=Cl$ ¹²² или SR'' ^{116, 104} в ДМФА найдено, что реакция бимолекулярна и имеет первый порядок по каждому из компонентов. Скорость реакции резко возрастает также при замене ДМФА в качестве растворителя на пиридин¹²².

Исследование реакции (15) для R_nM-CH_3Hg выполнено также в водных растворах при $R'=CN$ и различных по свойствам анионоидных остатках X ¹²¹. На основании кинетических ЯМР-измерений показано, что для $X=OH$ (при $pH > 9$), Cl , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ возможен механизм анионной атаки



тогда как для обмена в системах с $X=OH$ (при $pH < 9$) и CH_3COO^- , по-видимому, имеет место прямая обменная реакция (16).

Исходя из полученных данных, в¹⁰⁴ рассмотрено два принципиально различных пути протекания обменной реакции (16) для R_nM-CH_3Hg . Первый предполагает образование циклического переходного состояния (XII) (R_nM-CH_3Hg , $R'=CN$):



тогда как в рамках второго реакция протекает через предобменные равновесия, в которых образуются ионы или ионные пары, разделенные растворителем. Вопрос о механизме исследован в работе¹⁰⁴ при количественном изучении обмена в системе (16) (R_nM-CH_3Hg , $R'=CN$) в ДМФА для широкого набора заместителей X . Оказалось, что полученный ряд изменения скорости обмена:



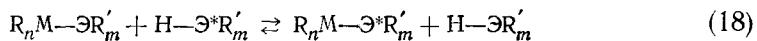
не совпадает с известной последовательностью увеличения ионности связи $Hg-X$ ($RS < CN < Br < SCN < Cl < OCOCH_3$). Кроме того, было найдено, что константы скорости обменных реакций, вычисленные на основании констант ионизации соединений $RHgX$, заметно меньше экспериментально найденных величин, особенно для случая соединений с высококовалентной связью $Hg-S$.

Таким образом, наиболее вероятным механизмом обмена в производных CH_3HgX в аprotонных растворителях является ассоциативный механизм, сопровождающийся промежуточным образованием циклических

переходных состояний (XII). В том случае, когда и X , и R' в (XII) — заместители, содержащие неподеленные пары электронов (Hal , SCN , SR''), скорость обмена слишком велика, чтобы его можно было наблюдать во временном масштабе метода ЯМР. Замена одного анионоидного остатка R' на достаточно полярную, но менее склонную к координации с атомом металла группу SCN , сопровождается уменьшением константы скорости реакции по крайней мере на четыре порядка, так что изучение обмена в этих системах становится доступным в масштабах времени ЯМР ^1H . Замена же второго анионоидного остатка на SCN -группу приводит к тому, что обменная реакция в этом случае становится медленной в тех же масштабах.

**V. ОБМЕН МЕТАЛЛОГАНИЧЕСКИХ ГРУППИРОВОК НА ПРОТОН,
ПРОТЕКАЮЩИЙ С РАЗРЫВОМ СВЯЗИ ҚАТИНОИДНАЯ ЧАСТИЦА —
ГЕТЕРОАТОМ (Э,Э-ПЕРЕХОДЫ В РАМКАХ ОБМЕНОВ ТИПА
МЕТАЛЛ — ПРОТОН)**

Среди различных типов межмолекулярной динамики наименее изученными представляются также невырожденные Э,Э-переходы, в рамках которых происходит равновесный обмен протона и металлоганической группировкой:

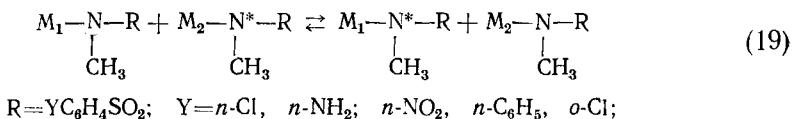


По-видимому, первое наблюдение подобного рода динамики содержится в работе¹⁴⁶, где существование быстрого в шкале времени ПМР процесса (18) констатируется на основании данных ЯМР-исследования смесей уксусной кислоты и олово- или свинецорганических ацетатов. Авторы¹⁴⁶ указали также, что замена фенильных групп в $\text{R}_n\text{M}=\text{R}_3\text{Sn}$ на циклогексильные и изопропильные сопровождается замедлением обменного процесса.

Анализ имеющихся литературных данных свидетельствует, что упоминаний об отдельных наблюдениях реакций (18) методом ЯМР пока немного. Так, например, в спектре ЯМР ^1H смеси $\text{CH}_3\text{CdOCH}_3 + \text{HOCH}_3$ не наблюдалось отдельно двух сигналов OCH_3 -групп, отвечающих индивидуальным соединениям, и этот результат был интерпретирован как свидетельство наличия межмолекулярного обмена OCH_3 -группами³⁷.

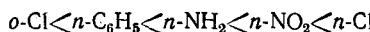
Следует отметить, что специальное рассмотрение методом ЯМР обменных процессов типа металл — протон в смесях ЭН-кислот и их металлоганических производных началось относительно недавно, причем эти реакции исследовались главным образом в плане сравнения с процессами протон — протон в ЭН-кислотах и металл — металл в их металлоганических производных.

В частности, такого рода сопоставление, позволяющее оценить относительную подвижность атома водорода и металлоганических группировок для случая $\mathcal{E}=\text{N}$ и $\text{M}=\text{Hg}$, выполнено в¹⁰ на примере N-метилбензолсульфонамидов и их N-фенилрутутных производных:



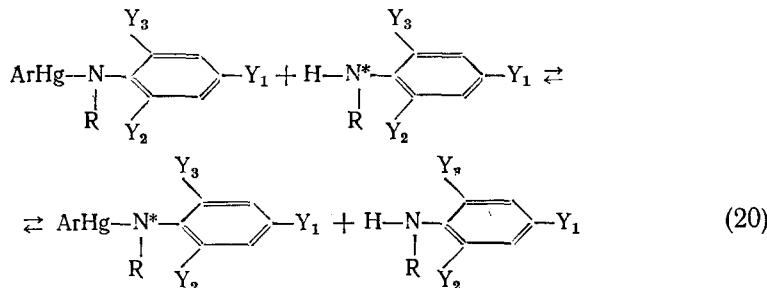
- а) $\text{M}_1=\text{M}_2=\text{H}$, обмен типа протон — протон;
- б) $\text{M}_1=\text{M}_2=\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}$, обмен типа металл — металл;
- в) $\text{M}_1=\text{H}$, $\text{M}_2=\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}$, обмен типа металл — протон

Анализ полученных результатов позволил установить, что в смеси пиридиновых растворов рассматриваемых NH-кислот и их N-фенилртутных производных, помимо характерных для индивидуальных соединений вырожденных обменов (19а) и (19б), происходит также еще один тип обмена, заключающийся во взаимных переходах атомов водорода и фенилртутных группировок между одними и теми же сульфонамидными остатками (реакция 19в). Скорость этого обмена весьма чувствительна к природе заместителя в фенилсульфонамидной группировке; увеличение скорости обмена (19в) происходит в ряду:



На примере системы с $Y=n\text{-Cl}$ было показано, что рассматриваемый обмен протекает в нитрометане несколько медленнее, чем в пиридине, а в хлороформе много медленнее, чем в пиридине и нитрометане. Авторы¹⁰ установили, что при определенных условиях группировка HgC_6H_5 оказывается более подвижной в реакциях межмолекулярного обмена, чем атом водорода.

Количественное изучение обменного процесса типа металл — протон, сопровождающегося обменом арилртутной группировки на атом водорода, выполнено в¹¹⁶ на примере бензолсульфонанилидов и их N-арилртутных производных в смеси пиридин — хлорбензол (2:3):



$R = C_6H_5SO_2$;

а) $Y_2 = \text{CH}_3$; $\text{Ar} = C_6H_5$; $Y_3 = \text{H}$; $Y_1 = \text{H}$, Br , NO_2 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$;

б) $Y_2 = Y_3 = \text{CH}_3$; $\text{Ar} = C_6H_5$; $Y_1 = \text{Br}$;

в) $Y_3 = \text{CH}_3$; $\text{Ar} = C_6H_5$; $Y_1 = Y_2 = \text{Br}$;

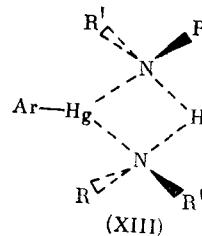
г) $Y_2 = \text{CH}_3$; $Y_3 = \text{H}$; $Y_1 = \text{Br}$; $\text{Ar} = n\text{-XC}_6H_4$,

$X = \text{OCH}_3$, Cl , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$

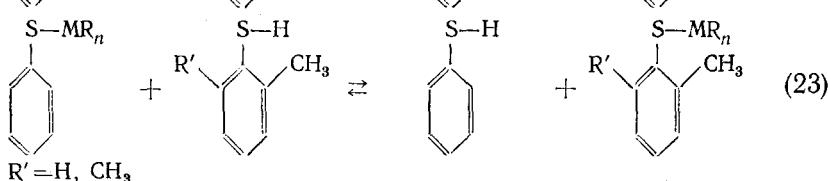
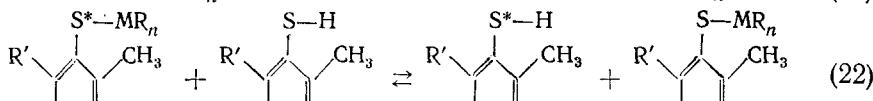
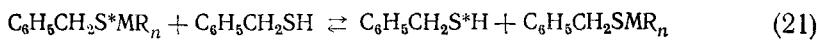
Из полученных данных следует, что реакция (20а) ускоряется электроноакцепторными заместителями в арильном радикале Y_1 при атоме азота и замедляется электронодонорными. В то же время и электроноакцепторные, и электронодонорные заместители в арилртутной группировке способствуют ускорению этого обменного процесса. На примере системы (20б) в¹¹⁶ показано, что реакция (20) имеет первый порядок по каждому из реагентов, а ее энергия активации составляет $11,3 \pm 1,3$ ккал/моль. Было также продемонстрировано, что пространственные препятствия, возрастающие при переходе от (20а) к (20б), и в большей степени внутримолекулярная координация (возможная при переходе от (20б) к (20в)) способствуют замедлению скорости обмена типа металл — металл.

Все результаты позволили сделать вывод, что обменная реакция (19) является бимолекулярным процессом и протекает через промежуточное

образование циклического переходного состояния (XIII):

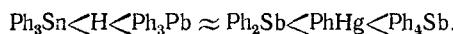


При исследовании обмена металлоганических группировок на протон, сопровождающегося разрывом и перераспределением связей $M-S$ и $H-S$, в качестве модельных систем были использованы бензилмеркаптан¹⁰² или замещенные тиофенолы и соответствующие металлоганические производные^{102, 114, 115}:



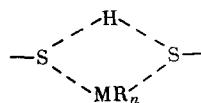
Найдено, что обмен (21) является медленным во временной шкале метода ЯМР. Учитывая это обстоятельство, а также и то, что вырожденный обмен PhHg -группировками в растворах $C_6H_5CH_2SHgPh$ в хлорбензоле (8) является быстрым, можно сделать вывод, что, как и в случае соединений со связями $N-H$ и $N-Hg$, PhHg -группировка оказывается более способной к реакциям межмолекулярного обмена, чем атом водорода.

Изучение спектров ПМР смесей (22) в хлорбензоле показало¹¹⁴, что обмен типа металл — протон оказывается быстрым лишь в случае $R_nM = SbPh_4$. Во всех остальных системах реакция (22) оказывается медленной в классической шкале времени ЯМР даже при высоких температурах. При исследовании спектров ПМР смесей (23) в хлорбензоле было найдено, что металлоганические группировки и протон располагаются в следующий ряд по возрастанию способности этих катионидных частиц к реакциям межмолекулярного обмена:



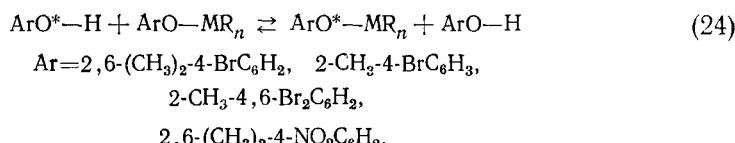
Анализ концентрационной зависимости скорости реакции (23) ($R_nM = SbPh_3$, $R' = H$) показал, что она имеет первый порядок по каждому компоненту. Кроме того, пространственные препятствия, возрастающие при переходе от 2-метилтиофенола и его производных к 2,6-диметилтиофенолу и его производным замедляют реакцию обмена. Изучение влияния на скорость реакции (23) различных факторов, влияющих на протекание радикальных процессов (УФ-облучение, кислород воздуха, добав-

ки фенотиазина как ингибитора) с достаточной определенностью показало, что этот процесс протекает не по радикальному механизму. Было предположено, что механизм реакции обмена типа металл — протон носит ассоциативный характер и включает образование циклического переходного состояния с делокализованными связями.



Переход от растворов систем (22) и (23) в относительно инертном хлорбензоле к растворам тех же систем в пиридине приводит к ускорению обмена типа металл — протон (22) только в одном случае, а именно для $R' = H$, $R_nM = PhHg$. Во всех остальных системах реакция остается медленной в шкале времени ПМР. Таким образом и в пиридине $PhHg$ -группировка оказывается наиболее подвижной по сравнению с Ph_3Sn -, Ph_3Pb - и Ph_2Sb -группами. Эффект ускорения обмена типа металл — протон под действием пиридина в случае других R_nM -групп показан на примере реакции (23) ($R_nM = Ph_3Sn$ или Ph_3Pb).

Реакция обмена типа металл — протон, происходящая с разрывом связей $M—O$ и $H—O$, исследована на примере смесей замещенных фенолов с их металлорганическими производными¹¹⁷:



Были отмечены следующие основные особенности реакции (24) при 33°: а) группировка $PhHg$ является наиболее, а Ph_3Sn — наименее подвижной в реакциях межмолекулярного обмена как в хлороформе, так и в пиридине; б) увеличение электроноакцепторных свойств Ar приводит к увеличению скорости обмена; в) переход от растворов соответствующих систем в хлороформе к растворам в пиридине также ускоряет процесс (24).

Общность указанных закономерностей с данными, полученными ранее для связей $M—N$ и $H—N$, с одной стороны, и $M—S$ и $H—S$, с другой, позволила предположить, что и в случае связей $M—O$ и $H—O$ обмен типа металл — протон протекает по ассоциативному механизму с образованием циклических переходных состояний с делокализованными связями, хотя необходимы дополнительные количественные данные для более подробного исследования механизма указанного процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, «Мир», М., 1973.
2. О. А. Реготов, И. П. Белецкая, В. И. Соколов, Механизмы реакций металлорганических соединений, «Химия», М., 1972.
3. А. И. Юродский, Химия изотопов, Изд-во АН СССР, М., 1957.
4. А. И. Шатеништейн, Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях, Изд-во АН СССР, М., 1960.
5. В. К. Погорелый, И. П. Грагеров, Успехи химии, 39, 1856 (1970).
6. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Современная неорганическая химия, «Мир», М., 1969, ч. 1.
7. Ф. Басоло, Р. Пирсон, Механизмы неорганических реакций, «Мир», М., 1971.
8. Дж. Кендин, К. Тейлор, Д. Томпсон, Реакции координационных соединений переходных металлов. «Мир», М., 1970.

9. *Л. И. Бударин, К. Б. Яцимирский*, Успехи химии, 37, 469 (1968).
10. *L. A. Fedorov, A. S. Peregudov, D. N. Kravtsov*, J. Organometal. Chem., 40, 251 (1972).
11. *C. S. Johnson*, in Advances in Magnetic Resonance, v. 1, ed. *J. S. Waugh*, Acad. Press, N. Y., 1965, p. 33.
12. *T. L. Brown*, Accounts Chem. Research, 1, 23 (1968).
13. *N. S. Ham, T. Mole*, in Progress in NMR, v. 4, ed. *J. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe*, 1969, p. 91.
14. *J. P. Oliver*, in Advances of Organometal. Chem., v. 8, ed. *F. G. A. Stone, R. West*, 1970, p. 167.
15. *H. M. Сергеев*, Успехи химии, 42, 769 (1973).
16. *A. L. Allred, C. R. McCoy*, Tetrahedron Letters, 1960, 25.
17. *C. R. McCoy, A. L. Allred*, J. Am. Chem. Soc., 84, 912 (1962).
18. *R. E. Dessa, F. Kaplan, G. R. Coe, R. M. Salinger*, Там же, 85, 1191 (1963).
19. *N. S. Ham, E. A. Jeffery, T. Mole, J. K. Saunders, S. N. Stuart*, J. Organometal. Chem., 8, 17 (1967).
20. *K. Henold, J. Soulati, J. P. Oliver*, J. Am. Chem. Soc., 91, 3171 (1969).
21. *W. Bremer, M. Winokur, J. D. Roberts*, Там же, 92, 1080 (1970).
22. *H. D. Vissar, L. P. Stodulski, J. P. Oliver*, J. Organometal. Chem., 24, 563 (1970).
23. *B. L. Dyatkin, B. I. Martynov, I. L. Knunyants, S. R. Sterlin, L. A. Fedorov, Z. A. Стумбревичуте*, Tetrahedron Letters, 1971, 1345.
24. *J. Soulati, K. L. Henold, J. P. Oliver*, J. Am. Chem. Soc., 93, 5694 (1971).
25. *A. D. Cardin, P. D. Ellis, J. D. Odom, J. W. Howard*, Там же, 97, 1672 (1975).
26. *J. P. Maher, D. F. Evans*, Proc. Chem. Soc., 1961, 208.
27. *J. P. Maher, D. F. Evans*, J. Chem. Soc., 1963, 5534.
28. *J. V. Hatton*, Там же, 40, 933 (1964).
29. *A. G. Lee, G. M. Sheldrick*, J. Chem. Soc., A, 1969, 1055.
30. *A. G. Lee, G. M. Sheldrick*, Chem. Commun., 1969, 441.
31. *A. G. Lee*, J. Chem. Soc., A, 1970, 2157.
32. *H. S. Ham, E. A. Jeffery, T. Mole, S. N. Stuart*, Chem. Commun., 1967, 254.
33. *E. M. Seitz, S. D. Hall*, J. Organometal. Chem., 15, P7 (1968).
34. *K. Flatau, H. Musso*, Angew. Chem., Int. Ed., 9, 379 (1970).
35. *А. Н. Несмиянов, Н. С. Кочеткова, Л. А. Федоров, Р. Б. Материкова*, ДАН СССР, 199, 361 (1971).
36. *G. Klose*, Ann. Phys., 8, 220 (1961).
37. *E. A. Jeffery, T. Mole*, Austral. J. Chem., 21, 1187 (1968).
38. *H. Dreeskamp, K. Hildenbrand*, Z. Naturforsch., 23a, 940 (1968).
39. *F. Huat, E. Henry-Basch, P. Freon*, Bull. soc. chim. France, 1970, 1426.
40. *R. E. Dessa, T. J. Flaut, H. H. Jaffe, G. F. Reynolds*, J. Chem. Phys., 30, 1422 (1959).
41. *D. W. Moore, J. A. Harpe*, J. Phys. Chem., 65, 224 (1961).
42. *J. V. Hatton, W. G. Schneider, W. Siebrand*, J. Chem. Phys., 39, 1330 (1963).
43. *M. D. Rausch, J. R. Van Wazer*, Inorg. Chem., 3, 761 (1964).
44. *Л. А. Федоров, Э. И. Федин, Б. А. Квасов, И. П. Белецкая*, Ж. структ. химии, 10, 247 (1969).
45. *K. A. Lauchlan, D. H. Whiffen, L. W. Reeves*, Mol. Phys., 10, 131 (1966).
46. *Л. А. Федоров, З. А. Стумбревичуте, А. К. Прокофьев, Э. И. Федин*, ДАН СССР, 209, 134 (1973).
47. *F. J. Weigert, J. D. Roberts*, Inorg. Chem., 12, 313 (1973).
48. *C. G. Krespan*, J. Org. Chem., 25, 105 (1960).
49. *T. D. Coyle, S. L. Stafford, F. G. A. Stone*, Spectrochim. Acta, 17, 968 (1961).
50. *J. Downs*, J. Chem. Soc., 1963, 5273.
51. *Л. А. Федоров, З. А. Стумбревичуте, Б. Л. Дяткин, Б. И. Мартынов, С. Р. Стерлин*, ДАН СССР, 204, 1135 (1972).
52. *А. Н. Несмиянов*, Уч. зап. Московск. ун-та, 1950, вып. 132, 5.
53. *G. F. Reynolds, S. R. Daniel*, Inorg. Chem., 6, 480 (1967).
54. *J. P. Maher, D. F. Evans*, Proc. Chem. Soc., 1963, 176.
55. *J. P. Maher, D. F. Evans*, J. Chem. Soc., 1965, 637.
56. *G. D. Shier, R. S. Grago*, J. Organometal. Chem., 5, 330 (1966).
57. *H. Kurosawa, R. Okawara*, Там же, 14, 226 (1968).
58. *H. Kurosawa, M. Tanaka, R. Okawara*, Там же, 12, 241 (1968).
59. *J. P. Maher, M. Evans, M. Harrison*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 199.
60. *H. C. Bell, J. R. Kalmann, J. P. Pinney, S. Sternhell*, Tetrahedron Letters, 1974, 3391.
61. *L. Ernst*, J. Organometal. Chem., 82, 319 (1974).
62. *K. C. Williams, T. L. Brown*, J. Am. Chem. Soc., 88, 5460 (1966).
63. *K. Moedritzer*, Organometal. Chem. Rev., 1, 179 (1966).
64. *J. J. Burke, P. C. Lauterbur*, J. Am. Chem. Soc., 83, 326 (1961).
65. *H. C. Clark, J. T. Kwon, L. W. Reeves, E. J. Walls*, Canad. J. Chem., 41, 3005 (1963).

66. Л. А. Федоров, Э. И. Федин. Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 787.
67. M. Gielen, M. DeClercq, B. De Poorter, *J. Organometal. Chem.*, 34, 305 (1972).
68. H. Zimmer, O. A. Homberg, *J. Org. Chem.*, 31, 947 (1966).
69. G. Singh, *J. Organometal. Chem.*, 11, 133 (1968).
70. H. Dreeskamp, G. Stogmeir, *Z. Naturforsch.*, 22a, 1458 (1967).
71. H. G. Kuivila, J. L. Considine, R. J. Mynoit, R. H. Sarma, *J. Organometal. Chem.*, 55, C 11 (1973).
72. T. N. Mitchell, Там же, 59, 189 (1973).
73. M. J. Cooper, A. K. Holliday, P. H. Makin, P. J. Puddephatt, P. J. Smith. Там же, 65, 377 (1974).
74. D. de Vos, Там же, 104, 193 (1976).
75. D. Seydel, G. J. Murphy, R. L. Lambert, R. E. Mammarella, Там же, 90, 173 (1975).
76. Е. Т. Богородовский, В. С. Завгородний, А. А. Петров. Ж. общ. химии, 45, 2564 (1975).
77. D. Hadzi, A. Novak, *Ber. Busenges. Phys. Chem.*, 64 (1960), 567.
78. M. L. Huggins, *Angew. Chem.*, 83 (1971), 163.
79. N. Muller, D. E. Pritchard, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 248 (1960).
80. K. Yasuda, R. Okawara, *Organometal. Chem. Rev.*, 2, 255 (1967).
81. D. P. N. Satchell, R. S. Satchell, *Chem. Rev.*, 69, 251 (1969).
82. Д. Н. Сэтчелл, Р. С. Сэтчелл, Успехи химии, 42, 1009 (1973).
83. Р. Гиллеспи, Геометрия молекул, «Мир», М., 1975.
84. Л. А. Федоров, З. А. Стюмбревичуте, Б. И. Мартынов, Б. Л. Дяткин, Ж. орг. химии, 11, 489 (1975).
85. Л. А. Федоров, Э. И. Федин, ДАН СССР, 195, 856 (1970).
86. K. H. Thile, Z. anorg. allgem. Chem., 330, 8 (1964).
87. R. C. Dobbie, H. J. Emeleus, *J. Chem. Soc., A*, 1966, 367.
88. D. Breitinger, K. Geske, W. Beitzelschmidt, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 10, 555 (1971).
89. M. R. Kula, C. G. Kreiter, J. Lorberth, *Chem. Ber.*, 77, 1294 (1964).
90. J. Lorberth, M. R. Kula, Там же, 97, 3444 (1964).
91. J. Lorberth, M. R. Kula, Там же, 98, 520 (1965).
92. E. W. Randall, C. H. Yoder, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 3438 (1967).
93. J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, 16, 235 (1969).
94. M. E. Bishop, C. D. Schaeffer, J. J. Zuckerman, Там же, 101, C 19 (1975).
95. B. Walther, K. Thiede, Там же, 32, C 7 (1971).
96. G. M. Sheldrick, J. P. Yesinowski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1975, 870.
97. A. G. Davies, W. R. Symes, *J. Chem. Soc., C*, 1967, 1009.
98. A. J. Leusink, H. A. Budding, J. W. Marsman, *J. Organometal. Chem.*, 13, 155 (1968).
99. A. G. Davies, D. C. Kleinschmidt, P. R. Palan, S. C. Vasishta, *J. Chem. Soc., C*, 1971, 3972.
100. U. Folli, D. Jarossi, F. Taddei, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1973, 1284.
101. U. Folli, D. Jarossi, F. Taddei, Там же, 1973, 638.
102. D. N. Kravtsov, A. S. Peregudov, E. M. Rokhлина, L. A. Fedorov, *J. Organometal. Chem.*, 77, 199 (1974).
103. A. J. Bloodworth, *J. Chem. Soc., C*, 1970, 2051.
104. R. D. Bach, A. T. Weibel, *J. Am. Chem. Soc.*, 27, 2527 (1975).
105. R. D. Bach, E. T. Weibel, Там же, 98, 6241 (1975).
106. H. Kurosawa, K. Yasuda, R. Okawara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 861 (1967).
107. A. G. Lee, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 467.
108. A. G. Lee, G. M. Sheldrick, *Trans. Faraday Soc.*, 67, 7, (1971).
109. A. G. Davies, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc., C*, 1967, 2663.
110. R. Honigschmidt-Grossich, E. Amberger, *Chem. Ber.*, 102, 3589 (1969).
111. E. V. Van den Berghe, D. F. Van de Vondel, G. P. Van der Kelen, *Inorg. Chim. Acta*, 1, 97 (1967).
112. E. W. Abel, D. B. Brady, *J. Organometal. Chem.*, 11, 145 (1968).
113. E. V. Van den Berghe, G. P. Van der Kelen, Там же, 26, 207 (1971).
114. D. N. Kravtsov, A. S. Peregudov, S. I. Pombrik, E. M. Rokhлина, L. A. Fedorov, Там же, 72, 153 (1974).
115. Л. А. Федоров, Д. Н. Кравцов, А. С. Переогудов, С. И. Помбрик, Е. М. Рохлина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 1512.
116. A. S. Peregudov, D. N. Kravtsov, L. A. Fedorov, *J. Organometal. Chem.*, 71, 347 (1974).
117. А. С. Переогудов, Д. Н. Кравцов, Л. А. Федоров, В. М. Пачевская. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 1811.
118. J. Lorberth, H. Vahrenkamp, *J. Organometal. Chem.*, 11, 111 (1968).
119. W. McFarlane, R. J. Wood, *Chem. Commun.*, 1969, 262.
120. P. R. Wells, W. Kitching, R. Henzell, *Tetrahedron Letters*, 1964, 1029.
121. R. B. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 46, 4775 (1967).

122. *L. L. Murrell, T. L. Brown*, *J. Organometal. Chem.*, **13**, 301 (1968).
123. *E. V. Van den Berghe, G. P. Van der Kelen, Z. Eeckhaut*, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **76**, 79 (1967).
124. *G. Redl, M. Winokur*, *J. Organometal. Chem.*, **26**, C 36 (1971).
125. *A. С. Переездов, Л. А. Федоров, Д. Н. Кравцов, Е. М. Рохлина*. *Ж. общ. химии*, **42**, 2194 (1972).
126. *S. O. Chan, L. W. Reeves*, *Inorg. Chem.*, **12**, 1704 (1973).
127. *E. V. Van den Berghe, G. P. Van der Kelen*, *J. Organometal. Chem.*, **72**, 65 (1974).
128. *J. A. Ladd, B. R. Glasberg*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1975**, 2378.
129. *G. J. D. Peddle, G. Redl*, *Chem. Commun.*, **1968**, 626.
130. *G. J. D. Peddle, G. Redl*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 365 (1970).
131. *D. V. Stynes, A. L. Altritt*, *Там же*, **93**, 2666 (1971).
132. *F. P. Boer, J. J. Flynn, H. H. Freedman, S. V. McKinley, V. R. Sandel*, *Там же*, **89**, 5068 (1967).
133. *F. P. Boer, G. A. Doorakian, H. H. Freedman, S. V. McKinley*, *Там же*, **92**, 1225 (1970).
134. *F. P. Boer, F. P. von Remoortere, P. P. North, G. N. Reeke*, *Inorg. Chem.*, **10**, 529 (1971).
135. *P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, S. R. Haddock*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 647.
136. *M. Gielen, M. R. Barthels, M. DeClereq, C. Dehouck, G. Mayence*, *J. Organometal. Chem.*, **34**, 315 (1972).
137. *M. Leguan, Y. Besace, J. P. Ballaquet*, *J. Organometal Chem.*, **144**, C 39 (1978).
138. *K. S. A. Kandil, C. E. Holloway*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 1421.
139. *M. Gielen, S. Simon, Y. Tondeur, M. Van de Steen, C. Hoogzand*, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **83**, 337 (1974).
140. *Е. Д. Корниец, Л. А. Федоров, Д. Н. Кравцов, Э. И. Федин*, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1976**, 2401.
141. *Е. Д. Корниец, Л. А. Федоров, Э. И. Федин, Д. Н. Кравцов*, *Там же*, **1977**, 1526.
142. *I. I. Delprech*, *Bull. soc. chim. France*, **1964**, 2696.
143. *Л. А. Федоров, И. П. Белецкая, Э. И. Федин, Б. А. Квасов, О. А. Рейтова*, *Теор. экспер. химия*, **1967**, 550.
144. *D. F. Evans, R. F. Phillips*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 978.
145. *G. E. Coates, A. Lauder*, *J. Chem. Soc., A*, **1966**, 264.
146. *N. M. Alcock, R. E. Timms*, *Там же, A*, **1968**, 1873.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР, Москва