

УДК 541.6 : 547.424 : 547.425

СТРУКТУРНАЯ ХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РТУТИ  
И ЕЕ АНАЛОГОВ (Zn, Cd)*Л. Г. Кузьмина, Н. Г. Бокий, Ю. Т. Стручков*

Обобщены сведения о строении металлоорганических соединений цинка, кадмия и ртути, опубликованные по 1973 г. Подробно рассмотрены истинные металлоорганические соединения со связью металл-углерод. Соединения, в которых атом углерода (углеводородный радикал) отделен от атома металла каким-либо гетероатомом, привлекаются лишь для сравнения, и описание их структур не носит систематического характера. Обзор охватывает результаты исследований методами рентгеноструктурного анализа, газовой электронографии, нейtronографии и частично микроволновой и раман-спектроскопии. Библиография — 90 наименований.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	134
II. Ртутьорганические соединения . . . . .	135
III. Цинк- и кадмийорганические соединения . . . . .	149

## I. ВВЕДЕНИЕ

Структурное исследование соединений цинка, кадмия и ртути, входящих во II—б подгруппу периодической системы Д. И. Менделеева и имеющих сходное строение внешних электронных оболочек, обнаруживает существенные различия их стереохимии. Если для Zn и Cd более характерна тетраэдрическая конфигурация связей, то Hg предпочитает линейную конфигурацию с двумя короткими связями, причем эта геометрия соединений ртути мало искажается дополнительными координационными взаимодействиями. Оргел<sup>1, 2</sup> дал объяснение такого строения соединений ртути с сильно электроотрицательными лигандами, создающими на ее атоме большой положительный заряд (формально +2): переход от электронной конфигурации  $5d^{10}$  ( $Hg^{2+}$ ) к  $5d^96s^1$  с последующей  $d_22s$ -гибридизацией требует относительно небольшой энергии (5,3 эВ), значительно меньшей, чем для Zn и Cd. Такая гибридизация предполагает существование или двух прочных связей в направлении  $z$  и четырех слабых в плоскости  $xy$ , или четырех прочных связей в плоскости  $xy$  и двух слабых в направлении  $z$ . Первый вариант оказывается предпочтительным, хотя нет никакого объяснения этому в рамках использованных Оргелом представлений.

В соединениях с менее электроотрицательными заместителями, в которых атом ртути имеет небольшой положительный заряд (формально +1) и конфигурацию  $5d^{10}6s^1$ , энергия, необходимая для перехода  $5d^{10}6s^1 \rightarrow 5d^{10}6p^1$ , не столь уж мала ( $\sim 6$  эВ)<sup>2, 3</sup>. Поэтому наиболее выгодной оказывается линейная  $sp$ -гибридизация с использованием только одного энергетически более высокого  $p$ -уровня. У цинка и кадмия разница энергии  $s$ - и  $p$ -уровней меньше, что облегчает  $sp^3$ -гибридизацию.

Поскольку строение ртутьорганических соединений отлично от строения цинк- и кадмийорганических соединений, их строение рассмотрено в разных главах. Стереохимии ртутьорганических соединений посвяще-

на гл. II, где использованы соображения, высказанные ранее Грденичем<sup>2</sup>.

В разд. II, 1 рассмотрено строение ртутьорганических соединений алифатического ряда, в разд. II, 2 — ароматического. Описанию строения ртутьорганических соединений, в которых существует внутримолекулярное координационное взаимодействие, посвящен разд. II, 3, и, наконец, в разд. II, 4 описаны кристаллические структуры с межмолекулярной координацией атома ртути. Однако часто отнесение к тому или иному разделу оказывается затруднительным как вследствие невозможности установления координации на основании имеющихся данных, так и вследствие того, что в оригинальной цитируемой работе отсутствует соответствующая информация (в частности, нет анализа межмолекулярных расстояний, а иногда не приведены даже координаты атомов). Следует отметить, что точность структур ртутьорганических соединений, определенных методом рентгеноструктурного анализа, как правило, не высокая из-за большой разницы порядковых номеров атома ртути и остальных атомов, входящих в молекулу.

В гл. III описано строение цинк- и кадмийорганических соединений, которые в структурном отношении остаются малоизученными.

## II. РТУТЬОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

### 1. Производные алифатического ряда

Первые сведения о строении диметилртути относятся к 1936—1937 гг., когда методом газовой электрографии была определена длина связи  $Hg—C$  в этой молекуле: 2,20<sup>4</sup>, 2,23 Å<sup>5</sup>. Однако впоследствии на основании спектров комбинационного рассеяния (СКР), доказавших линейное строение диметилртути, было получено значение  $Hg—C$  2,094 (5) Å<sup>6</sup>. Недавно проведенное повторное электронографическое исследование подтвердило правильность последней величины: в линейной молекуле  $CH_3—Hg—CH_3$  межъядерное расстояние равно 2,083 Å<sup>7</sup>. Близкие значения получены методом микроволновой спектроскопии для метилгалогенидов ртути (см. таблицу).

Соединение	$Hg—C$ , Å	$Hg—X$ , Å	Ссылки на литературу
$CH_3HgCH_3$	2,083 (5); 2,094 (5)	—	6,7
$CH_3HgCl$	2,061 (20)	2,282 (5)	8
$CH_3HgBr$	2,074 (15)	2,406 (5)	8
$CH_3HgI$	2,087 (10)	2,528 (5)	9

Нетрудно видеть, что присутствие в молекуле атома галогена приводит к укорочению связи  $Hg—C$ , которое уменьшается в ряду  $Cl > Br > I$ , так что в метилмеркуриодиде связь ртуть — углерод имеет ту же длину, что и в диметилртути.

Рентгеноструктурное исследование ряда алкилгалогенидов ртути  $MeHgCl$ ,  $EtHgCl$ ,  $PrHgCl$ ,  $BuHgCl$  и  $EtHgBr$ , выполненное по проекциям<sup>10</sup>, дало следующие результаты:  $Hg—C$  2,06(3),  $Hg—Cl$  2,50,  $Hg—Br$  2,51 Å. Длины связей ртуть — галоид существенно отличны от приведенных выше, что, по-видимому, обусловлено меньшей точностью рентгеновского исследования. Рентгеноструктурное исследование *транс*- $\beta$ -хлорвинилмеркурибромида  $CH_2=CHHgBr$ <sup>11</sup> дало длину связи  $Hg—Br$  2,43 Å.

Исходя из длин связей в приведенных соединениях и в соединениях типа  $HgX_2$ , исследованных электронографически в парах, и учитывая поправку на разность электроотрицательностей по Шомейкеру и Стивенсону, Грденич<sup>2</sup> предложил величину ковалентного радиуса ртути с линейной конфигурацией связей, равную 1,30 Å. Эта величина удовлетворительно соответствует правилу аддитивности для свободных молекул типа  $HgX_2$  и  $HgXX'$ . В кристаллических структурах это правило не всегда выполняется вследствие влияния окружающих молекул.

*sp*-Гибридизация атома ртути предполагает линейное строение молекул указанных соединений, однако интересно проследить, в какой мере линейность сохраняется в ртутьорганических соединениях. На основании колебательных спектров метилмеркурицианида  $MeHgCN$ <sup>12</sup> был сделан вывод, что в этом соединении линейность фрагмента  $C—Hg—C(N)$  нарушена. Для проверки правильности этого вывода проведены рентгеноструктурное и нейтронографическое исследования кристаллов<sup>13, 14</sup>. Обоими методами найдено, что угол при атоме ртути равен  $180 \pm 2^\circ$ . Длины связей  $Hg—Me$  и  $Hg—CN$ , по данным рентгеноструктурного исследования, составляют 2,15(5) и 2,01(5) Å, а по данным нейтронографии 2,08(2) и 2,05(1) Å соответственно. Интересно отметить, что нейтронографически удалось различить атомы азота и углерода, и было доказано, что ртуть связана именно с атомом углерода цианогруппы.

Рентгеноструктурное исследование *D,L*-пеницилламинометилртути<sup>15</sup> позволило установить, что метилртутный остаток связан с аминокислотой через депротонированную сульфидрильную группу:  $Me—HgSCMe_2CH(NH_3^+)COO^- \cdot H_2O$ . Фрагмент  $Me—Hg—S$  почти линейный [176(2) и 179(1)° в двух независимых молекулах]. Средние длины связей  $Hg—C$  и  $Hg—S$  равны 1,90(6) и 2,38(1) Å, угол при атоме серы 109°.

Линейная конфигурация ртути найдена и в молекуле метоксикарбонилмеркурхлорида  $Cl—Hg—COOMe$ <sup>16</sup> (рентгеноструктурный анализ по проекциям). Длины связей  $Hg—C$  1,96 и  $Hg—Cl$  2,35 Å отличаются от найденных в метилмеркурхлориде<sup>8</sup> и в сулеме<sup>2</sup>, однако невысокая точность не дает оснований утверждать, что эти различия реальны.

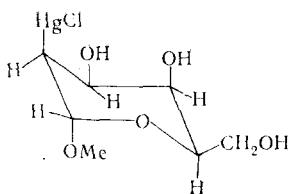


Рис. 1

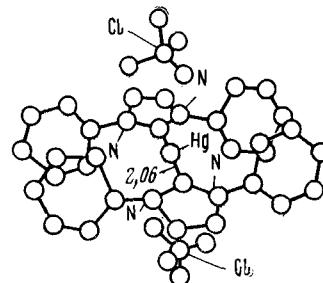
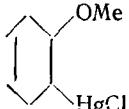


Рис. 2

Рентгеноструктурное исследование<sup>17</sup> двух диастереоизомеров —  $\alpha(dd, ll)$  (I) и  $\beta(dl, ld)$  (II) 2-метоксициклогексилмеркурхлорида



дало следующие результаты. В I длины связей  $Hg—C$

и  $Hg—Cl$  равны 2,34 и 2,53 Å, угол  $ClHgC$  178°, а в II 2,15, 2,50 и 180°, соответственно. Молекулы различаются взаимной ориентацией замести-

телей относительно циклогексанового ядра. При этом внутримолекулярное расстояние  $Hg\ldots O$  в I 4,06, а в II 3,06 Å.

Для метил-2-хлормеркур-дезокси- $\alpha$ -D-талопиранозида<sup>18</sup> (рис. 1), методом рентгеноструктурного анализа найдена длина связи  $Hg—Cl$  2,38(10) Å. Предварительным исследованием кристаллов дифенилртути<sup>19</sup> установлено только частное положение атома ртути в ячейке (пр. гр.  $P4_2/n$ ,  $z=4$ ).

Интересно строение ртутькарбенового комплекса  $[(C_{15}H_{12}N_2)_2Hg \cdot (ClO_4)_2]$ <sup>20</sup> (рис. 2). Катион расположен в центре симметрии и потому конфигурация связей атома ртути строго линейная. Длина связи  $Hg—C$  2,06(1) Å в пределах точности совпадает с суммой ковалентных радиусов ртути (1,30 Å) и  $sp^2$ -углерода (0,74 Å).

## 2. Соединения ароматического ряда

Согласно измерениям дипольных моментов диарильные соединения ртути существенно полярны<sup>2, 21, 22</sup>, что можно было бы объяснить нелинейностью фрагмента  $C—Hg—C$ . В связи с этим представляло интерес провести структурные исследования этих соединений.

Строение дифенилртути исследовано двумя методами: рентгеноструктурным анализом<sup>23-25</sup> и газовой электронографией<sup>26</sup>. В кристалле плоская молекула  $Ph_2Hg$  расположена в центре симметрии, поэтому фрагмент  $C—Hg—C$  строго линеен. Структура уточнена в предположении, что длина связи  $Hg—C$  равна 2,10 Å, т. е. эта величина объективно не была определена. Электронографическое исследование в газовой фазе привело к достаточно точному значению межъядерного расстояния  $Hg—C$  2,092(5) Å; угол  $C—Hg—C$  экспериментально не найден, а принят равным 180°.

Сопоставление полученной длины связи  $Hg—C$  с найденной в ртутьорганических производных алифатического ряда не обнаруживает уменьшения при переходе от  $sp^3$  — к  $sp^2$ -гибридизации углерода.

С другой стороны, представляло интерес выяснить, в какой мере состояние гибридизации связанного с ртутью атома углерода повлияет на длину связи ртуть — галоид в ртутьорганических галогенидах. Электронографическое исследование паров фенилмеркурбромида<sup>27</sup> привело, в предположении линейности фрагмента  $C—Hg—Br$ , к длине связи  $Hg—Br$  2,435 (4) Å, которая оказалась несколько увеличенной по сравнению с 2,40 Å в метилмеркурбромиде (см. выше), т. е. установлено влияние органического заместителя при атоме ртути на длину связи ртуть — галоид.

Установлению коллинеарности связей  $Hg—C$  посвящено рентгеноструктурное исследование ди-*p*-толилртути  $(MeC_6H_4)_2Hg$ <sup>28, 29</sup> (плоская молекула расположена в центре симметрии). Длина связи  $Hg—C$  2,08 Å совпадает в пределах точности с суммой ковалентных радиусов. Большой разброс длин связей  $C—C$  (1,39—1,44 Å) и углов (116—124°) в фенильных кольцах отражает трудность локализации легких атомов в структурах ртутьорганических соединений.

В большинстве исследованных методом рентгеноструктурного анализа симметричных соединений ртути ее атом расположен в центре симметрии, так что в кристалле строение фрагмента  $C—Hg—C$  оказывается строго линейным. Однако в кристаллической структуре *bis*-(пентафторфенил)ртути  $(C_6F_5)_2Hg$ <sup>30</sup>, где молекула находится в общем положении, угол  $C—Hg—C$  равен 176,2(1,2)°. По-видимому, эта величина характеризует те пределы, в которых может происходить нарушение линейности связей  $X—Hg—X$  под влиянием сил упаковки молекул в кристалле. Следует заметить, однако, что расстояния  $Hg\ldots F$  до орто-атомов.

фтора довольно короткие: 3,32; 3,25; 3,22 и 3,14 Å. Поэтому не исключена возможность специфического взаимодействия  $\text{Hg} \dots \text{F}$ , аналогичного (но более слабого) координационному взаимодействию атома ртути с орто-атомами (2,2 или 6,6) хлора в молекуле *бис*-(пентахлорфенил)ртути<sup>31</sup>, на которое указывает спектр ЯКР. Такое взаимодействие может приводить к нарушению линейности. Кроме того, в отличие от дифенил- и ди-*p*-толилртути молекула  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  в кристалле неплоская: угол между плоскостями бензольных ядер  $59,4^\circ$ .

В кристаллических структурах ди-[ $\omega, \omega'$ -(*N,N'*-диметил)] этилендиамин-*o*-толилртути (I) и ди-( $\omega, \omega'$ ) этилендиокси-*o*-толилртути (II)<sup>32</sup> (рис. 3) углы при атоме ртути также отличны от  $180^\circ$ : в I  $172,3(9)$ , в II

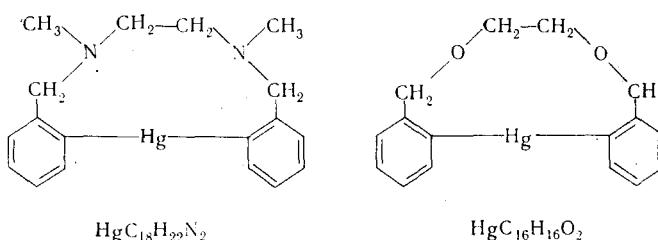


Рис. 3

$173,6(2,1)^\circ$ . При этом расстояния  $\text{Hg} \dots \text{O}$  3,01(4) и 3,19(3) Å в II и  $\text{Hg} \dots \text{N}$  2,92(2) и 2,97(2) Å в I, по мнению авторов, исключают существование координационного взаимодействия между соответствующими атомами, которое могло бы привести к некоторому нарушению линейности связей. Так что эти нарушения, по-видимому, вызваны стерическими напряжениями.

Рентгеноструктурное исследование  $\alpha$ -нафтилмеркуриодида  $\alpha$ - $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{HgI}$ <sup>33</sup> выявило только тяжелые атомы — ртуть и иод; длина связи  $\text{Hg—I}$  2,61 Å.

Таким образом, материал разделов — II, 1 и 2 показывает, что наиболее распространенной конфигурацией связей атома ртути в ртутьорганических соединениях является линейная. При этом длина связи ртуть — углерод в основном находится в пределах 2,06—2,10 Å<sup>34</sup>. Другие конфигурации связей в ртутьорганических соединениях редки и не типичны.

### 3. Соединения с внутримолекулярной координацией ртуть... гетероатом

В последнее время для объяснения ряда аномалий физических свойств ртутьорганических соединений, а также для истолкования хода многих их реакций все чаще привлекаются представления о координации между атомом ртути и гетероатомом, входящим в ту же молекулу<sup>27</sup>. Таким координационным взаимодействием объясняют, в частности, особенности спектров ИК, ЯМР и ЯКР, дипольных моментов, аномальные эффекты орто-заместителей<sup>35—37</sup>.

Для выяснения возможности существования внутримолекулярного координационного взаимодействия часто привлекаются методы рентгеноструктурного анализа и электронографий. При этом естественным геометрическим критерием такого взаимодействия служит сокращение расстояния между рассматриваемыми атомами по сравнению с суммой их

ван-дер-ваальсовых радиусов. Вывод о существовании взаимодействия, сделанный на основании этого критерия, может считаться однозначным только при условии, что величина указанного сокращения превышает те сокращения, которые могут возникнуть за счет эффектов упаковки ( $\sim 0,2 \text{ \AA}$ ). Для ван-дер-ваальсова радиуса ртути Грденичем<sup>2</sup> предложена величина  $1,50 \text{ \AA}$ , равная половине кратчайшего расстояния  $\text{Hg} \dots \text{Hg}$  в металлической ртути, а для учета ряда специфических координационных взаимодействий он предлагает пользоваться значением  $1,73 \text{ \AA}$  (половина следующего по величине расстояния  $\text{Hg} - \text{Hg}$  в металлической ртути). Основанием для таких рекомендаций послужили межмолекулярные расстояния  $\text{Hg} \dots \text{X}$  в структурах ртутьорганических галогенидов<sup>10</sup>. Поскольку минимальный из предлагаемых Грденичем ван-дер-ваальсов радиус ртути лишь на  $0,2 \text{ \AA}$  больше ее ковалентного радиуса, на основании указанного геометрического критерия в ряде случаев затруднительно сделать однозначный вывод о существовании слабого координационного взаимодействия. Поэтому для установления такого взаимодействия необходимо привлекать дополнительные критерии.

Рентгеноструктурное исследование 2-хлор-4-бромфенолята фенилртути<sup>38</sup> (рис. 4) предпринято с целью установления возможности внутримолекулярного взаимодействия орто-атома хлора со ртутью. Такое

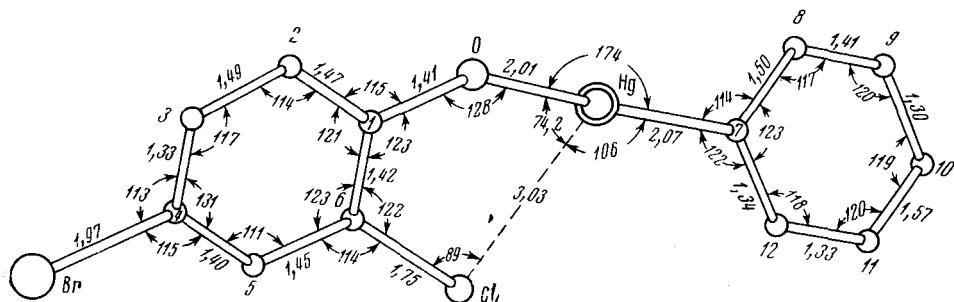
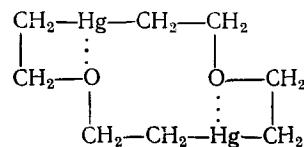


Рис. 4

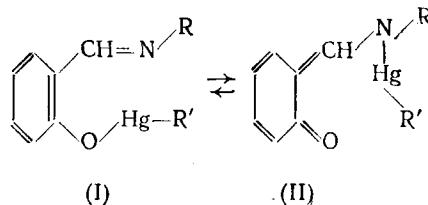
взаимодействие возможно при подходящем повороте фенильного ядра вокруг ординарной связи  $\text{C} - \text{O}$ . Найденный экспериментально угол между плоскостью  $\text{HgOC}(1)$  и плоскостью бензольного кольца  $\text{C}(1) \dots \text{C}(6)$  равен  $17^\circ$ . При этом молекула приобретает цисоидную конформацию, в которой атомы ртути и хлора сближены до расстояния  $3,03(2) \text{ \AA}$ . Это расстояние на  $0,3 \text{ \AA}$  меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов хлора ( $1,8 \text{ \AA}$ ) и ртути, если исходить из минимальной величины последнего  $1,5 \text{ \AA}$ , и на  $0,5 \text{ \AA}$ , если принять в качестве ван-дер-ваальсова радиуса ртути величину  $1,73 \text{ \AA}$ . Следует также отметить, что угол  $\text{O} - \text{Hg} - \text{C}$ , противолежащий атому хлора, уменьшен до  $174^\circ$  (1), а расположение атома хлора относительно фрагмента  $\text{C} - \text{Hg} - \text{O}$  примерно симметрично (в той мере, насколько это допускает жесткость геометрии «металлоцикла»  $\text{HgOCCl}$ ): углы  $\text{ClHgO}$  и  $\text{ClHgC}$  равны соответственно  $74$  и  $106^\circ$ . Все это свидетельствует о существовании внутримолекулярной координации  $\text{Hg} \dots \text{Cl}$ . Длины связей  $\text{Hg} - \text{C}$  и  $\text{Hg} - \text{O}$  равны  $2,07$  и  $2,01 \text{ \AA}$  соответственно. Таким образом, внутримолекулярное координационное взаимодействие  $\text{Hg} \dots \text{Cl}$  не вызывает удлинение валентных связей и существенно не изменяет гибридизацию.

Рентгеноструктурное исследование диэтиленоксида ртути<sup>39</sup> позволило установить димерное строение молекулы,



причем в 12-членном цикле, расположеннем вокруг оси 2, существует сильное координационное взаимодействие  $\text{Hg} \dots \text{O}$  на расстоянии 2,21(10) Å (при сумме ковалентных радиусов 1,96 Å). Однако странно, что такое сильное взаимодействие  $\text{Hg} \dots \text{O}$  практически не нарушает гибридизацию атома ртути (угол  $\text{C}-\text{Hg}-\text{C}$  176°); это свидетельствует, по-видимому, о низкой точности данной работы (структура расшифрована по проекциям). Длины связей  $\text{Hg}-\text{C}$  в этой молекуле 2,14 Å.

В последнее время началось интенсивное изучение металлотропных перегруппировок, в том числе и менталлотропной таутомерии. В частности, методами электронной спектроскопии для фенил- и метилртутных производных *o*-оксиаральдиминов получены свидетельства того, что в растворах они находятся в виде равновесной смеси металлотропных бензоидных и хиноидных таутомеров, соотношение которых варьирует в зависимости от температуры и полярности растворителя<sup>40</sup>:



Переход фенилртутного остатка от одного реакционного центра к другому облегчается при внутримолекулярном координационном взаимодействии, возможном, если молекула имеет *цис*-конформацию относительно экзоциклической связи  $\text{C}-\text{C}$ . Рентгеноструктурное исследование<sup>41</sup> показало, что молекула салицилалметилимината фенилртути является N-производным салицилалметилимина с указанной *цис*-конфор-

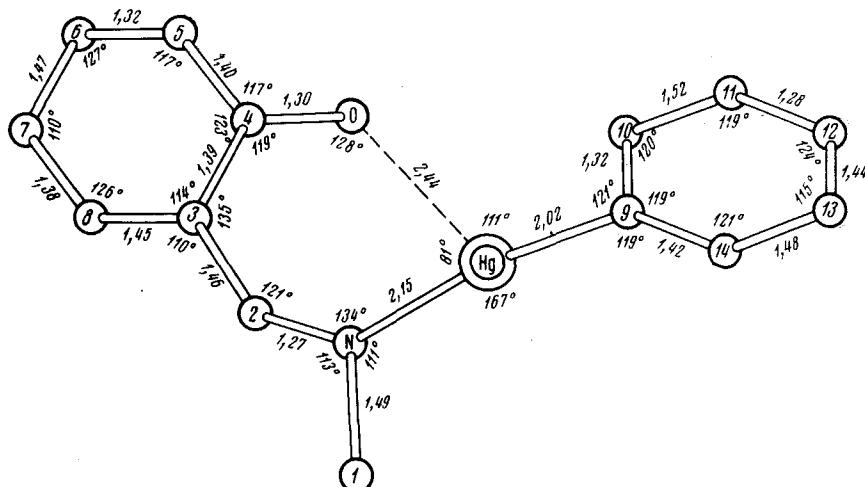


Рис. 5

мацией. Триклинная ячейка содержит две независимые молекулы, имеющие в пределах точности одинаковую геометрию. Строение одной из них показано на рис. 5. Средняя длина связи  $Hg-N$  2,12(3) Å,  $Hg-C$  1,98(4) Å.

Атом кислорода отстоит от атома ртути на расстояние 2,44 Å, которое примерно на 0,4 Å превышает длину ковалентной связи ртуть—кислород и на 0,4—0,6 Å сокращено по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов. В этом случае существование координационного взаимодействия не вызывает сомнений. Следует отметить, что здесь, как и в предыдущей структуре, наблюдается уменьшение валентного угла, противолежащего «дополнительному» атому кислорода до 167°, причем большее уменьшение этого угла согласуется с более сильным внутримолекулярным взаимодействием ртуть...гетероатом.

Существование сильного координационного взаимодействия  $\text{Hg} \dots \text{O}$  означает, что наряду с хиноидной структурой (II), преимущественность которой следует из того, что ртуть ковалентно связана с атомом азота, имеется вклад бензоидной формы (I). Близкий тип координации атома ртути найден в молекуле 2-окси-5-метилфенилртутного производного 5-метилнитрозофенола ( $\text{C}_7\text{H}_7\text{OHg} \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{ONO}$ )<sup>42, 43</sup> (рис. 6, а). Здесь, как и

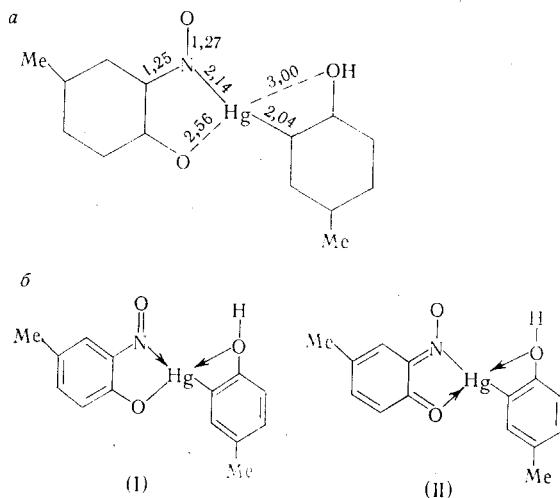


Рис. 6.

в предыдущей структуре, атом ртути ковалентно связан с атомами углерода фенольного ядра и азота бензохинона. В ячейке две независимые молекулы, средние расстояния  $Hg-N$  2,14 Å,  $Hg-C$  2,04 Å. Связи  $C-N$  (средняя 1,25 Å) и  $N-O$  (средняя 1,27 Å) близки к двойным, так что строение молекулы лучше всего описывается формулой (II) (рис. 6, б).

Атом кислорода нитрозофенола находится от атома ртути на расстоянии 2,56 Å, отвечающем координационному взаимодействию, но более слабому, чем в структуре салицилалметилимината фенилртути. Ослабление взаимодействия связано, по-видимому, с тем, что в пятичленном «металлоцикле», из-за жесткости его геометрии, более симметричное расположение координированного атома кислорода относительно фрагмента  $\text{CHgN}$  оказывается невозможным. Углы  $\text{O}(1)\text{HgN}$  и  $\text{O}(1)\text{HgC}$  равны  $71$  и  $115^\circ$ , в то время, как в салицилалметилиминате фенилртути они ставляют  $81$  и  $111^\circ$  соответственно. Угол  $\text{N}(1)\text{HgC}$ ,

противолежащий атому О(1), также уменьшен до 174°. Примечательно то, что в этой структуре образуется именно пятичленный металлоцикл, хотя лиганд изоэлектронен с салицилалимином и при координации ртути не по азоту, а по кислороду нитрозогруппы образовался бы шестичленный хелатный металлоцикл, аналогичный найденному в рассмотренном выше фенилртутном производном салицилалимина.

Во всех рассмотренных структурах сокращение расстояния между «дополнительно» координированным гетероатомом и ртутью оказывается достаточно большим, чтобы только на его основании сделать вывод о существовании взаимодействия между этими атомами. Однако далеко не всегда это оказывается возможным, и для таких случаев необходимо воспользоваться дополнительными геометрическими критериями координации. Ими может служить отклонение валентного угла X—Hg—X, противолежащего «дополнительному» атому, от идеального значения, симметричность расположения этого атома относительно фрагмента X—Hg—X, а также реализация в молекуле конформации, благоприятной для возникновения такого взаимодействия<sup>44</sup>.

Такой случай представляет  $\beta$ -бензоилвинилмеркурхлорид. *цис*-Изомер этого соединения оказался более устойчивым, чем *транс*-изомер, и было высказано предположение, что причиной этого является внутримолекулярная координация Hg...O<sup>45</sup>. Рентгеноструктурным анализом установлена цисоидная конформация молекулы<sup>46</sup> (рис. 7), при которой атом

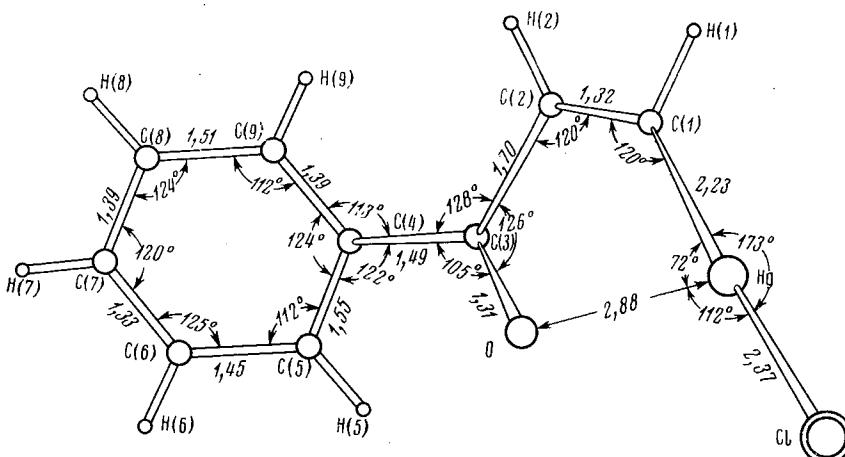


Рис. 7

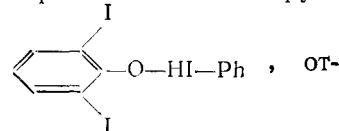
кислорода направлен в сторону атома ртути. Расстояние Hg...O 2,88(10) Å в пределах точности совпадает с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов (2,9—3,1 Å). Однако конформация молекулы и уменьшение до 173(2)° угла ClHgC, противолежащего атому кислорода, свидетельствует об указанной координации.

Молекула *цис*- $\beta$ -хлорвинилмеркурхлорида<sup>47</sup> исследована методом газовой электронографии. Длины связей Hg—C 2,14(1) и Hg—Cl 2,27(1) Å можно считать нормальными. Внутримолекулярное невалентное расстояние Hg...Cl равно 3,27 Å при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов 3,3—3,5 Å. По мнению авторов, это расстояние отвечает внутримолекулярной координации. Однако оно в значительной степени определяется жесткостью геометрии молекулы и не может быть использовано как однозначный критерий координации. В пользу такого взаимодей-

ствия могло бы свидетельствовать уменьшение угла  $\text{CHgCl}$ , противолежащего «дополнительному» атому хлора. Нарушение линейности фрагмента  $\text{C}-\text{Hg}-\text{Cl}$  действительно найдено [угол равен  $168,5(1,5)^\circ$ ], но не указано, в какую сторону отогнута связь  $\text{Hg}-\text{Cl}$ . К выводу о существовании координации в этой молекуле приводят и результаты других методов (дипольные моменты, аномалии химического поведения, спектры ЯКР)<sup>48-50</sup>.

В кристаллической структуре трихлорметилмеркурбромида  $\text{CCl}_3\text{HgBr}$ <sup>51</sup> объективно установлены лишь координаты атомов ртути и галоидов. Расстояния  $\text{Hg}\dots\text{Cl}$  оказались неэквивалентными: два из них составляют 3,21, а одно 3,15 Å. Сокращенное расстояние  $\text{Hg}\dots\text{Cl}$ , по мнению авторов, свидетельствует о координационном взаимодействии. Однако невысокая точность не позволяет считать этот вывод вполне надежным. Все же в пользу существования взаимодействия свидетельствуют спектры ЯКР  $\text{CCl}_3\text{HgBr}$ ,  $\text{CCl}_3\text{HgCl}$  и  $(\text{CCl}_3)_2\text{Hg}$ .

Определено расстояние  $\text{Hg}\dots\text{I}$  3,14 Å<sup>52, 53</sup> в кристаллической структуре 2,6-дийод-4-метилфенолята фенилртути



вечающее сильной внутримолекулярной координации.

#### 4. Кристаллические структуры ртутьорганических соединений с межмолекулярной координацией атома ртути

Помимо внутримолекулярного координационного взаимодействия ртути с гетероатомом, рассмотренного в предыдущем разделе, координационное насыщение ртути может быть достигнуто в кристалле за счет взаимодействия с донорными атомами соседней молекулы.

Рентгеноструктурное исследование аддукта трихлорметилмеркурхлорида и 1,10-фенантролина<sup>54</sup> позволило установить сильное взаимодействие атома ртути с атомами азота фенантролина, приводящее к существенному нарушению линейности фрагмента  $\text{C}-\text{Hg}-\text{Cl}$ . В кристаллической структуре две независимые молекулы  $A$  и  $B$  имеют различную геометрию (рис. 8). В молекуле  $(B)$  угол  $\text{C}-\text{Hg}-\text{Cl}$   $145^\circ$ , в молекуле  $(A)$   $155^\circ$ . При таких значительных нарушениях линейной геометрии атома ртути, длины связей  $\text{Hg}-\text{C}$  и  $\text{Hg}-\text{Cl}$  в обеих молекулах практически такие же, как и в линейных молекулах: 2,12 и 2,30 Å в  $(A)$ , 2,07 и 2,32 Å в  $(B)$  соответственно. Расстояния  $\text{Hg}\dots\text{N}$  в  $(A)$  2,62 и 2,67 Å, в  $(B)$  2,53 и 2,61 Å. Координация атома ртути молекулы  $(B)$  в кристалле искаженная тетраэдрическая; в  $(A)$  короткий межмолекулярный контакт  $\text{Hg}\dots\text{Cl}$  3,05 Å дополняет координацию до искаженной тригонально-бипирамидальной.

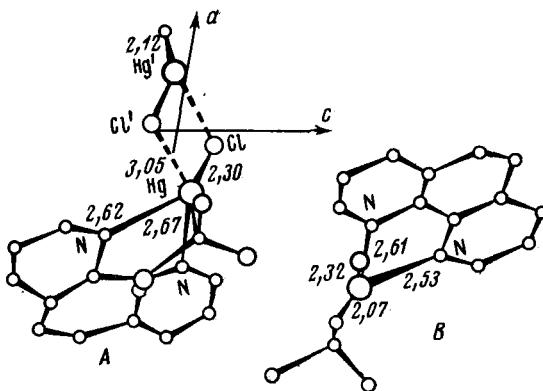
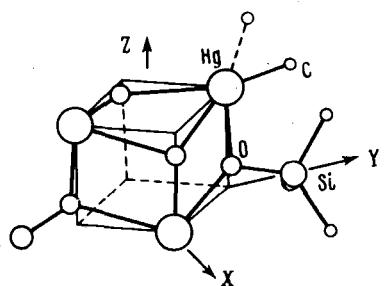


Рис. 8

Сильное искажение линейной геометрии атома ртути найдено в структуре метилтриметилсилоксиртути<sup>55</sup>. Молекулы объединены в тетрамеры (рис. 9), имеющие кубаноподобную структуру, промежуточную между идеальной кубановой структурой в аналогичных соединениях цинка и кадмия (см. ниже) и структурой с изолированными молекулами. Расстояния Hg—C 2,09(40) и Hg—O 2,11(20) Å в пределах точности отвечают нормальным ковалентным связям в линейных молекулах ртути; угол O—Hg—C 112(8)°. Таким образом, и в этом соединении нарушение



D. 2. 9

линейной геометрии ртути не сопровождается увеличением длин связей  $Hg-O$  и  $Hg-C$ . Координация ртути в тетрамере дополняется до искаженной тетраэдрической за счет слабых взаимодействий  $Hg...O$  на расстояниях 2,75(20) Å. Расположение метильной группы при атоме ртути статистически неупорядочено.

Описан ряд кристаллических структур, в которых координация  $Hg...X$  осуществляется при значительно меньшем искажении линейной конфигурации связей атома ртути.

Рентгеноструктурное исследование 2,6-диметилтиофенолята фенилртути<sup>44</sup> ставило целью уточнение ван-дер-ваальсова радиуса атома ртути, так как в этом соединении должен существовать внутримолекулярный контакт атома ртути с электронейтральной метильной группой (рис. 10). Длины связей  $Hg—C$  и  $Hg—S$  равны соответственно 1,97 и

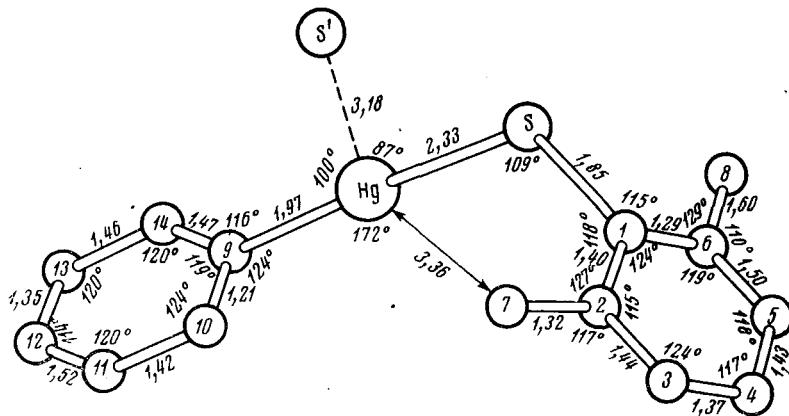


Рис. 10

2,33 Å; угол S — Hg — C 172°. Угол между плоскостью HgSC (1) и плоскостью тиофенольного ядра 52,3°; при этом атом ртути сближен с одной из метильных групп до расстояния 3,36 Å. В предположении, что осуществляется контакт атома Hg с атомом углерода метильной группы, а ее атомы водорода не препятствуют такому контакту, получено значение ван-дер-ваальсова радиуса атома ртути  $\sim 1,6$  Å, находящееся в интервале между двумя значениями, предложенными ранее<sup>2</sup>. В кристаллической структуре существует межмолекулярное координационное взаимодействие Hg...S' на расстоянии 3,18 Å, сокращенном на 0,1—0,3 Å по

сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов. О такой координации свидетельствует, наряду с указанным сокращением, уменьшение угла  $\text{CHgS}$ , противолежащего атому  $\text{S}'$ , до  $172^\circ$  и симметричное расположение атома  $\text{S}'$  относительно фрагмента  $\text{CHgS}$ . Кроме того, угол при атоме серы ( $109^\circ$ ) увеличен по сравнению с аналогичным углом в кристаллической структуре 2,4,6-триметилтиофенолята трифенилолова ( $100^\circ$ )<sup>56</sup>, что возможно связано с перераспределением электронной плотности атома серы при его взаимодействии с атомом ртути.

Подобное увеличение угла при атоме серы ( $111^\circ$ ) найдено в кристаллической структуре метилмеркаптида ртути  $(\text{MeS})_2\text{Hg}$ <sup>57, 58</sup>, где межмолекулярное взаимодействие  $\text{Hg} \dots \text{S}$  осуществляется на расстоянии  $3,25 \text{ \AA}$ , тогда как в структуре этилмеркаптида ртути  $(\text{EtS})_2\text{Hg}$ <sup>59</sup>, где подобное взаимодействие, по-видимому, отсутствует ( $\text{Hg} \dots \text{S}$   $3,56 \text{ \AA}$ ), угол  $\text{Hg} \dots \text{S} \dots \text{C}$  ( $106^\circ$ ) меньше. Существование координационного взаимодействия в  $(\text{MeS})_2\text{Hg}$  подтверждается его большей температурой плавления ( $175^\circ$ ), чем у этил- и пропилмеркаптида ртути ( $76$  и  $71^\circ$ ).

Координационное взаимодействие  $\text{Hg} \dots \text{As}$  установлено в кристаллической структуре аддукта *2:1 бис*-(пентафторфенил)ртути и *бис*-(дифениларсисно)метана<sup>60, 61</sup> (рис. 11). Расположение атомов мышьяка отно-

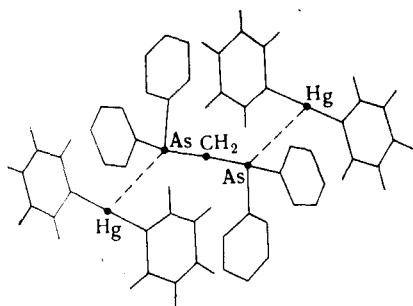


Рис. 11

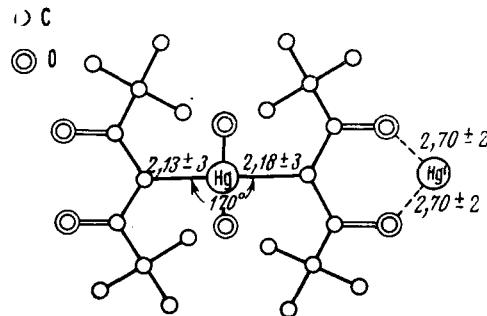
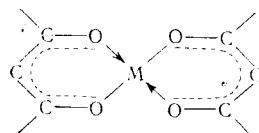


Рис. 12

сительно молекул *бис*-(пентафторфенил)ртути симметрично: углы  $\text{AsHgC}$  —  $90(3)$  и  $96(3)^\circ$ . Расстояние  $\text{Hg} \dots \text{As}$   $3,40 \text{ \AA}$  на  $0,1$ — $0,3 \text{ \AA}$  меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, а угол  $\text{C} \dots \text{Hg} \dots \text{C}$ , противолежащий атому мышьяка, уменьшен до  $173(4)^\circ$ . Еще одним свидетельством взаимодействия  $\text{Hg} \dots \text{As}$  является то, что угол между плоскостями пентафторфенильных колец равен  $7^\circ$ , тогда как в кристаллической структуре *бис*-(пентафторфенил)ртути он составляет  $59,4^\circ$  (см. разд. II, 2). Такое стремление молекулы  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  к планарности в исследованном аддукте облегчает подход атома мышьяка к атому ртути.

Рентгеноструктурное исследование *бис*-(дипивалоилметан)ртути<sup>62, 63</sup> позволило установить, что атом ртути, в отличие от атомов переходных металлов, образующих с дипивалоилметаном хелатные комплексы



связан с двумя центральными атомами углерода лигандов (рис. 12). В дополнительном координационном взаимодействии  $\text{Hg} \dots \text{O}$  участвует

только одна половина молекулы (в соответствии с этим в ней меньше тепловые колебания). Такие взаимодействия приводят к уменьшению угла, противолежащего двум взаимодействующим атомам кислорода, до  $170^\circ$ , увеличению длины связи  $\text{Hg}-\text{C}$  той половины молекулы, которая

участвует во взаимодействии, до  $2,18(3)$  Å (длина второй связи  $\text{Hg}-\text{C}$   $2,13(3)$  Å), а также к увеличению угла при центральном атоме углерода в указанной половине молекулы до  $120^\circ$ . Это свидетельствует о вкладе  $sp^2$ -состояния этого атома.

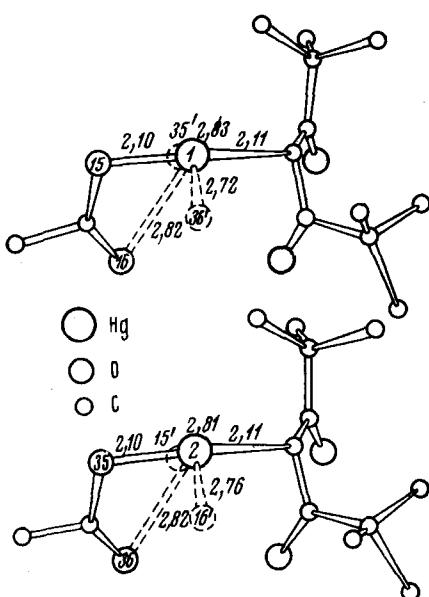


Рис. 13

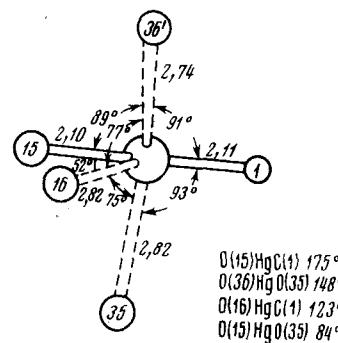


Рис. 14

В кристаллической структуре ацетата дипивалоилметантути<sup>64</sup> атомы Hg двух кристаллографически независимых молекул участвуют в межмолекулярном координационном взаимодействии с атомами кислорода ацетатных групп (рис. 13); атомы O дипивалоилметановых фрагментов в этих взаимодействиях не участвуют. Расстояния Hg...O варьируют в пределах 2,72—2,83 Å. Внутримолекулярное расстояние Hg...O до второго атома кислорода ацетатной группы (2,82 Å) определяется жесткостью геометрии фрагмента  $\text{HgOCO}$ , что не позволяет установить, отвечает ли оно взаимодействию. На рис. 14 показан координационный полиэдр атома ртути. В этом случае, как и в некоторых других, когда ртуть координирована более чем двумя атомами и по более сложному полиэдру, критерий уменьшения валентного угла при атоме ртути оказывается мало эффективным или вообще неприемлемым.

Аналогичный случай представляет кристаллическая структура ацетата фенилртути<sup>65</sup> (рис. 15). Длины связей  $\text{Hg}-\text{O}(1)$  и  $\text{Hg}-\text{C}(1)$  равны соответственно 2,11 и 1,92 Å; угол  $\text{O}-\text{Hg}-\text{C}$   $170^\circ$ . Расстояние до второго атома ацетатной группы  $\text{O}(2)$  равно 2,85 Å, однако и здесь вопрос о внутримолекулярном взаимодействии, по-видимому, остается открытым. В кристалле атом ртути окружен атомами кислорода соседних молекул на расстояниях 2,94, 2,95 и 3,11 Å. Хотя эти расстояния совпадают с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов (2,9—3,1 Å), однако довольно симметричное расположение именно атомов кислорода вокруг ртути в плоскости, приблизительно перпендикулярной  $\text{O}-\text{Hg}-\text{C}$ , дают основания считать их отвечающим координационным взаимодействиям. Следует отметить, что авторы оригинальной работы рассматривают их как ван-дер-ваальсовые контакты.

Рентгеноструктурное исследование  $\text{N}[2\text{-}(хлормеркур)этил]-диэтиламина<sup>66</sup>  $\text{ClHgCH}_2\text{CH}_2\text{-NEt}_2$  проведено с целью установления межмолекулярной координации  $\text{Hg...N}$  в соединениях такого типа. Длины связей  $\text{Hg-C}$  и  $\text{Hg-Cl}$  равны 2,12 и 2,36 Å соответственно. В кристалле координация атома ртути дополняется до тройной за счет взаимодействия с атомом N соседней молекулы на расстоянии 2,77 (2) Å, приводящего к уменьшению угла  $\text{C-Hg-Cl}$  до 173°.$

Близкое значение межмолекулярного расстояния  $\text{Hg...N}$  найдено в кристалле цианида ртути, исследованном методами рентгеноструктурного анализа<sup>67</sup> (2,70 Å) и нейтронографии<sup>68</sup> (2,74 Å). Согласно рентгеноструктурному исследованию (рис. 16) угол  $\text{CHgC}$ , противолежащий

двум координирующими атомам азота, сокращен до 171 (2)°, а длина связи  $\text{Hg-C}$  равна 1,986 (16) Å. Нейтронографически показано, что этот угол сокращен до 175,0 (2)°, а длина связи  $\text{Hg-C}$  равна 2,015 (3) Å.

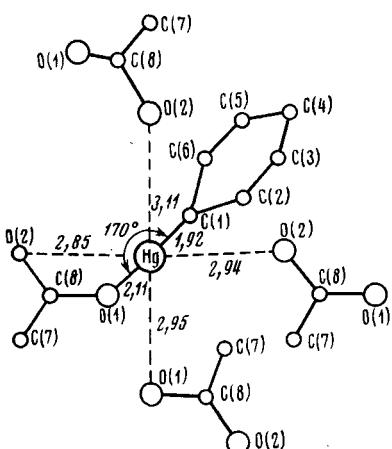


Рис. 15

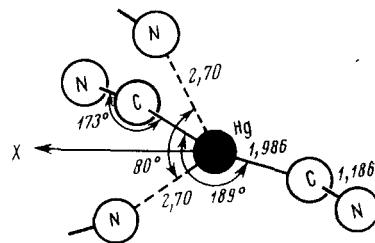


Рис. 16

Интересно сравнить эти результаты с результатами исследования метилцианида ртути<sup>13, 14</sup>. Молекула метилцианида линейна, и в кристалле расстояния  $\text{Hg...N}$  (3,14 и 3,26 Å) не сокращены. Это, по-видимому, связано с тем, что замена цианидной группы на метильную уменьшает положительный заряд на атоме ртути и понижает ее способность к координации.

Понижение координационной способности ртути в отсутствие электротрицательных заместителей обнаруживается и в кристаллической структуре аддукта дифенилртути с 2,9-диметил-1,10-фенантролином и с 2,4,7,9-тетраметил-1,10-фенантролином<sup>69</sup> (рис. 17). Вблизи каждой молекулы дифенилртути в плоскости, приблизительно перпендикулярной фрагменту  $\text{C-Hg-C}$  и проходящей через атом  $\text{Hg}$ , расположена одна молекула фенантролина (кроме нее имеется вторая молекула замещенного фенантролина, не участвующая в контактах с атомом ртути). Расстояния  $\text{Hg...N}$  2,8—3,0 Å, большие, чем в двух предыдущих структурах, близки к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов 2,8—3,0 Å. Поэтому невозможно только на этом основании делать вывод о координационном взаимодействии, однако в его пользу свидетельствует столь специфичное взаимное расположение молекул дифенилртути и фенантролина.

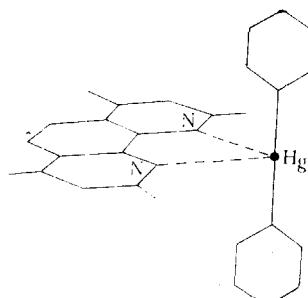
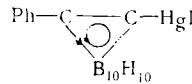


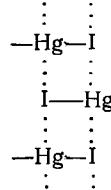
Рис. 17

Рентгеноструктурное исследование ряда баренильных производных меркургалогенидов<sup>70</sup> позволило установить существование сильного межмолекулярного взаимодействия Hg...I в структуре фенилбаренилмеркуриодида

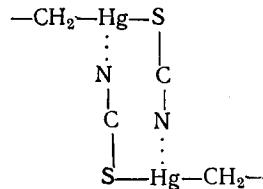


соответствующее расстояние 3,29 Å на 0,4—0,6 Å меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. Такое взаимодействие объясняет спонтанную симметризацию, происходящую при хранении кристаллов. В фенил- (I) и в метилбаренилмеркурбромиде (II) определены лишь координаты атомов ртути и брома и показано, что в этих структурах расстояния Hg...Br равны 3,42 и 3,56 Å соответственно при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов 3,4—3,7 Å. Однако антипараллельное расположение фрагментов Hg—Br в структуре свидетельствует о слабом межмолекулярном взаимодействии Hg...Br.

Описан ряд кристаллических структур, в которых расположение гетероатомов соседних молекул дает основания предполагать наличие координации, хотя расстояние между рассматриваемыми атомами не сокращены по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов. Проведено рентгеноструктурное исследование соединений  $\text{Me}_2\text{C}(\text{OMe})-\text{CMe}_2-\text{CH}_2-\text{HgX}$ , где X=I (I) и SCN (II)<sup>71</sup>. Для I найдены координаты атомов ртути и иода. Длина связи Hg—I 2,60 Å, межмолекулярное расстояние Hg...I 3,81 Å. В кристаллической структуре этого соединения за счет слабых межмолекулярных взаимодействий Hg...I возникают бесконечные цепи антипараллельных фрагментов Hg—I:



В структуре (II) найдены координаты Hg и S и из геометрического анализа — модель молекулы. В этой структуре, в отличие от (I), молекулы образуют димеры за счет концевых атомов азота SCN-групп:



Конфигурация молекулы в димере соответствует изомеру с максимальным сближением атомов ртути и азота, что, по-видимому, обусловлено координационным взаимодействием между ними. К сожалению, расстояния Hg...N не определены.

В кристаллической структуре  $\beta$ -хлорвинилмеркурхлорида  $\text{ClHCl}=\text{CHHgCl}$ <sup>72</sup> установлено межмолекулярное взаимодействие Hg...Cl. В трех кристаллографически независимых молекулах атомы ртути координированы атомами хлора соседних молекул; расстояния Hg...Cl

варьируют в пределах 2,89—3,49 Å. Средние длины связей Hg—C и Hg—Cl соответственно 2,10 и 2,30 Å. К сожалению, в работе не приведен анализ координационного окружения атомов ртути.

Рентгеноструктурным исследованием соединений PhHgX, где X — галоген<sup>73</sup> установлено, что в фенилмеркурбромиде реализуется антипараллельное расположение связей Hg—Br, при этом атом ртути координирован четырьмя атомами брома соседних молекул (Hg ... Br 3,45 Å) и имеет октаэдрическое окружение. Длины связей Hg—C и Hg—Br 2,06 и 2,43 Å, валентный угол CHgBr 180°. PhHgCl и PhHgI изоструктурны PhHgBr.

Изучены также кристаллические структуры пара-производных фенилмеркургалогенидов<sup>74</sup>. В структуре *p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>HgCl определены координаты атомов ртути и хлора и показано, что атом ртути окружает три атома хлора соседних молекул на расстояниях 3,35; 3,35 и 2,99 Å. Упаковка молекул *p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>HgCl в кристалле близка к упаковке PhHgCl с близким к антипараллельному расположением связей Hg—Cl, причем стремление молекул к такому расположению столь велико, что оно реализуется, хотя геометрический анализ показывает, что такая упаковка, по-видимому, приводит к наличию сокращенных межмолекулярных контактов.

Антипараллельное расположение связей Hg—Br найдено и в структуре *p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>HgBr в отличие от хлорного аналога; и в этой структуре такая упаковка молекул приводит к наличию сокращенных межмолекулярных контактов. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что взаимодействие Hg ... Br сильнее, чем Hg ... Cl.

В кристаллической структуре *p*-EtOCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>HgBr, имеющего в пара-положении объемистый заместитель, антипараллельное расположение связей Hg—Br невозможно. В этом кристалле атом ртути окружен тремя атомами брома соседних молекул на расстояниях 3,43; 3,43 и 3,55 Å (длина связи Hg—Br 2,42 Å).

Соединение *p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>HgCl, хотя и имеет в пара-положении крупный заместитель, все же кристаллизуется в структурном типе PhHgCl, что, по мнению авторов, объясняется «гибкостью» метоксигруппы, делающей ее удобной для упаковки в кристалле.

### III. ЦИНК- И КАДМИИОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Значительно менее изученными в структурном отношении, чем ртуть-органические соединения, являются аналогичные соединения цинка и кадмия. Это связано с высокой реакционной способностью этих соединений, делающей их рентгеноструктурное или электронографическое исследования затруднительными.

Из металлоорганических соединений типа R<sub>2</sub>M структурно изучены на основании СКР диметилцинк и диметилкадмий<sup>6</sup>. Обе молекулы имеют линейное строение. Длины связей Zn—C 1,929(4) Å и Cd—C 2,112(4) Å, т. е. последняя несколько больше, чем длина связи Hg—C 2,094(5) Å в диметилртути. Таким образом, в ряду Zn, Cd, Hg длина связи M—C меняется с увеличением порядкового номера M не симметрично. Аналогичное соотношение длин связей найдено и для ряда двухатомных гидридов, где расстояния H—M в ряду Zn, Cd, Hg изменяются следующим образом: 1,595; 1,762, 1,740 Å. Рентгеноструктурное исследование диметилцинка<sup>75</sup> дало длину связи Zn—C 1,96 Å. При этом метильная группа соседней молекулы расположена напротив вакантных *p*-орбиталей атома цинка. Это не исключает слабого взаимодействия между ними, подобного обнаруженому в Me<sub>3</sub>In<sup>75, 76</sup> и в Me<sub>3</sub>Al<sup>75, 77</sup>.

Несколько более устойчивы, а потому в большей степени изучены металлоорганические соединения цинка и кадмия, в которых атом металла имеет тетраэдрическую конфигурацию.

Кристаллическая и молекулярная структура тетраметилцинката лития<sup>78</sup> определена методом порошка. Из двух пространственных групп  $I\bar{4}2m$  и  $I\bar{4}$ , различающихся ориентацией метильных групп, по кристаллическим соображениям выбрана вторая. Атом цинка (рис. 18) расположо-

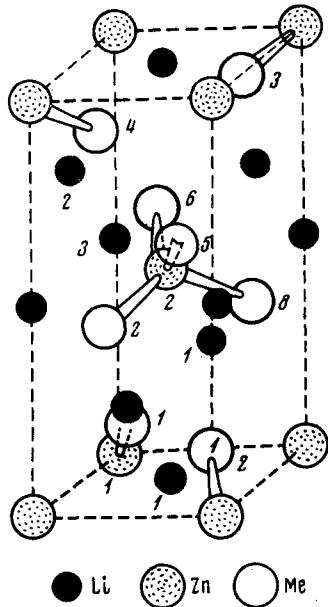


Рис. 18

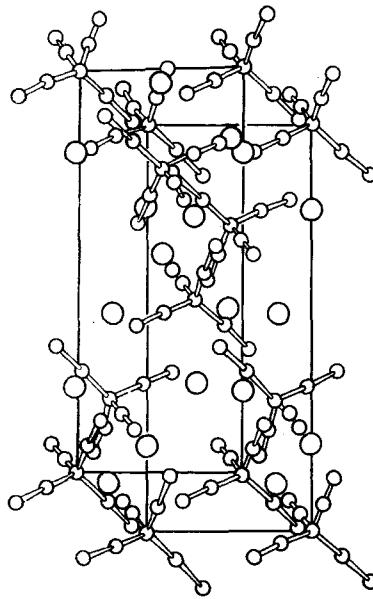


Рис. 19

жен в особой точке инверсионной оси и имеет искаженную тетраэдрическую координацию. Длины связей  $Zn-C$  2,07(15) Å, по мнению авторов, увеличены по сравнению с величиной 1,929 Å в линейной молекуле диметилцинка. Однако малая точность этой величины не позволяет судить о степени такого увеличения.

Кристаллы изоструктурных тетраэтилцинката калия и тетраэтилкадмата калия ( $K_2[Zn(C_2H_5)_4]$  и  $K_2[Cd(C_2H_5)_4]$ ) также исследованы методом порошка<sup>79</sup> (рис. 19). Атом металла в обоих соединениях имеет тетраэдрическую координацию. Расстояние  $Zn-C(1)$  2,0(1) Å, по мнению авторов, укорочено вследствие  $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия. Однако низкая точность, по-видимому, не дает оснований для таких выводов. Расстояние  $Cd-C$  2,5(1) Å.

Для цинк- и кадмийорганических соединений в кристаллическом состоянии весьма характерно образование тетра-, пента-, октамеров и полимеров. Рентгеноструктурный анализ метилата метилцинка<sup>80, 81</sup> позволил установить существование тетрамера, имеющего кубановое строение (рис. 20). Атомы цинка и кислорода поочередно занимают вершины искаженного куба. Расстояния  $Zn-C$  1,94,  $Zn-O$  2,09 Å, средний угол при атоме цинка 83°, при атоме кислорода 96°.

На основании химических и физико-химических исследований аналогичное кубановое строение предложено<sup>82-84</sup> для структурно неизученных цинк- и кадмийорганических соединений  $(MeMOSiMe_3)_4$  ( $M=Zn, Cd$ ) (рис. 21) и  $(Me_3PNZnMe)_4$  (рис. 22).

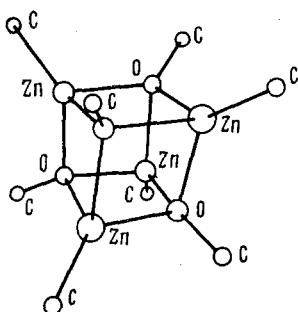


Рис. 20

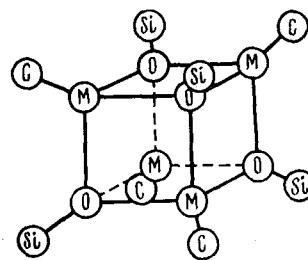


Рис. 21

По данным рентгеноструктурного исследования соединение  $Zn_7O_8Me_{14}$ <sup>85</sup> имеет структуру дикубана (рис. 23), в которой два типа атомов Zn имеют различную координацию. Центральный атом цинка,

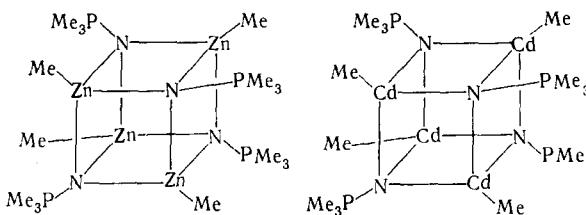


Рис. 22

расположенный в центре симметрии, окружен по октаэдру атомами кислорода метоксигрупп на расстояниях 2,068—2,170 Å. Остальные атомы цинка имеют тетраэдрическую координацию со средним расстоянием Zn—C 1,953 Å, а расстояние Zn—O варьирует в пределах 2,026—2,147 Å.

Интересно строение серных аналогов — изопропилсульфида метилцинка<sup>86</sup> и изобутилсульфида метилцинка<sup>81</sup>. Первое из этих соединений имеет октамерное строение (рис. 24). К сожалению, рентгеноструктурное исследование не выявило атомы углерода. Расстояние Zn—S варьирует в пределах 2,161—2,489 Å. Во втором соединении (рис. 25) атомы цинка размещены в вершинах искаженной квадратной пирамиды, а атомы серы — над гранями этой пирамиды; длины связей в работе не приведены.

Иодид этилцинка в кристаллическом состоянии не имеет тетрамерной структуры, а представляет координационный полимер<sup>87, 88</sup> (рис. 26), что связано с объемностью атома иода, не допускающей образования четырехчленного цикла. Это объясняет различие химического поведения (растворимость в углеводородах) исследованного соединения, с одной стороны, и бромида и хлорида этилцинка, имеющих в растворе тетра-

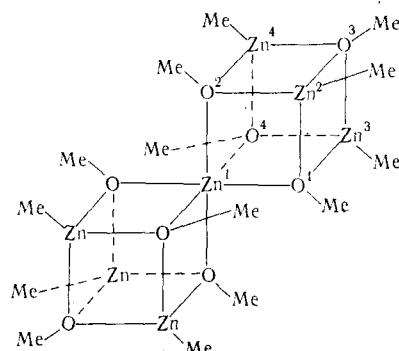


Рис. 23

мерное кубановое строение<sup>89</sup>, с другой. Вместе с тем, расположение атомов Zn и I близко к кубановому. На рис. 27 показано, что для получения структуры кубана достаточно сместить в 4-членном фрагменте полимера два атома иода (в направлении, указанном стрелками). Атом цинка имеет искаженную тетраэдрическую координацию; угол CZnI

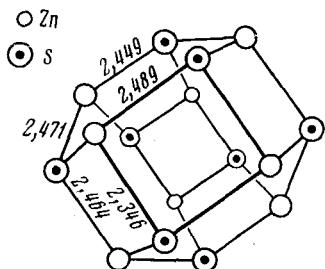


Рис. 24

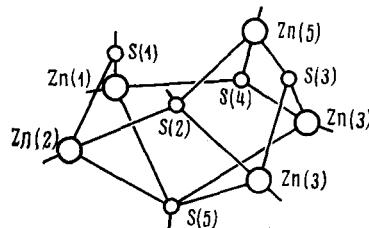


Рис. 25

$144,4(1,7)^\circ$ , длины связей Zn—C и Zn—I 1,95 и 2,64 Å, два других расстояния Zn—I до атомов I соседних фрагментов ( $\text{EtZnI}$ ) полимера имеют длину 2,91(6) Å.

В кристаллической структуре ионного триоддинопентилсульфоний-метилцинката метилдинеопентилсульфония  $[(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{SCH}_3]^+[(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{SCH}_2\text{ZnI}_3]^-$ <sup>90</sup> атом цинка координирован по искаженному тетраэдру (рис. 28) тремя атомами иода и одним атомом углерода. Однако связи Zn—I выравнены в большей степени, чем в иодиде этилцинка (2,62, 2,63 и 2,68 Å), а угол CZnI, максимально отличный от тетраэдрического, равен  $120^\circ$ . Длина связи Zn—C 2,14(3).

\* \* \*

Приведенный в обзоре материал показывает, что органические производные цинка и особенно кадмия структурно практически не исследованы, что связано главным образом с высокой реакционной способностью этих соединений.

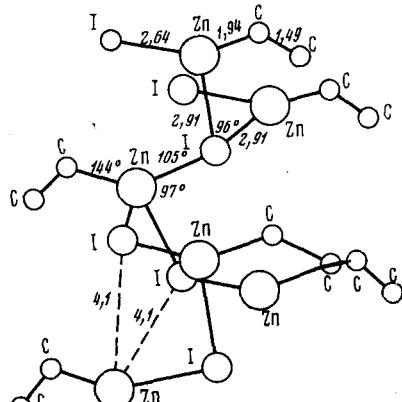


Рис. 26

Исследование ртутьорганических соединений, как уже отмечалось, представляет значительные трудности из-за большой разницы порядковых номеров ртути и углерода. Лишь в последние годы появились рентгеноструктурные работы, в которых объективно выявлены все легкие атомы, тогда как в подавляющем большинстве работ 40—50 годов координаты легких атомов либо вообще не найдены, либо точность их определения низка ( $\sim 0,1$  Å).

Это обстоятельство оказывается особенно существенным в связи с тем, что при исследовании ртутьорганических соединений интерес пред-

ставляет не установление структурной формулы, которое, как правило, не требует большой точности, а выявление слабых внутри- и межмолекулярных координационных взаимодействий. Их анализ опирается на тонкие изменения геометрических параметров (межатомных рас-

стояний, валентных углов). Эти взаимодействия осуществляются обычно на больших расстояниях ( $\sim 3 \text{ \AA}$ ), близких к суммам ван-дер-ваальсовых радиусов. Следует, однако, отметить, что само понятие ван-дер-ваальсова радиуса первоначально применялось главным образом к элементам —

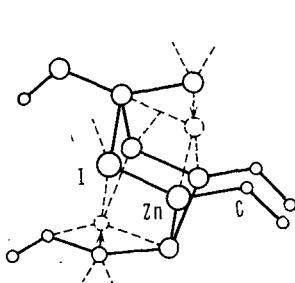


Рис. 27

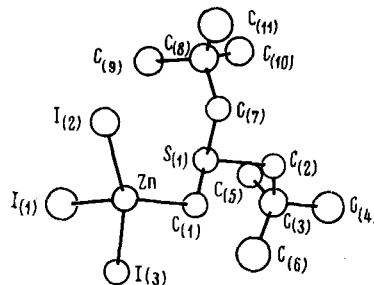


Рис. 28

органогенам, т. е. к неметаллам и некоторым близким к ним классически непереходным элементам (Ge, Sn); к использованию же ван-дер-ваальсовых радиусов таких постпереходных металлов с только что заполнившейся *d*-оболочкой, как ртуть, медь и др., по-видимому, следует относиться с большой осторожностью.

Природа обсуждавшихся в обзоре «дополнительных» взаимодействий не вполне ясна. Несомненно, что во многих случаях большую роль играют электростатические силы. Однако строение многих кристаллов трудно объяснить только на основании электростатических взаимодействий (например, аддукт дифенилртути с фенантролином). Выяснение этого вопроса требует не только дальнейших структурных исследований, но и соответствующих квантово-химических расчетов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. L. E. Orgel, J. Chem. Soc., 1958, 4186.
2. D. Grdenič, Quart. Rev., 19, 303 (1965).
3. R. S. Nyholm, Proc. Chem. Soc., 1961, 273.
4. L. O. Brockway, H. O. Jenkins, J. Amer. Chem. Soc., 58, 2036 (1936).
5. A. H. Gregg, G. C. Hampson, G. I. Jenkins, P. L. F. Jones, L. E. Sutton, Trans. Faraday Soc., 33, 852 (1937).
6. K. S. Rao, B. P. Stoicheff, R. Turner, Canad. J. Phys., 38, 1516 (1960).
7. K. Kashiwara, Sh. Konaka, T. Jijma, M. Kimura, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 407 (1973).
8. W. Gordy, J. Sheridan, J. Chem. Phys., 22, 92 (1954).
9. C. Feige, H. Hactmann, Naturforsch., 22a, 1286 (1967).
10. Д. Р. Греденич, А. И. Китайгородский, ЖФХ, 23, 1161 (1949).
11. А. И. Китайгородский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1947, 259.
12. J. R. Hall, J. C. Mills, J. Organomet. Chem., 6, 445 (1966).
13. J. C. Mills, C. H. L. Kennard, Chem. Commun., 1967, 834.
14. J. C. Mills, H. S. Preston, C. H. L. Kennard, J. Organomet. Chem., 14, 33 (1968).
15. Y. S. Wong, P. C. Chien, A. J. Cartwright, Chem. Commun., 1973, 741.
16. T. C. W. Mak, J. Trotter, J. Chem. Soc., 1962, 3243.
17. A. G. Brook, G. F. Wright, Acta Cryst., 4, 50 (1951).
18. J. Bain, M. Marjorie, J. Chem. Soc., 1965, 4025.
19. A. V. Bain, D. Calvert, R. C. G. Killean, Ztschr. Kristallogr., 122, 476 (1965).
20. P. Luger, G. Ruban, Acta Cryst., B27, 2276 (1971).
21. W. C. Horning, F. Lautenschlaeger, G. F. Wright, Canad. J. Chem., 41, 1441 (1963).
22. W. C. Horning, G. F. Wright, Там же, 42, 2065 (1964).
23. А. И. Китайгородский, Д. Р. Греденич, Изв. АН СССР, сер. хим., 1948, 262.
24. B. Ziolkowska, Roczn. Chem., 36, 1341 (1962).
25. Б. Зюлковска, Р. М. Мясникова, А. И. Китайгородский, Ж. структ. химии, 5, 737 (1964).

26. Л. В. Вилков, М. Г. Анашкин, Г. И. Мамаева, Там же, 9, 372 (1968).
27. Л. В. Вилков, М. Г. Анашкин, Там же, 9, 690 (1968).
28. N. R. Kunchur, M. Mathew, Proc. Chem. Soc., 1964, 414.
29. M. Mathew, N. R. Kunchur, Canad. J. Chem., 48, 429 (1970).
30. N. R. Kunchur, M. Mathew, Chem. Commun., 1966, 71.
31. В. И. Брегадзе, Т. А. Бабушкина, О. Ю. Охлобыстин, Г. К. Семин, Теорет. и экспер. химия, 1967, 547.
32. F. W. Kupper, H. J. Lindner, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 359, 41 (1968).
33. В. И. Пахомов, Кристаллография, 8, 789 (1963).
34. D. Breitinger, K. Brodersen, Angew. Chem. Intern. Ed. Engl., 9, 357 (1970).
35. А. К. Прокофьев, В. И. Брегадзе, О. Ю. Охлобыстин, Усп. химии, 39, 412 (1970).
36. E. F. Kiefer, W. L. Waters, D. A. Carlson, J. Am. Chem. Soc., 90, 5127 (1968).
37. E. F. Kiefer, W. Gericke, S. J. Amimoto, Там же, 90, 5131 (1968).
38. Л. Г. Кузьмина, Н. Г. Бокий, Ю. Т. Стручков, Д. Н. Кравцов, Л. С. Головченко, Ж. структ. химии, 14, 508 (1973).
39. D. Grdenič, Acta Cryst., 5, 367 (1952).
40. В. И. Минкин, Л. П. Олехнович, М. И. Княжанский, И. Е. Михайлов, А. Э. Любарская, ЖОрХ, 10, 817 (1974).
41. Л. Г. Кузьмина, Н. Г. Бокий, Ю. Т. Стручков, В. И. Минкин, Л. П. Олехнович, И. Е. Михайлов, Ж. структ. химии, 15, 659 (1974).
42. Z. Tamara, Y. Ittaka, Y. Kido, Chem. Pharmac. Bull., 17, 1767 (1969).
43. Y. Kobayashi, Y. Ittaka, Y. Kido, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 3070 (1970).
44. Л. Г. Кузьмина, Н. Г. Бокий, Ю. Т. Стручков, Д. Н. Кравцов, Е. М. Рохлина, Ж. структ. химии, 15, 491 (1974).
45. М. И. Рыбинская, Т. В. Попова, П. В. Петровский, А. Н. Несмеянов, ЖОХ, 42, 1587 (1972).
46. Л. Г. Кузьмина, Н. Г. Бокий, М. И. Рыбинская, Ю. Т. Стручков, Т. В. Попова, Ж. структ. химии, 12, 1026 (1971).
47. И. А. Ронова, О. Ю. Охлобыстин, Ю. Т. Стручков, А. К. Прокофьев, Там же, 13, 195 (1972).
48. М. В. Кошутина, О. Ю. Охлобыстин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 448.
49. Е. В. Брюхова, Т. А. Бабушкина, О. Ю. Охлобыстин, Г. К. Семин, ДАН, 183, 827 (1968).
50. Ю. В. Колодяжный, А. Д. Гарновский, О. Ю. Охлобыстин, ДАН, 191, 1322 (1970).
51. Т. А. Бабушкина, Е. В. Брюхова, Ф. К. Величко, В. И. Пахомов, Г. К. Семин, Ж. структ. химии, 9, 207 (1968).
52. В. И. Пахомов, А. В. Медведев, Д. Н. Кравцов, Б. А. Файнгор, Там же, 9, 925 (1968).
53. В. И. Пахомов, А. В. Медведев, V Междунар. конгресс по металлоорганическим соединениям, Тезисы докладов, 2, 367 (1971).
54. A. D. Redhouse, Chem. Commun., 1972, 1119.
55. G. Dittmar, E. Hellner, Angew. Chem., 81, 707 (1969).
56. Н. Г. Бокий, Ю. Т. Стручков, Д. Н. Кравцов, Е. М. Рохлина, Ж. структ. химии, 14, 291 (1973).
57. D. C. Bradley, N. R. Kunchur, Chem. a. Ind., 1962, 1240.
58. D. C. Bradley, N. R. Kunchur, J. Chem. Phys., 40, 2258 (1964).
59. D. C. Bradley, N. R. Kunchur, Canad. J. Chem., 43, 2786 (1965).
60. A. J. Canty, B. M. Gatehouse, Chem. Commun., 1971, 443.
61. A. J. Canty, B. M. Gatehouse, J. Chem. Soc., Dalton, 1972, 511.
62. R. Allmann, Acta Cryst., A28, 585 (1972).
63. R. Allmann, K. Flatan, H. Hasso, Chem. Ber., 105, 3067 (1972).
64. R. Allmann, H. Musso, Там же, 106, 3001 (1973).
65. B. Kamenar, M. Penavić, Inorg. Chem. Acta Revs., 6, 191 (1972).
66. K. Toman, G. G. Hess, J. Organomet. Chem., 49, 133 (1973).
67. J. Hvostef, Acta Chem. Scand., 12, 1568 (1958).
68. R. C. Secombe, C. H. L. Kennard, J. Organomet. Chem., 18, 243 (1969).
69. A. J. Canty, B. M. Gatehouse, Acta Cryst., B28, 1872 (1972).
70. В. И. Пахомов, А. В. Медведев, В. И. Брегадзе, О. Ю. Охлобыстин, Ж. структ. химии, 8, 560 (1967).
71. В. И. Пахомов, Кристаллография, 7, 456 (1962).
72. В. И. Пахомов, А. И. Китайгородский, Ж. структ. химии, 7, 860 (1966).
73. В. И. Пахомов, Там же, 4, 594 (1963).
74. В. И. Пахомов, Там же, 5, 873 (1964).
75. R. E. Rundle, Survey of Progress in Chemistry, 1, Academic Press, New York — London, 1963, стр. 81.
76. E. L. Amma, R. E. Rundle, J. Am. Chem. Soc., 80, 4141 (1958).
77. S. K. Byram, J. K. Fawcett, S. C. Nyburg, R. J. O'Brien, Chem. Commun., 1970, 16.
78. E. Weiss, R. Wolfrum, Chem. Ber., 101, 35 (1968).

79. E. Weiss, H. Plass, *J. Organomet. Chem.*, **14**, 21 (1968).
80. H. M. M. Shearer, C. B. Spencer, *Chem. Commun.*, **1966**, 194.
81. G. W. Adamson, H. M. M. Shearer, C. B. Spencer, *Acta Cryst., Supl.*, **21**, A135 (1966).
82. F. Schindler, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, **79**, 697 (1967).
83. F. Schindler, H. Schmidbaur, U. Krüger, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, **4**, 876 (1965).
84. H. Schmidbaur, G. Jonas, *Angew. Chem.*, **79**, 413 (1967).
85. M. L. Zilgler, J. Weiss, *Angew. Chem.*, **82**, 931 (1970).
86. G. W. Adamson, H. M. M. Shearer, *Chem. Commun.*, **1969**, 897.
87. P. T. Moseley, H. M. M. Shearer, *Там же*, **1966**, 876.
88. P. T. Moseley, H. M. M. Shearer, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1973**, 64.
89. J. Boersma, J. G. Nottet, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 1521.
90. B. T. Kilbourn, D. Felix, *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 163.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР,  
Москва