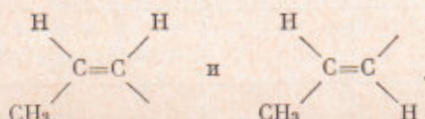


А. Е. БОРИСОВ, В. В. КЛИНКОВА, Н. А. ЧУМАЕВСКИЙ

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЭТИЛЕНОВОГО РЯДА.
О ЦИС-, ТРАНС-КОНФИГУРАЦИЯХ
 β -ХЛОРВИНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Hg, Sn, Tl, Sb

(Представлено академиком И. В. Обреимовым 2 XI 1970)

В (¹, ²) были исследованы инфракрасные (и.к.) спектры поглощения пропенильных соединений Sb, As, Sn, Hg и даны спектральные признаки для отличия их цис-, транс-конфигураций. В сообщении (²) был подведен итог исследованию пропенильных соединений и дана схема интервалов частот и соотношений интенсивностей полос как неплоских, так и плоских C—H-колебаний группировок



В последнее время наше внимание было обращено на синтез и спектральное исследование цис-, транс-стереоизомеров β -хлорвинильных производных Hg, Sn, Tl, Sb. И.к. спектрам поглощения этих соединений и посвящена настоящая работа. Задача интерпретации и.к. спектров β -хлорвинильных соединений была облегчена тем, что отмеченные нами (¹, ²) для цис-, транс-стереоизомеров пропенильных соединений ряда элементов Периодической системы соотношения в частотах и интенсивностях полос плоских и неплоских C—H-колебаний остаются практически такими же и в случае исследованных цис-, транс-стереоизомеров β -хлорвинильных производных (табл. 1, рис. 1). В (³) был приведен расчет и дана интерпретация колебаний цис-, транс-бромистого пропилена.

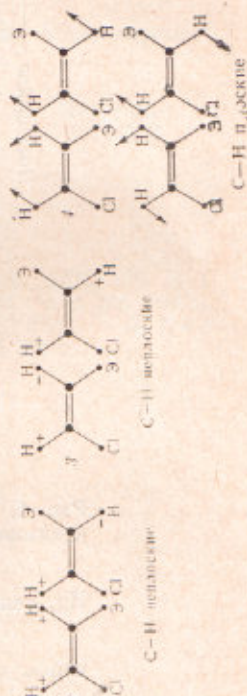
Как в случае пропенильных, так и в случае β -хлорвинильных цис-, транс-стереоизомеров производных указанных элементов наиболее надежными при определении по и.к. спектрам конфигураций их молекул являются полосы неплоских C—H-колебаний (650—700 см^{-1}) и (920—970 см^{-1}), а также плоских C—H-колебаний (1100—1300 см^{-1}).

Из табл. 1 видно, что C—H плоские и неплоские колебания в случае исследованных нами β -хлорвинильных цис- и транс-стереоизомеров остаются по частоте практически такими же, как и для пропенильных производных; правда, наблюдается небольшое различие (20—30 см^{-1}) в частотах; причина его в том, что в молекуле β -хлорвинильного производного имеется атом Cl при C=C-связи.

Следует иметь в виду, что при распознавании конфигураций цис-, транс-стереоизомеров β -хлорвинильных производных, как и в случае пропенильных цис-, транс-стереоизомеров металлоорганических соединений, решающую роль играет знание соотношения интенсивностей полос как плоских, так и неплоских C—H-колебаний. Для β -хлорвинильных производных в силе остается приведенная в (²) схема спектров цис-, транс-стереоизомеров. Как и раньше, в спектрах цис-производных интенсивнее полосы в области $\sim 670 \text{ см}^{-1}$ (по сравнению с полосами в области $\sim 950 \text{ см}^{-1}$) и, наоборот, в спектрах транс-производных интенсивнее поло-

$(\text{ClCH}=\text{CH})_2\text{Hg}$		$(\text{ClCH}=\text{CH})\text{HgCl}$		$(\text{ClCH}=\text{CH})\text{HgBr}$		$(\text{ClCH}=\text{CH})_2\text{SnCl}_2$		$(\text{ClCH}=\text{CH})_2\text{SnCl}$		$(\text{ClCH}=\text{CH})_2\text{TlCl}$		$(\text{ClCH}=\text{CH})_2\text{SbCl}_2$		$(\text{ClCH}=\text{CH})_2\text{Sb}$		$(\text{ClCH}=\text{CH})_2\text{SbBr}_2$		Примечания
цис- $T_{\text{вип}} = 76-78^\circ\text{C}$ $p=0,5 \text{ мм}$	транс- $T_{\text{пл}} = 71^\circ$	цис- $T_{\text{пл}} = 63^\circ$	транс- $T_{\text{пл}} = 124^\circ$	цис- $T_{\text{пл}} = 77^\circ$	транс- $T_{\text{пл}} = 122^\circ$	цис- $T_{\text{вип}} = 95-97^\circ$ $p = 1 \text{ мм}$	транс- $T_{\text{пл}} = 78^\circ$	цис- $T_{\text{пл}} = 121^\circ$	транс- $T_{\text{пл}} = 169^\circ$	цис- $T_{\text{пл}} = 151^\circ$	транс- $T_{\text{пл}} = 93-94^\circ$	цис- $T_{\text{пл}} = 163-164^\circ$	транс- $T_{\text{пл}} = 91,5-92^\circ$	цис- $T_{\text{пл}} = 49^\circ$	транс- $T_{\text{пл}} = 186-187^\circ$	цис- $T_{\text{пл}} = 186-187^\circ$		
442		450	470			$\left\{ \begin{matrix} 425 \\ 442 \end{matrix} \right\}$	530			437		465		422	450			
571		550				500		640		$\left\{ \begin{matrix} 588 \\ 600 \end{matrix} \right\}$		612		$\left\{ \begin{matrix} 574 \\ 587 \end{matrix} \right\}$	607			
590		591	663		663	605	653 673		670		$\left\{ \begin{matrix} 685 \\ 682 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 672 \\ 681 \end{matrix} \right\}$		645	$\left\{ \begin{matrix} 675 \\ 685 \end{matrix} \right\}$			
690		695		691			740	762	750	$\left\{ \begin{matrix} 690 \\ 703 \end{matrix} \right\}$	752	700		760				
755		772	742 765	765	765	773	757		800	770	802	785		790				
853		820				915		945				$\left\{ \begin{matrix} 898 \\ 910 \\ 920 \end{matrix} \right\}$		915	790			
920		917			940	(транс) 1125	940		940		936			937	900			
		940 (транс)	942															
1121		?		1150		1125	1145	1146	1140		$\left\{ \begin{matrix} 1161 \\ 1155 \end{matrix} \right\}$	1115 1134		1145	1130			
1274		1277	1275?	1275	1278	1275	1285	1280		$\left\{ \begin{matrix} 1255 \\ 1285 \end{matrix} \right\}$	1280	$\left\{ \begin{matrix} 1265 \\ 1275 \end{matrix} \right\}$		1271	1261			

Примечание. Типы колебаний. 1 — C—Cl валентные (частоты C—Cl колебаний выделены полужирным шрифтом).



сы в области $\sim 950 \text{ см}^{-1}$. В случае плоских C—H-колебаний в спектрах цис-производных интенсивнее полосы в области $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$ (по сравнению с полосами в области $\sim 1300 \text{ см}^{-1}$), а в спектрах транс-производных, наоборот, интенсивнее полосы в области $\sim 1300 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1).

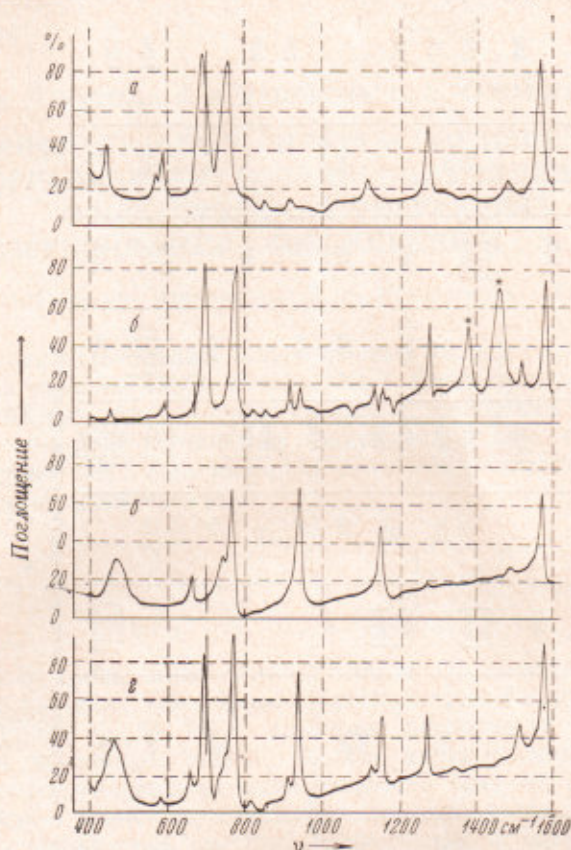


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения цис-, транс-стереоизомеров β -хлорвинильных производных Hg. а — $\left(\begin{array}{cc} \text{ClC}=\text{C} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right)_2$

Hg, капиллярный слой; б — $\begin{array}{c} \text{ClC}=\text{C}-\text{HgCl} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$, съемка в вазелиновом масле, крестиками отмечены полосы масла; в — $\begin{array}{c} \text{ClC}=\text{C}-\text{HgCl} \\ | \\ \text{H} \end{array}$

$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{HgCl} \end{array}$, прессование с KBr; г — $\begin{array}{c} \text{ClC}=\text{C}-\text{HgCl} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} + \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{ClC}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{HgCl} \end{array}$, прессование с KBr

Полосы поглощения в области $760\text{--}800 \text{ см}^{-1}$ (табл. 1) мы относим к C—Cl-колебаниям (см., например, ⁽⁴⁾). В общем случае нельзя сказать о различии в частотах C—Cl-колебаний цис- и транс-стереоизомеров β -хлорвинильных производных, это обстоятельство не дает возможности делать какие-либо суждения относительно конфигураций (цис- или транс-) стереоизомеров по частотам их C—Cl-колебаний.

В общем случае пропенильных и β -хлорвинильных цис-, транс-производных частоты C=C-колебаний также не могут быть использованы для

идентификации цис-, транс-стереоизомеров, это же относится и к данным по интенсивностям полос этих колебаний.

Измерение интегральных интенсивностей A полос $C=C$ -колебаний дало следующие результаты:

Соединение	ν , см ⁻¹	$A \cdot 10^{-4}$, л · моль ⁻¹ · см ⁻²
(ClCH=CH)HgCl (цис-)	1579	0,52
(ClCH=CH)HgBr (цис-)	1578	0,54
(ClCH=CH) ₂ Hg (цис-)	1570	1,34
(ClCH=CH) ₂ Hg (транс-)	1570	2,10

Видно, что в данном частном случае интенсивность полосы $C=C$ -колебания для (ClCH=CH)₂Hg (цис- и транс-) в 3—4 раза больше, чем в случае монопроизводных, хотя, казалось бы, это различие должно быть меньше. Это связано, вероятно, со спецификой взаимного расположения $C=C$ -связей в молекулах (ClCH=CH)₂Hg (цис- и транс-).

Все исследованные здесь соединения были синтезированы в лаборатории А. Е. Борисова.

В заключение считаем приятным долгом выразить благодарность акад. И. В. Обреимову за интерес и помощь в работе.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
2 XI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Е. Борисов, Н. В. Новикова, Н. А. Чумаевский, ДАН, 136, № 1 129 (1961). ² Н. А. Чумаевский, А. Е. Борисов, ДАН, 161, № 2, 366 (1965)
³ М. П. Леонтовский, Оптика и спектроскопия, 11, № 4, 471 (1966). ⁴ Л. Веллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, 1963, стр. 469.