

Ю. А. БОРИСОВ, А. Е. БОРИСОВ

ОЦЕНКА ПРОЧНОСТЕЙ СВЯЗЕЙ В ЦИС- И ТРАНС- β -ХЛОРВИНИЛМЕРКУРХЛОРИДАХ В РАМКАХ ТЕОРИИ ВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 21 XI 1974)

Исследования в области стереохимии β -хлорвинилмеркурхлоридов показывают резкое различие в реакционной способности цис- и транс-изомеров. При действии на транс-изомер водноспиртовым раствором КJ (¹) или слабым нуклеофилом (²) он разлагается с выделением ацетилена, тогда как цис-изомер в сопоставимых условиях не претерпевает элиминирования. В работах (³⁻⁵) такое различие объясняется повышенной стабилизацией цис-изомера за счет σ - σ -сопряжения связей C—Cl и Hg—C. Такая стабилизация приводит к повышенным величинам прочности связей и соответственно пониженной реакционной способности. В связи с такой проблемой нами делается попытка рассчитать прочности связей Cl—Hg, Hg—C, C—Cl в цис- и транс- β -хлорвинилмеркурхлоридах с помощью упрощенного варианта метода валентных структур (^{6, 7}).

При расчете обеих молекул была использована геометрия, представленная на рис. 1. Угол Cl—Hg—C предполагается равным 180° , углы Hg—C—C, H—C—Hg, C—C—Cl и C—C—H равными 120° ; межатомные расстояния определялись как сумма ковалентных радиусов*.

При расчете молекул по методу валентных связей были использованы следующие приближения: 1) учитывались лишь валентные электроны; 2) в качестве базисных функций использовались орбиты типа Слетера с параметрами экранирования, определенными в (⁸). Для атома ртути использовалось значение эффективного главного квантового числа $n^*=4$ и значение параметра экранирования $\alpha=0,984145$ ** (по правилу Слетера $n^*=4,2$ и $\alpha=1,03$); 3) валентные структуры строились на гибридованных орбиталях: для атома ртути sp -гибридные орбитали, для углерода sp^2 ; 4) обменные молекулярные интегралы аппроксимировались с помощью формулы Малликена (¹²) $\phi_a\phi_b=0,9(\phi_a^2+\phi_b^2)S_{ab}$, где S_{ab} — интеграл перекрывания; 5) для упрощения расчетов кулоновские интегралы межатомного взаимодействия вычислялись на ра-

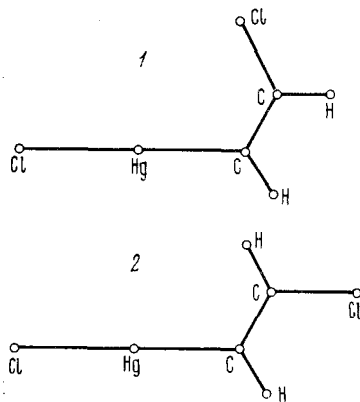


Рис. 1. Геометрия рассчитываемых стереоизомеров. 1 — цис-изомер, 2 — транс-изомер

* В электронографическом исследовании газовой молекулы цис- β -хлорвинилмеркурхлорида (⁶) были получены величины углов и межатомных расстояний, которые удовлетворительно согласуются с нашими предположениями за исключением угла C—Hg—Cl, равного $168,5^\circ$. Так как мы не располагали экспериментальными углами и межатомными расстояниями для твердых изомеров, для которых изучена реакционная способность, мы использовали вышеописанную геометрическую модель стереоизомеров.

** Способ определения атомных параметров описан в (^{10, 11}).

диальных частях волновых функций (¹³); б) в выражениях для матричных элементов между валентными структурами удерживались члены не выше третьего порядка по интегралам перекрывания (⁷). Аналогичное приближение используется, например, в теории обменного взаимодействия (¹⁴).

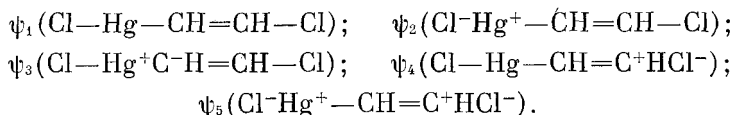
Молекулярные интегралы вычислялись с помощью квадратур наивысшей алгебраической степени точности (¹⁵).

Таблица 1

Значения рассчитанных энергий связи (ккал/мол)

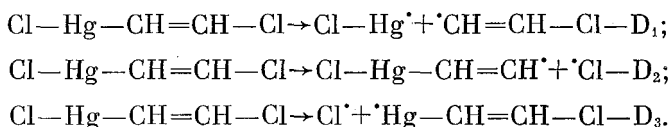
Вариант	Молекула	D_1	D_2	D_3
А	Цис-	95,6	163,5	110,1
	Транс-	79,3	145,7	109,9
В	Цис-	108,0	216,7	125,6
	Транс-	88,8	194,6	128,2

При расчете цис- и транс-β-хлорвинилмеркурхлоридов в полной волновой функции учитывались следующие валентные структуры:



Первая структура соответствует чисто ковалентному состоянию, структуры 2—5 — ионным (в структурах 2—4 учтена однократная ионизация электрона, в 5 — двухкратная). Структуры 2—5 выбраны нами из соображений учета резонансного взаимодействия между Hg и Cl хлорвинильной группы.

Энергии связи Hg—C, C—Cl и Hg—Cl определялись из расчета энергий процессов*:



При расчете D_k предполагалось, что «продукты» имеют те же самые длины соответствующих связей и углы, что и исходные соединения. Такое предположение, по-видимому, обосновано при сравнении энергий связи в различных стереоизомерах.

В табл. 1** приведены значения D_k в ккал/моль. Верхняя часть табл. 1 (А) соответствует расчету с волновой функцией молекулы $\Phi = \sum_{i=1}^5 C_i \psi_i$, вторая часть (В) — соответствует расчету с волновой функцией $\Phi = \sum_{i=1}^5 C_i \psi_i$, где C_i определяются из условия минимума полной энергии. Ниже приведены оптимальные значения C_i для цис- и транс-изомеров:

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
цис-	0,5324	0,2334	-0,2232	-0,4311	-0,2208
транс-	0,5458	0,2614	-0,2299	-0,4014	-0,2182

В варианте А энергии связи Hg—C и C—Cl в цис-изомере на 16—18 ккал/моль больше соответствующих величин в транс-изомере. В варианте В, когда учитывается резонанс между ковалентной и ионными струк-

* D_k определялись для каждого стереоизомера как разность рассчитанных полных энергий продуктов и исходных соединений.

** Все расчеты проводились на ЭВМ по программе, составленной Ю. А. Борисовым на языке ЦЕРН — Фортран.

турами, различие увеличивается до 20—22 ккал/мол. Таким образом, резонанс приводит к дополнительному различию в энергиях связи C—Cl и Hg—C стереоизомеров на величину ~4 ккал/мол. Объяснение повышенной стабильности цис-изомера за счет резонанса выдвигалось в свое время А. Н. Несмеяновым⁽⁵⁾. Прочность связи Hg—Cl для транс-изомера на 2,6 ккал/мол больше, чем для цис-изомера (за счет резонанса, вариант В).

Ослабление связей Hg—C и C—Cl в транс-изомере по сравнению с цис-изомером находит свое экспериментальное подтверждение в повышенной реакционной способности транс-изомера (в частности, в элиминировании ацетиленов).

Авторы выражают благодарность Д. А. Бочвару за обсуждение результатов.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
4 XI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, И. С. Савельева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 286. ² А. Н. Несмеянов, А. К. Прокофьев и др., ДАН, т. 211, 1354 (1973). ³ А. Н. Несмеянов, Уч. зап. Московск. унив., т. 132, 5 (1950). ⁴ Р. Х. Фрейдлина, А. Н. Несмеянов, ДАН, т. 26, 59 (1940). ⁵ А. Н. Несмеянов, Избр. тр., т. 1, 1959, стр. 465. ⁶ Р. Мак-Вини, Б. Сатклиф, Квантовая механика молекул, М., 1972. ⁷ Ю. А. Борисов, Н. Н. Булгаков, ЖФХ, т. 48, 2592 (1974). ⁸ И. А. Ропова, О. Ю. Оглобыстин и др., ЖСХ, т. 13, 195 (1972). ⁹ Ю. А. Борисов, Канд. дисс., Новосибирск, 1971. ¹⁰ Ю. А. Борисов, Н. Н. Булгаков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1606. ¹¹ Ю. А. Борисов, Н. Н. Булгаков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 18. ¹² M. Wolfsberg, C. Helmholz, J. Chem. Phys., v. 20, 837 (1952). ¹³ Ю. А. Борисов, Н. Н. Булгаков, ЖСХ, т. 13, 103 (1972). ¹⁴ М. В. Еремин, А. А. Корниенко, А. М. Леушин, ФТТ, т. 14, 378 (1972). ¹⁵ Ю. А. Борисов, Н. Н. Булгаков, Л. И. Чернявский, ЖСХ, т. 12, 1130 (1971).