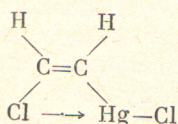


Ю. В. КОЛОДЯЖНЫЙ, А. Д. ГАРНОВСКИЙ, О. Ю. ОХЛОБЫСТИН

**ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ СТЕРЕОИЗОМЕРНЫХ
β-ХЛОРВИНИЛМЕРКУРХЛОРИДОВ**

(Представлено академиком И. Л. Кнунянцем 17 VII 1969)

В ходе работ по изучению внутримолекулярной координации в металлоорганических соединениях (1-6) мы пришли к предположению о сильном донорно-акцепторном взаимодействии между атомами хлора и ртути в *цис*-β-хлорвинилмеркурхлориде:



До сих пор при обсуждении химического поведения этого вещества (в частности, его двойственной реакционной способности) возможность такого взаимодействия, минующего цепь σ,σ-сопряжения, не учитывалась. Мы полагали, что взаимодействие такого типа должно наглядно проявиться в дипольных моментах стереоизомерных β-хлорвинилмеркурхлоридов, поскольку в случае *транс*-изомера внутримолекулярная координация невозможна. Данные о рассчитанных и найденных дипольных моментах этих соединений, опубликованные ранее (7), естественно, нуждались в уточнении, поскольку вплоть до 1964 г (8) за чистый *цис*-β-хлор-винилмеркурхлорид принимали примерно эквимолярную смесь *цис*- и *транс*-изомеров.

При построении векторных диаграмм мы использовали дипольные моменты хлористого винила (1,57 D) (9), из которого был найден момент связи C—Cl (1,17 D), и бензилмеркурхлорида (3,05 D). Расчеты по методу (10) с использованием значений моментов C₆H₅HgBr (3,06 D) и *n*-ClC₆H₄HgBr (1,57 D) (9) показали, что вектор группы CHgCl направлен под углом 13° относительно связи C—Hg. Углы C = C — Cl и C = C — Hg были приняты равными 120°.

Результаты определения дипольных моментов (25° С, бензол) и данные расчета для идеальных моделей приведены в табл. 1.

Таблица 1

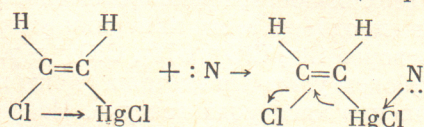
Вещество	T, пл, С°	α _{ср}	β _{ср}	P _{ср}	R _{адд}	μ _{найд}	μ _{выч}
<i>Цис</i> -β-хлорвинил- меркурхлорид	55	5,9718	3,6605	203,41	26,57	2,92	3,57
<i>Транс</i> -β-хлорви- нилмеркурхло- рид	124	2,0885	2,8296	95,86	26,57	1,81	1,92
Смесь обоих изо- меров	78	4,6520	2,5775	188,18	26,57	2,79	—

Хорошее совпадение вычисленных и экспериментальных значений μ для хлористой *транс*-β-хлорвинилртути свидетельствует о том, что в первом приближении конфигурация изолированной молекулы *транс*-хлорида близ-

ка к идеальной, что хорошо согласуется с имеющимися рентгеноструктурными данными (11). Однако, как мы и ожидали, та же методика расчета в случае цис-β-хлорвинилртути приводит к резко завышенному по отношению к эксперименту значению дипольного момента ($\Delta\mu = 0,65 D$). Следовательно, реальная структура цис-изомера существенно отличается от идеальной. Поскольку этот изомер не склонен даже в кристалле к образованию сколько-нибудь устойчивых межмолекулярных ассоциатов (6), причина найденного отличия может лежать только в особенностях строения изолированной молекулы.

Учитывая данные по я.к.р. Cl^{35} β-хлорвинильных производных ртути (6), мы считаем, что основная причина найденной аномалии состоит в координационном взаимодействии ртути с β-атомом хлора, приводящем к заметному сокращению валентных углов $ClC = C$, $C = CHg$ и $CHgCl$. Используя экспериментальное значение дипольного момента цис-β-хлорвинилртути (2,92 D), смещение вектора момента группы $CHgCl$, обусловленное в основном изменением угла $CHgCl$, можно оценить в 30–40°.

Здесь же уместно отметить, что и по ряду химических свойств можно судить о координационной насыщенности ртути в молекуле цис-хлорида. Так, в отличие от транс-изомера, цис-β-хлорвинилртути в сопоставимых условиях не образует комплекса с пиридином (4), не выделяет ацетилен при действии таких нуклеофильных реагентов, как иодистый калий, цианистый натрий, дибутилртуть, барениллитий. Иными словами, «двойственной» реакционной способностью в обычном понимании этого термина (см. (12)) хлористая цис-β-хлорвинилртуть не обладает или почти не обладает. Реакции с сильными нуклеофилами могут все же протекать за счет «перекоординации» у атома ртути в переходном состоянии, но это, естественно, требует дополнительных затрат энергии (на разрыв связи $Cl \rightarrow Hg$):



Для эквимольной смеси цис- и транс-хлоридов (т. пл. 78° С) мы, в полном согласии со старыми данными, получили $\mu = 2,79 D$. Относительная близость этой величины и дипольного момента чистого цис-хлорида ($\Delta\mu = 0,13 D$) не позволяет тем не менее отождествлять эти два образца, так как они имеют совершенно различные $\alpha_{\text{ср}}$ и $\beta_{\text{ср}}$ (см. табл. 1).

Чистый (по спектру п.м.р.) цис-β-хлорвинилртути, использованный в настоящей работе, получен по ранее описанной методике (4) М. В. Кашутиной и Н. А. Мейч, за что авторы приносят им искреннюю благодарность.

Ростовский-на-Дону государственный университет
Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
16 I 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 М. В. Кашутина, О. Ю. Охлобыстин, J. Organomet. Chem., 9, 5 (1967).
- 2 В. И. Брегадзе, Т. А. Бабушкина и др., Теоретич. и эксп. хим., 3, 545 (1967).
- 3 М. В. Кашутина, О. Ю. Охлобыстин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1650.
- 4 М. В. Кашутина, О. Ю. Охлобыстин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 448.
- 5 М. В. Кашутина, О. Ю. Охлобыстин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2309.
- 6 Е. В. Брюхова, Т. А. Бабушкина и др., ДАН, 183, 827 (1968).
- 7 А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, Изв. АН СССР, ОХН, 1945, 137.
- 8 P. R. Wells, W. Kitching, Austr. Chem. J., 17, 1204 (1964).
- 9 О. А. Осипов, В. И. Минкин, Справочник по дипольным моментам, М., 1965.
- 10 В. Eda, K. Ito, Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 524 (1956).
- 11 В. И. Пахомов, А. И. Китайгородский, ЖСХ, 7, 860 (1966).
- 12 А. Н. Несмеянов, Уч. зап. Московск. унив., 132, 5 (1950).