

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии
им. Н.С.Курнакова

Записка

24.10.90

10 лос.

На правах рукописи

УДК 548.737

Кузьмина Людмила Георгиевна

ВТОРИЧНЫЕ СВЯЗИ В КОМПЛЕКСАХ ТЯЖЕЛЫХ ПОСТПЕРЕХОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ (Hg(II) и Au(I)) С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

02.00.04 - физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва - 1990

Работа выполнена в ордена Ленина Институте элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова АН СССР и ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук

И.А.Ефименко

Доктор химических наук, профессор

Л.О.Атовмян

Доктор химических наук, профессор

Ю.А.Устыник

Ведущая организация:

Научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Министерства химической промышленности

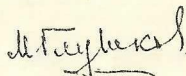
Защита состоится "24" октября 1990 года

в 10 часов на заседании специализированного Совета Д 002.37.01 по защите докторских диссертаций при Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР по адресу: П17907, ГСП-I, Москва, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в ОХН БЕН АН СССР.

Автореферат разослан 11 сентября 1990 г.

Ученый секретарь специализированного совета кандидат химических наук



М.А.Глушкова

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Вторичные связи, то есть взаимодействия, промежуточные по силе между ковалентными связями и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, как это показано многочисленными исследованиями, проведенными в последние 15-20 лет, являются феноменом, характерным для всех классов химических соединений. Имея свою специфику в каждом из этих классов, они обладают тем общим свойством, что самым существенным образом влияют не только на геометрию молекул, но и на механизмы получения и пути дальнейших превращений молекул, а также на их термодинамическую устойчивость. Таким образом, вторичные связи - это то звено, через которое можно установить взаимосвязь между структурой и физико-химическими свойствами молекул. Это обстоятельство делает исследование вторичных связей особенно актуальным.

Интерес к изучению роли вторичных связей в соединениях двухвалентной ртути с органическими лигандами обусловлен тем, что для этого класса соединений характерно участие в миграционных процессах (обменных равновесиях, таутомерных превращениях), являющихся простейшим типом химических реакций, протекающих по вторичным связям. Это создает возможность устанавливать прямые взаимосвязи между строением молекул в кристалле и их химическим поведением в растворе, где они являются участниками таких процессов, изучение которых физико-химическими методами (ИК, ЯМР) принципиально доступно. С другой стороны, именно миграционные процессы являются тем важным типом химических реакций, по которым происходит загрязнение окружающей среды соединениями ртути и отравление ими живых организмов. Поэтому всестороннее изучение миграционных процессов, идущих с участием соединений ртути, необходимо для создания эффективных средств защиты окружающей среды.

В отличие от комплексов ртути, изоэлектронные комплексы одновалентного золота не являются биологическими ядами. Более того, на основе комплексов $Au(I)$ созданы многие лекарственные препараты. В связи с этим представлялось актуальным выяснить, являются ли изоэлектронные комплексы $Hg(II)$ и $Au(I)$ изоструктурными, различаются ли основные принципы их стереохимии и какова в них роль вторичных связей.

Таким образом можно утверждать, что систематическое исследование роли вторичных связей в структурной химии комплексов $Hg(II)$ и

Au(I) с органическими лигандами является актуальной проблемой как для фундаментальной, так и прикладной науки.

Цели и задачи исследования. Основная цель работы состояла в изучении самого феномена вторичных связей в изоэлектронных комплексах тяжелых постпереходных металлов (Hg(II) и Au(I)) с органическими лигандами, многообразия типов вторичных связей, в сопоставлении значимости разных типов вторичных связей в структурной химии Hg(II) и Au(I), а также в анализе сходства и различия геометрического проявления однотипных вторичных связей в комплексах золота и ртути.

Представлялось важным изучить характер влияния электронных свойств группировок, участвующих во вторичных связях, на прочность вторичной связи, оцененную по геометрическим параметрам, что может дать ключ к пониманию природы этих взаимодействий.

Одна из конкретных задач исследования формулировалась как установление в некоторых случаях взаимосвязи между вторичными связями и физико-химическим поведением вещества. Это привело к необходимости определения структуры рядов молекул, исследованных ранее другими физико-химическими методами, обнаружившими определенные закономерные изменения свойств в этих рядах молекул.

Представлялось необходимым сопоставить геометрические характеристики и качественно сравнить энергию вторичных связей Hg...X и водородных связей Э-N...X (X - гетероатом с неподеленной электронной парой, Э - элемент), поскольку одновалентный катион RNg⁺ и протон H⁺ обнаруживают определенное сходство в химическом поведении, которое выражается, в частности, в склонности обеих частиц к участию в донорно-акцепторных взаимодействиях. В связи с этим изучено строение молекул, являющихся компонентами обменных равновесий типа металл-протон, а также структурно родственных потенциально прото- и металлотропных молекул.

Научная новизна работы. Впервые на основании рентгеноструктурного анализа 58 соединений установлены особенности структурной химии комплексов Hg(II) и Au(I) с органическими лигандами и вскрыта важная роль в ней вторичных связей. Найдено многообразие типов вторичных связей в рассматриваемых соединениях.

Впервые установлены и проанализированы электронные факторы, определяющие закономерности изменения прочности вторичных связей, а также искажения геометрии основных связей атома M под влиянием вторичных.

Впервые систематически исследовано явление структурной но-

Исходно
RNg⁺ и H⁺
и RNg⁺

S-связи
r_{св}
i

?

жесткости в комплексах $Hg(II)$ и $Au(I)$ и найдено, что повышению жесткости в комплексах $Hg(II)$ и $Au(I)$ способствует повышение прочности связи $M...X$.

Установлена корреляция между прочностью хелатных пиков и константами равновесия в системах 2-диметилглиоксимидофенолятов и 8-марказитоксимидофенолятов с 2,6-диметилглиоксимидофенолятами RnH_2 , RnH , Rn . Найдено объяснение разной растворимости в органических растворителях не-органических нитроксилированных диаминных комплексов оксидного ряда.

Установлена причина образования только двух из четырех возможных изомеров пиклопропана при меркурировании замещенного пиклопропана.

Установлено образование элементарных квантовых единиц $n-k(AuR_3)_n^+$ ($X = S, n = 2; X = N, n = 3$) в результате реакции алкирирования $X-H$ кислот.

Установлены структурные факторы, определяющие повышение термодинамической и кинетической устойчивости комплексов $Au(I)$.

Научно-практическая значимость работы. В работе сформулированы основные принципы структурной химии комплексов $Hg(II)$ и $Au(I)$ с органическими лигандами и выявлены электронные факторы, определяющие специфичную геометрическую проработку вторичных связей и физико-химическое поведение ионных молекул. Развита в работе концепция вторичных связей в раскисленных комплексах позволяет дать трактовку результатов рентгеноструктурного анализа новых соединений этого класса.

Установлена взаимосвязь между структурной и физико-химическими и химическими свойствами соединений позволяет объяснить особенности поведения соединений, механизм их получения, предложить пути дальнейшего превращения и структурную промежуточную и побочную продукты некоторых химических реакций.

Найденные в работе закономерности вторичных связей, в частности о разветвленной устойчивости и структуре хелатных пиков с участием трипировок ML , позволяют глубже понять механизм образования тяжелых металлов органических катионов с функциональными группами ополучителей, это важно для выяснения механизма образования живых организмов соединений дуги и создания антидотов. Определена в работе способность фрагмента Au к участию в митрионных процессах и к образованию хелатных пиков составляет основу для установления механизма частичного эффекта соединений золота и на основании этого описана новая классификация лекарственных препаратов.

Установлено взаимодействие

23. Кузьмина Л.Г., Стручков В.Г. Строение нитроксилированного диаминного комплекса 2,2,6,6-тетраэтилпиперидин-4-броммеркури-4'-дигидропиперидин-1-оксида // Коорд. химия -1985-Т.11.-№ 1.-С.118-121.

24. Кузьмина Л.Г., Стручков В.В., Мушаров А.А., Соколов В.И. Рентгеноструктурное исследование невалентных взаимодействий и координации в элементарных органических соединениях. Часть КХХII. Кристаллическая и молекулярная структура 8-(α -броммеркури-4'-дигидропиперидин-1-оксида) // Коорд. химия -1985-Т.11.-№ 1.-С.118-121.

25. Кузьмина Л.Г., Стручков В.В., Мушаров А.А., Соколов В.И. Рентгеноструктурное исследование невалентных взаимодействий и координации в элементарных органических соединениях. Часть КХХIII. Кристаллическая структура 1-хлормеркури-3-дифенил-2-карбонилтокси-3-метоксипиперидина // Ж. Структ. химии -1986-Т.27.-№ 1.-С.120-126.

27. Диктриев П.И., Шапиро А.В., Воронцов Л.В., Кузьмина Л.Г., Стручков В.Г. Синтез и строение б-меркурированных нитроксилированных диаминных комплексов // Докл. АН СССР-1985-Т.285.-№ 6.-С.1365-1389.

28. Кузьмина Л.Г., Стручков В.Г. Строение двух нитроксилированных диаминных комплексов 2,2,6,6-триметилпиперидин-4-оксида-4'-фенилпиперидин-1-оксида и 2,2,6,6-триметилпиперидин-3-оксида-4'-фенилпиперидин-1-оксида // Ж. Структ. химии-1986-Т.27.-№ 5.-С.100-106.

29. Кузьмина Л.Г., Стручков В.Г. Рентгеноструктурное исследование 2,2,6,6-триметилпиперидин-4-оксида-3-метокси-1-оксида // Ж. Структ. химии-1986-Т.27.-№ 5.-С.100-106.

30. Кузьмина Л.Г., Стручков В.Г., Чернов А.Н., Карташев В.Р., Малисова Н.В., Скородолганова Н.В. Кристаллическая структура метилового эфира 2-хлормеркури-3-трифтороацетокси-2,3-дифенилпиперидина // Ж. Структ. химии-1987-Т.28.-№ 5.-С.109-113.

31. Кузьмина Л.Г., Стручков В.Г., Диктриев П.И., Шапиро А.В. Рентгеноструктурное исследование 4-хлормеркури-3-(4-нитрофенокси)пиперидина // Коорд. химия-1987-Т.13.-№ 3.-С. 404-409.

32. Лаврова Э.Г., Болосов И.Г., Калужная Е.С., Боровская Т.И., Кузьмина Л.Г., Рандберг К.И.-С и N -этирированные амиды пиклопропана

Сформулированные в работе обобщающие принципы могут быть использованы при создании препаратов, способных эффективно экстрагировать ионы ртути и золота из водной среды.

Апробация работы. По теме диссертации опубликовано 52 статьи. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на I - III Всесоюзных совещаниях по органической кристаллохимии (Рига, 1975; Звенигород, 1978; Горький 1981), на конференции-конкурсе ИХЭОС АН СССР (1979, 1981), на 4 Европейской конференции по металлоорганической химии (Либлице, Чехословакия, 1982), на Всесоюзном семинаре по полиметаллическим металлоорганическим соединениям (Горький, 1983), на Сессии, посвященной проблеме "Химическая связь по кристаллохимическим данным" (Львов, 1984), на Московском металлоорганическом коллоквиуме (Москва, ИХЭОС АН СССР, 1984), на IV школе по Металлоорганической химии (Черноголовка 1987), на конференции-конкурсе ИОНХ АН СССР (1987, 1988), на Всесоюзном совещании "Дифракционные методы в химии" (Суздаль, 1988), на V Всесоюзном совещании по кристаллохимии неорганических и координационных соединений (Владивосток, 1989).

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, двух глав, заключения, списка основных результатов, списка цитированной литературы и приложения. Полный объем диссертации составляет 394 страницы, включая 106 рисунков и 25 таблиц в основном тексте и 3 таблицы в приложении, библиография включает 593 наименования.

Во введении дается определение вторичных связей как взаимодействий, промежуточных по силе между ковалентными связями и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями и обосновывается необходимость исследования роли вторичных связей в структурной химии тяжелых постпереходных металлов - Hg(II) и Au(I), отыскания взаимосвязи между физико-химическим поведением веществ и их структурой, выявления разнообразия типов вторичных связей в соединениях Hg(II) и Au(I) и установления их места среди вторичных связей в других классах соединений, в частности, сопоставления вторичных связей M...X и водородных связей Э-Н...X.

Первая глава диссертации посвящена изучению структурной химии соединений Hg(II) и роли вторичных связей в задании структуры молекул, кристаллов, а также их влияния на физико-химическое поведение веществ.

Во второй главе проводится анализ стереохимии комплексов Au(I) и сравнение особенностей структурной химии изоэлектронных комплексов одновалентного золота и двухвалентной ртути. Большое внимание

уделено исследованию многообразия типов вторичных связей в этих соединениях.

В заключении сформулированы выводы общего характера для структурной химии Hg(II) и Au(I). Наконец, в последнем разделе перечислены более частные выводы настоящей диссертационной работы.

Основное содержание работы

Глава I. Структурная химия ртутьорганических соединений

Атом Hg в комплексах Hg(II) типа $RnHgR'$ и $RnHgX$ образует линейные 14-электронные комплексы. Связи двухзарядного катиона ртути с двумя ацидо-лигандами осуществляются за счет sp -гибридной орбитали атома Hg. Расширение электронной конфигурации Hg (до 16- и 18-электронной) возможно за счет вторичных связей, на образование которых используются внешние вакантные $6p$ -орбитали.

I Основные геометрические параметры координационного окружения атома ртути в ртутьорганических соединениях

Длины связей Hg-X (X = C, O, N, S, Cl, Br)

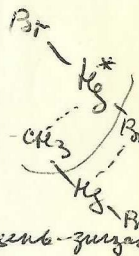
Проведен статистический анализ длин связей Hg-C, Hg-O, Hg-N, Hg-S, Hg-Cl, Hg-Br, обнаруживший широкие интервалы изменения значений и отличие их распределения от нормального. Интервалы длин связей, соответствующие максимумам распределений приведены в табл. I. Проанализированы возможные причины отсутствия различия длин связей Hg-C(sp^3) и Hg-C(sp^2). Вначале рассмотрены длины связей Hg-C в соединениях с электронноцепторными органическими лигандами R (перфторированные алкильные и арильные радикалы, о-карборанил). Здесь обнаружено систематическое удлинение связей Hg-C до 2,10 Å. Далее проведено рентгеноструктурное исследование молекул 1 и 2, в которых можно предположить разную степень электронного влияния заместителей по резонансному механизму, но для которых известны константы Тафта σ^* , характеризующие электронное влияние заместителей по индуктивному механизму (σ^* для заместителей).

Таблица I

Интервалы (Δ, Δ) изменения длин связей Hg-X

Связь	Δ
Hg-C(sp^3)	2,06-2,08
Hg-C(sp^2)	2,06-2,08
Hg-O	2,04-2,08
Hg-N	2,07-2,11
Hg-S	2,33-2,36
Hg-Cl	2,32-2,36
Hg-Br	2,40-2,44

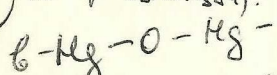
$Hg \dots Cl \dots Br$ электронное влияние заместителей по индуктивному механизму (σ^* для заместителей)



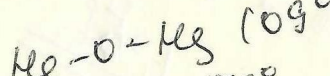
меньше-звездочка
 Hg(CN)₂
 Hg...N 2,70 Å

Hg₂ 4 крат. по 2,77 Å (в case Hg₂ Hg- \bar{I} 2,57 ± 0,04) (с интервалом Hg₂ H₄).

(Hg₂O)



Hg-O 2,03



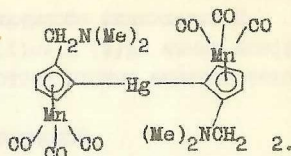
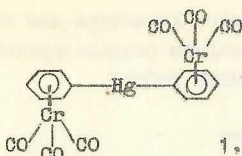
O Hg O 173°

меньше-звездочка

Hg...O 2,82 Å

(то же для красной Hg₂S) - минимально

тителя $-\text{CrMn}(\text{CO})_3$ составляет 0,95, для $-\text{Cr}_2\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ - 1,96, а для Ph 0,60):



Удлинение связи Hg-C при переходе от соединения 2 (2,042) к соединению 1 (2,070) и далее к исследованному Грденичем соединению Ph_2Hg (2,085 Å) не коррелирует с последовательностью увеличения электрон-акцепторного индуктивного влияния заместителей ($\text{Ph} < \text{CrMn}(\text{CO})_3 < \text{PhCr}(\text{CO})_3$). Наблюдаемое в 1 и 2 сокращение длины связи Hg-C по сравнению со значением в Ph_2Hg , вместо ожидаемого ее удлинения, поскольку лиганды в них обладают большей акцепторной способностью, чем Ph, указывает на вклад в связь Hg-C в этих молекулах или $d_{\pi}-p_{\pi}$ или $p_{\pi}-p_{\pi}$ компоненты. Однако, по-видимому, этот эффект обнаружим только в соединениях типа 1 и 2, где ароматическое кольцо, связанное σ -связью с Hg, является фрагментом π -комплекса.

Валентный угол при атоме ртути

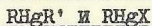
Идеальный валентный угол между ковалентными связями sp^3 -гибризованного атома ртути должен быть равен 180° . В действительности же такое значение наблюдается лишь в центросимметричных структурах, а максимум распределения углов по значениям приходится на интервал значений $176-178^\circ$.

Ван-дер-ваальсов радиус атома ртути

В литературе предлагается большое число экспериментальных оценок ван-дер-ваальсова радиуса (ВР) атома ртути, варьирующих от 1,5 до 2,0 Å. Значение, равное 1,5 Å, предложено Бонди. Вариация экспериментальных оценок значений ВР свидетельствует, что либо в ряде случаев авторы имели дело не с ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями (ВВ), а со специфическими, например со вторичными связями, либо представление ван-дер-ваальсовой поверхности атома ртути сферой является слишком грубым. Поскольку, однако, ВР атома ртути нужен лишь для надежной идентификации вторичной связи, лучше воспользоваться минимальным значением (1,5-1,6 Å), имея в виду, что равенство расстояния сумме ВР ($\Sigma \text{ВР}$) не является доказательством отсутствия вторичной связи, а лишь указывает тот предел, начиная с которого влияние вторичных связей на геометрию молекулы очень мало.

Ковалентный радиус Hg
1,35 Å

II. Вторичные связи, образуемые атомом ртути в соединениях



I. Взаимодействия Hg...N

Рассмотрены все исследованные структуры, в которых обнаружены вторичные связи Hg...N. На рис. I приводится гистограмма распределения длин ковалентных связей Hg-N и спектр вторичных связей Hg...N.

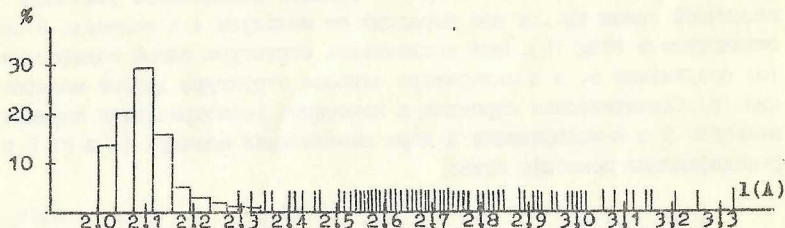
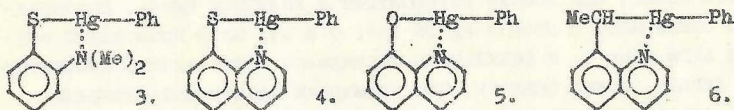


Рис. I Гистограмма распределения длин ковалентных связей Hg-N и спектр вторичных связей Hg...N

Видно, что переход от вторичных связей к ВВ ($\Sigma \text{ВР} = 3,05-3,15 \text{ \AA}$) осуществляется постепенно и непрерывно. С другой стороны, также непрерывен переход от расстояний, отвечающих ковалентным связям, к расстояниям, отвечающим вторичным связям. Этот результат свидетельствует об отсутствии качественной границы между ковалентными и вторичными связями с одной стороны, и между вторичными связями и ВВ с другой.

Изучено влияние электронных факторов на прочность вторичных связей в 5-членных хелатных циклах молекул 3, 4, 5, 6:

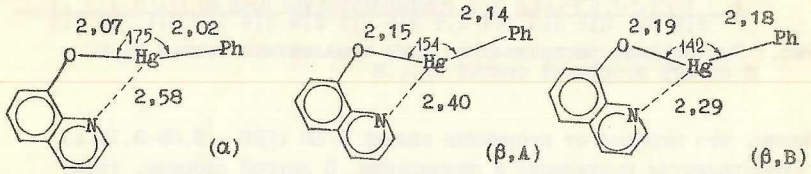


В молекуле 2-диметиламинотисфенолята PhHg (3) расстояние Hg...N равно 2,657 Å. Взаимодействие Hg...N не приводит к заметному нарушению коллинеарности связей атома ртути (угол SHgS равен 178°). В молекуле 8-меркаптохинолината PhHg (4) вторичная связь Hg...N осу-

① донорность N в хининолате меньше (!),
 чем в Me₂N-группе

ощущается на более коротком расстоянии 2,46 Å и сопровождается заметным нарушением коллинеарности звена SHgC (углы I61 и I62° в двух независимых молекулах). Таким образом, при увеличении донорной способности гетероатома X во вторичной связи Hg...X происходит ее усиление.

Анализ литературных данных, в частности структур аддуктов фенантролина с производными ртути, показал, что вторичные связи усиливаются при увеличении электронакцепторных свойств заместителей при атоме ртути. Поэтому следовало ожидать дальнейшего усиления вторичной связи Hg...N при переходе от молекулы 4 к молекуле 8-оксихинолината PhHg (5). Нами исследована структура одной модификации (α) соединения 5, а в литературе описана структура другой модификации (β). Схематическое строение и некоторые геометрические параметры молекулы 5 в α-модификации и двух независимых молекул (A и B) в β-модификации показано ниже:



Все три молекулы имеют разную геометрию. В двух независимых молекулах β-модификации действительно наблюдается большее, чем в молекуле 4, сокращение расстояний Hg...N и большая степень нарушения коллинеарности связей (Hg-O и Hg-C). В то же время в молекуле α-модификации это взаимодействие оказывается слабее. Таким образом молекула 5 обнаруживает структурную жесткость.

Исследовано влияние сопряжения в хелатном цикле на прочность вторичной связи. При замене гетероатома в хелатном цикле, непосредственно связанного с атомом Hg (S в 4, O в 3), на не проводящий сопряжения атом C (sp³), а фенильного лиганда на более электронакцепторный Br лиганд, можно ожидать, что суммарный электронакцепторный эффект, создаваемый заместителями в молекуле 8-(α-броммеркуратил)хинолина (6), изменится незначительно по сравнению с таковым в молекуле 4 (или 5). В таком случае общее изменение длины вторичной связи Hg...N в молекуле 6 должно быть обусловлено почти исключительно нарушением сопряжения в хелатном цикле. В молекуле 6 расстояние Hg...N равно 2,92 Å и отвечает самой слабой в рассмотренном ряду

Все это — эффект жесткости!

молекул вторичной связи. В молекулах 3-6 длина вторичной связи (1) α ($^{\circ}$) изменяется от 2,29 до 2,92 А и соответственно увеличивается угол (α) между ковалентными связями атома Hg от 142 до 175 $^{\circ}$. На рис. 2 показана зависимость α от l. Видно, что по мере усиления взаимодействия Hg...N происходит все больший изгиб связей при атоме Hg, что позволяет говорить об их регибридации.

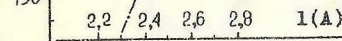
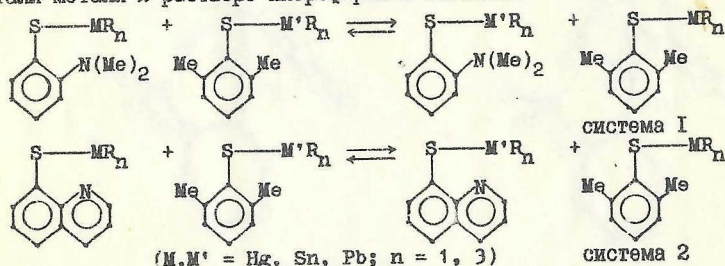


Рис. 2. Зависимость угла α (между ковалентными связями Hg) от длины l вторичной связи Hg...N.

I-I. Изучение компонентов обменных равновесий типа металл-металл

Проведенное Кравцовым изучение обменных равновесий типа металл-металл в растворе хлороформа в системах



показало, что когда M = Sn или Pb, а M' = Hg, равновесие резко смещено вправо, в сторону преобладающего содержания в растворе 2-диметиламинотиофенолята PhHg в системе 1 и 8-меркаптохинолината PhHg в системе 2 (K > 100). Если же M = Pb, а M' = Sn, то в системе 1 между компонентами устанавливается статистическое равновесие (K = 1), а в системе 2 равновесие сдвинуто вправо (K = 20). Полученные результаты можно объяснить, допустив существование в молекулах 2-диметиламинотиофенолятов и 8-меркаптохинолинатов PhHg, Ph₃Sn, Ph₃Pb хелатных циклов, прочность которых в системе 1 изменяется в ряду металлов Sn ~ Pb < Hg, а в системе 2 в ряду Pb < Sn < Hg.

Для подтверждения этого предположения проведено рентгеноструктурное исследование 2-диметиламинотиофенолятов PhHg (3), Ph₃Sn (7) и Ph₃Pb (8) и 8-меркаптохинолината PhHg (4). Рентгеноструктурное исследование 8-меркаптохинолинатов Ph₃Sn (4.Sn) и Ph₃Pb (4.Pb) проведено Фурмановой. На рис. 3 показано строение молекул 3, 7, 8, 4.

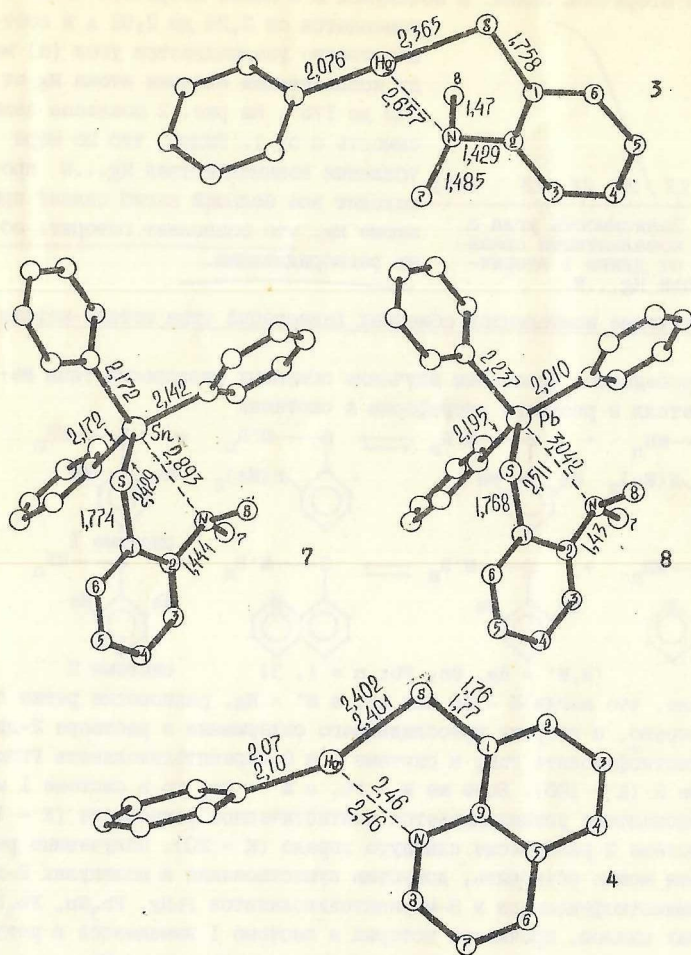
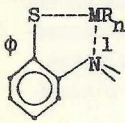
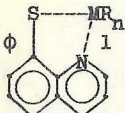
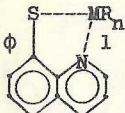


Рис. 3. Строение молекул 3, 4, 7, 8.

Во всех этих молекулах действительно найдены хелатные циклы, замкнутые за счет вторичных связей Hg...N.

В табл. 2 приведены некоторые геометрические параметры хелатных циклов в рассмотренных молекулах.

Таблица 2
Геометрические параметры хелатных циклов в молекулах 2-диметиламинофенолятов и 8-меркаптохинолиноватов PhHg, Ph₃Sn, Ph₃Pb

	Соединение M					
	1 (Å)	$\Sigma r_{\text{КОВ}} (Å)$	$1 - \Sigma r_{\text{КОВ}} (Å)$	$\phi (^{\circ})$		
	3	Hg	2,657	2,00	0,657	24,6
	7	Sn	2,893	2,10	0,793	39,3
	8	Pb	3,042	2,16	0,882	42,9
	4	Hg	2,46	-	0,46	6,0; 1,7
	4.Sn	Sn	2,60	-	0,50	2,4; 14,5
	4.Pb	Pb	2,82	-	0,66	4,3; 18,4

Если для оценки прочности вторичной связи Hg...N воспользоваться геометрическим критерием $1 - \Sigma r_{\text{КОВ}}$, то следует заключить, что прочность координации M...N для соединений 3, 7, 8 усиливается в ряду M следующим образом: Pb < Sn < Hg. Это не в полной мере согласуется с приведенными выше результатами изучения обменных равновесий в растворе, согласно которым прочность хелатного цикла в соединении 3 больше, чем в соединениях 7 и 8, где она одинакова.

Однако прочность хелатного цикла определяется не только вторичной связью, но и условиями сопряжения p-орбитали неподеленной электронной пары (НЭП) атома S с π-системой бензольного кольца, которое максимально при копланарности фрагмента MSC бензольному кольцу ($\phi = 0^{\circ}$). В молекуле 9 угол ϕ имеет значение, наименьшее среди компонентов системы I, поэтому хелатный цикл в 3 более прочный, чем в 7 и 8 как за счет более сильного прямого взаимодействия M...N, так и за счет лучших условий сопряжения в хелатном цикле.

Различие в степени удлинения связи M...N против суммы ковалентных радиусов в 7 и 8 при одинаковом окружении молекул в кристаллах означает, что в них расстояния l соответствуют точкам на пологом участке зависимости энергии вторичного взаимодействия от l.

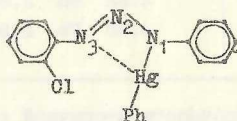
В молекулах 4, 4.Sn, 4Pb усиление взаимодействия M...N происходит в ряду Pb < Sn < Hg, совпадающем с аналогичным рядом из данных по обменным равновесиям. В этих соединениях вклад сопряжения в об-

щую прочность хелатного цикла несущественен, поскольку в двух независимых молекулах каждого из них углы ϕ заметно различаются.

I-2. Строение таутомерных молекул

Одним из видов миграционных процессов являются таутомерные превращения, которые в растворе обычно идут с большими скоростями и малыми активационными барьерами. Прототипные таутомерные процессы известны давно. Значительно позднее было обнаружено существование их металлотропных аналогов. Рентгеноструктурное исследование таутомерных молекул в первую очередь решает вопрос о том, в какой таутомерной форме молекула существует в кристалле.

Проведено рентгеноструктурное исследование N-фенилмеркур-2-хлордiazоаминобензола:



(9)

*исследовать
молекулу
- стериформы
O-CO*

В этой молекуле атом Hg образует ковалентную связь с атомом N_1 триазенового фрагмента и вторичную с атомом N_3 того же фрагмента; расстояния Hg... N_1 и Hg... N_3 соответственно равны 2,14 и 2,46 Å. Атом Cl в координации с атомом Hg не участвует (Hg...Cl 3,78 Å).

Поскольку установлено, что миграция PhHg в таких молекулах осуществляется в растворе по мономолекулярному механизму, можно предположить, что она происходит путем усиления вторичной связи и превращения ее в основную через стадию полностью выравненной мезомерной структуры



, то есть кристалл фиксирует минимальную структурную единицу (заготовку переходного состояния), которая необходима для осуществления в растворе миграционного процесса. Этот процесс должен сопровождаться электронной перестройкой фрагмента N=N-N, которая облегчена вследствие полной делокализации в нем π -электронов.

Предположение о том, что кристаллическая структура может дать представление о механизме таутомерной перегруппировки в растворе подтверждается литературными данными о димерном строении в кристалле молекул диарилтриазенов и бимолекулярном механизме таутомерии.

Таким образом кристалл дает "заготовку" того минимального ассоциата, в котором будет происходить химический процесс.

В кристаллической структуре N-фенилмеркур-N,N'-ди-п-толилформамидина (IO), молекула которого изоэлектронна молекуле 9, две независимые молекулы (A и B), имеющие разное строение (см. рис. 4). В молекуле A атом ртути образует с атомом N₁ нормальную ковалентную связь, а с атомом N₂ вторичную (Hg...N 2,68 Å). В молекуле B атом Hg также образует ковалентную связь с одним атомом азота, но расстояние до другого (3,19 Å) свидетельствует о значительном ослаблении внутримолекулярной вторичной связи. Вместо внутримолекулярной вторичной связи в кристалле между молекулами B существует межмолекулярная вторичная связь Hg...N₂ⁱ (преобразование i - плоскость скольжения o). Расстояние Hg...N₂ⁱ равно 3,08 Å.

На основании полученных результатов можно сделать выводы. Первый состоит в том, что молекула в растворе испытывает быструю миграцию PhHg фрагмента между двумя катиоакценторными центрами N₁ и N₂, а не существует в виде полностью выравненной мезомерной структуры (исследование методом ЯМР динамики диарилформамидинов в растворе не позволило сделать выбор между быстрым миграционным процессом и существованием молекул в виде мезомерной структуры). Вторым выводом состоит в том, что процесс скорее всего идет по мономолекулярному механизму. Третий вывод относится к возможности межмолекулярного характера процесса. Такая возможность полностью не исключается, но геометрические требования ее реализации требуют крупных ассоциатов (межмолекулярные вторичные связи осуществляются в цепи молекул, связанных плоскостью скользящего отражения o), что в растворах едва ли достижимо. Кроме того, в кристалле дальнейшему сближению двух соседних молекул типа B препятствуют короткие межмолекулярные контакты между их атомами. Весьма вероятно, что за счет большей конформационной свободы в растворе существуют такие, чем в кристалле возможности для молекул подстроиться друг к другу, чтобы обеспечить большее сближение атомов Hg и N₂ⁱ. Однако этот процесс должен носить кооперативный характер и осуществляться по всей цепи ассоциата, что маловероятно.

Рентгеноструктурное исследование 2-фенилсульфонилимино-1,2-дигидротиазола (II) и N-фенилмеркур-2-фенилсульфонилимино-1,2-дигидротиазола (I2) проведено с целью сопоставления структуры и выяснения различия в механизме таутомерии прото- и металлотропной молекул.

Строение молекул показано на рис. 4. Как атом H, так и PhHg в II и I2 находится при циклическом атоме N₁ тиазольного гетероцикла, то есть в кристалле реализуется члмнная форма молекулы. Молеку-

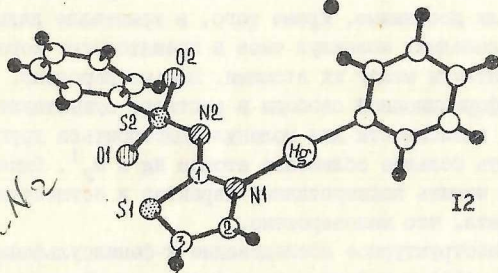
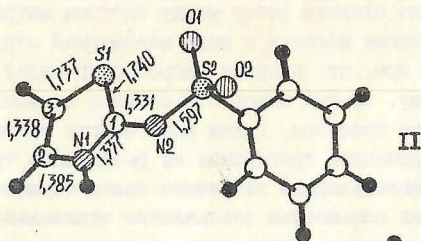
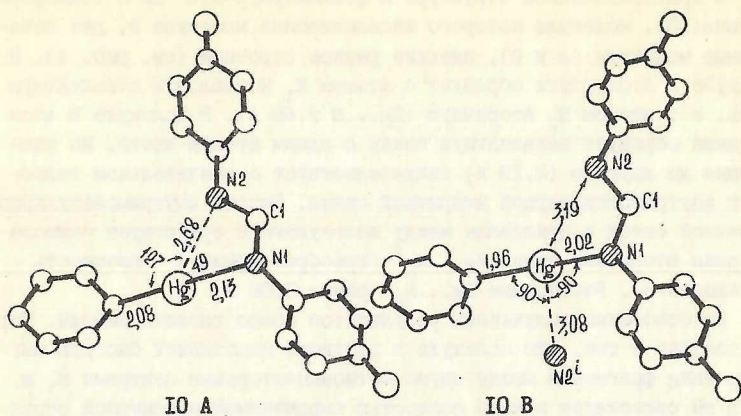


Рис. 4. Структура молекул IO (A и B), II и I2.

*Нормально
эффект
связи
связь Hg-N2*

*Нормально
связь
с S?*

1037

лы II в кристалле объединены в centrosимметричные димеры за счет пары водородных связей $N_1 \cdots N_2$, что дает указание на бимолекулярный характер таутомерного процесса. В кристаллах I2 две независимые молекулы объединены в асимметричные димеры с межмолекулярными вторичными связями $Hg \cdots N$. Это указывает на существование благоприятных геометрических условий для бимолекулярного механизма металло-тропного процесса, хотя анализ тонких геометрических особенностей молекул I2 указывает на возможность и мономолекулярного механизма.

I-3. Структурная жесткость Hg-органических молекул

Ранее были рассмотрены структурно жесткие молекулы 5 и IO. В обоих случаях структурная жесткость явилась следствием усиления факторов, способствующих упрочению вторичной связи. В молекуле 5 она явилась следствием введения электронакцепторного заместителя. Структурная жесткость молекулы IO явилась результатом создания наилучших условий сопряжения во фрагменте $N=CH-N$, включенном в хелатный цикл. Существование в одном кристалле, или же в разных кристаллических модификациях молекул одного и того же вещества в разных состояниях (то есть с разной геометрией) указывает на близость энергий этих состояний. Характер структурной жесткости молекул 5 хорошо виден на рис. 5, где относительно структурно неизменного во

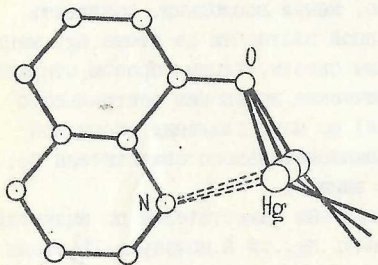


Рис. 5. Вид структурной жесткости 5.

всех молекулах оксихинолинового фрагмента нанесено положение $PhHg$ фрагмента. Видно, что изменения геометрии совпадают с теми, которые должны происходить при переходе $PhHg$ фрагмента между двумя катионакцепторными центрами (N и O). Поскольку различия молекул 5 связаны со вторичными взаимодействиями, можно сделать вывод о сопоставимости в них энергий этих взаимодействий, то есть о пологом ходе зависимости энергии вторичных связей от расстояния. На основании близости геометрии молекулы 5 в к симметричной с выравненными связями $Hg-O$ и $Hg-N$ сделан вывод о невысоком энергетическом барьере перехода $PhHg$ фрагмента между атомами N и O. В

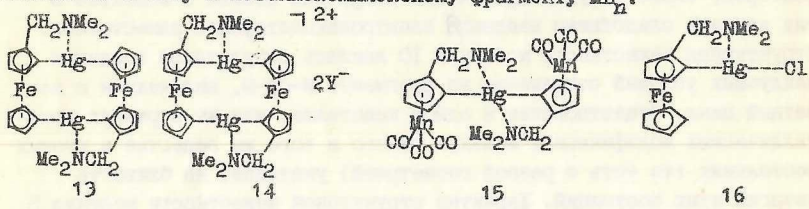
$F + 3.2 \sim 10 L$
 3.2

случае молекулы 9 этот вывод подтверждается высокой скоростью миграционного процесса, который не удалось заморозить даже во временной шкале ЯМР ^{13}C и ^{19}F .

Таким образом, можно считать, что потенциальная поверхность не которой реагирующей системы в направлении вторичной связи имеет невысокий барьер, то есть в этом направлении может проходить координата реакции.

I-4. Взаимодействие Hg...N в молекулах с σ -связью Hg-Sr. Попытка провести картирование реакции меркурирования аминов

Проведен рентгеноструктурный анализ молекул I3 - I6, в которых атом Hg связан σ -связью с замещенным циклопентадиенилом, координированным по π -типу к металлокомплексному фрагменту ML_n :



Поскольку σ -заместитель Sr обладает самым разнообразным электронным влиянием в зависимости от ML_n , можно, меняя последний, создавать больший или меньший дефицит электронной плотности на атоме Hg, меняя тем самым его склонность ко вторичным связям. Таким образом, открывается возможность проследить геометрические изменения центрального фрагмента молекул (реакционного узла) по мере усиления вторичной связи Hg...N с атомом азота диметиламинометильного заместителя Sr, моделирующие реакцию меркурирования аминов.

Ферроценил является электронодонорным заместителем по индуктивному механизму, поэтому вторичная связь Hg...N в молекуле I3 очень слабая (2,92 и 3,05 Å). Если с этой молекулы снять два электрона, то в катионе соли I4 ($Y = Ph_3BCN^-$) наблюдается усиление взаимодействия Hg...N (2,83 Å) вследствие большей электронакцепторности ферроценция. Дальнейшего сближения атомов Hg и N можно было ожидать в молекуле I5, где фрагмент $(CO)_3MnSr$ обладает значительной электронакцепторностью. В действительности этого не происходит. В центральносимметричной молекуле I5 на взаимодействие с двумя атомами N используется одна и та же вакантная 6p орбиталь атома Hg, что является причиной

Handwritten notes:
 ?
 1
 a me
 Fe on Hg

ослабления каждого из взаимодействий. Геометрический расчет показал, что поворот одного из фрагментов $\text{SrMn}(\text{CO})_3$ вокруг связи $\text{Hg}-\text{C}$ на 90° , следствием которого явилось бы осуществление взаимодействий $\text{Hg}\dots\text{N}$ с двумя разными br орбиталями (br_x и br_y), не встречает стерических препятствий в молекуле. То, что этого не происходит, по-видимому свидетельствует о большей стабилизации молекулы за счет π -сопряжения во фрагменте $\text{Sr}^{\delta-}\text{Hg}^{\delta+}\text{Sr}$, чем за счет двух вторичных связей $\text{Hg}\dots\text{N}$.

В соединении I6, где суммарный электронакцепторный эффект двух заместителей наибольший среди рассмотренных молекул, вторичное взаимодействие $\text{Hg}\dots\text{N}$ (2,772 Å) наиболее сильное. Однако здесь оно не внутримолекулярное, а межмолекулярное и осуществляется в centrosимметричном димере. Под влиянием вторичной связи происходит заметное нарушение коллинеарности связей $\text{Hg}-\text{C}$ и $\text{Hg}-\text{Cl}$ (угол CHgCl $169,4^\circ$).

Предпочтительность межмолекулярной координации обусловлена тем, что большее, чем в I3 и I4, сближение атомов Hg и N требует большей найденной в I3 и I4, деформации экзоциклических валентных углов при ключевом атоме углерода Cp . В то же время при межмолекулярной координации такой деформации не требуется. Кроме того, геометрия димера обеспечивает лучшие условия для взаимодействия орбиталей Hg и N . Можно предположить, что найденный в кристаллах I6 димер находится на координате реакции меркурирования, схема которой показана на рис. 6

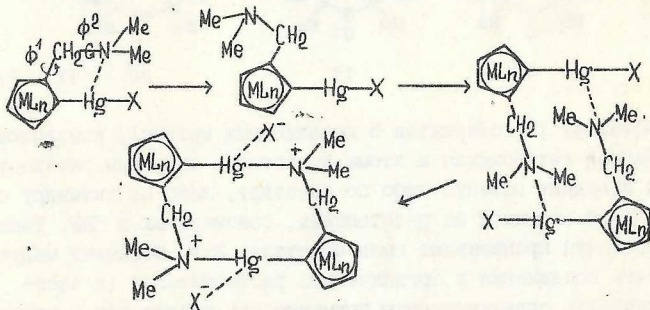


Рис. 6. Схема вероятного пути реакции меркурирования азота CH_2NMe_2 заместителя Cp , координированного по π -типу к ML_n .

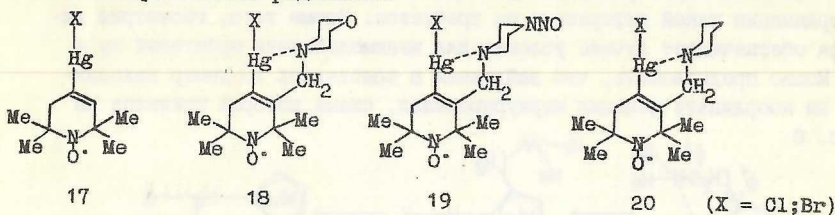
Расчет методом молекулярной механики показал, что поворот диметиламинного фрагмента вокруг связей $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{N}$ свободен в широком интервале торсионных углов ϕ_1 и ϕ_2 . Таким образом изменение конформации заместителя в растворе при разрушении слабых внутримолекуляр-

ных вторичных связей, требуемое для осуществления приведенной схемы реакции, не встречает стерических препятствий.

Полученные результаты дают основание предсказать строение, соответствующее конечному продукту схемы у соединения, аналогичного 15, но в котором один из $\text{CrMn}(\text{CO})_3$ заместителей атома Hg заменен на атом Cl. В этом соединении суммарный электронакцепторный эффект двух заместителей больше, чем в молекуле 16. Можно также ожидать появление структурной нежесткости молекулы, включающей вместо атома Cl при атоме Hg о-карборанил, электронакцепторность которого меньше, чем у атома Cl, но суммарный электронакцепторный эффект двух заместителей ($\text{CrMn}(\text{CO})_3$ и о-карборанила) больше, чем в 16.

I-5. Взаимодействие Hg...N в ртутьорганических нитроксильных радикалах дегидропиперидиноксильного ряда

Проведено рентгеноструктурное исследование следующих Hg-органических нитроксильных радикалов:



В кристаллах 17 содержится 5 независимых молекул, различающихся конформацией гетероцикла и атомы Hg которых окружены гетероатомами O и X соседних молекул либо по октаэдру, либо по октаэдру с одной свободной вершиной на расстояниях, соизмеримых с СВР. Такие полярные контакты пронизывают весь кристалл. Это объясняет малую растворимость соединения в органических растворителях (в частности в липидах), ограничивающую применимость соединения в качестве спиновой метки при изучении структуры биополимеров.

В молекулах 18, 19, 20 найдена внутримолекулярная вторичная связь Hg...N, осуществляющаяся на расстояниях 2,70, 2,69 и 2,66 Å соответственно. За счет этой вторичной связи создается координационное насыщение атома ртути. Кроме того, вторичная связь фиксирует объемистый гетероатом боковой цепи у атома ртути, что приводит к его стерическому экранированию от межмолекулярных контактов с гете-

Тогда же заперек для Sn!
 просто при наличии o-Me!

роатомами. Оба эти фактора объясняют повышенную растворимость соединений 18, 19, 20 в органических растворителях. Найденное в молекулах 17, 18, 19, 20 существенное различие конформации дегидрошперидиноксильного гетероцикла, свидетельствует о его конформационной лабильности. Это оказывается важным для исследования структуры мембранных белков с использованием в качестве спиновой метки молекул 18, 19, 20, поскольку рассмотренная конформационная лабильность облегчает возможность их транспорта через мембраны.

снова!

II. Взаимодействия Hg...O и Hg...X (X = галоген)

Рассмотрены все исследованные структуры, в которых обнаружены вторичные связи Hg...O. На рис. 7 показана гистограмма ковалентных связей Hg-O и спектр вторичных связей Hg...O.

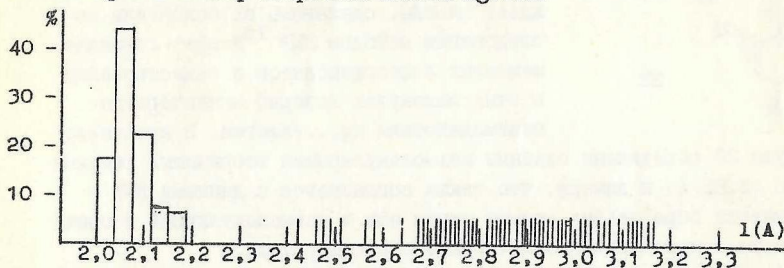
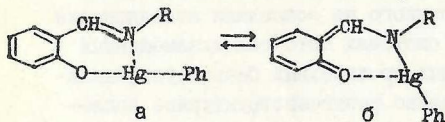


Рис. 7 Гистограмма ковалентных связей Hg-O и спектр вторичных связей Hg...O.

Интервал расстояний, на которых осуществляются вторичные связи Hg...O широк, но все же не пересекается с интервалом изменения длин ковалентных связей Hg-O. Наиболее короткая вторичная связь Hg...O найдена в таутомерной молекуле салицилалметилимината фенилгруппы (2I). Две независимые молекулы 2I имеют одинаковое строение.



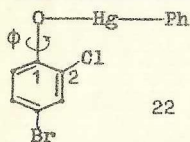
В кристалле зафиксирована хиноидная форма (б) бензоидно-хиноидного равновесия ($a \rightleftharpoons b$), имеющего место в растворе. Длина ковалентной

связи Hg-N имеет обычное значение (2,15-2,09 Å). Длина вторичной связи Hg...O составляет 2,41 и 2,44 Å в двух молекулах, что существенно меньше ΣВР (2,9-3,0 Å). Наличие такого сильного вторичного

взаимодействия означает, что реальная структура молекулы в кристалле представляет резонансный гибрид двух предельных форм (а и б) с большим вкладом формы б. Под влиянием вторичной связи происходит заметная регибридизация связей атома ртути; угол HgC , противоположный атому O, уменьшен до 167 и 166° .

Проведен анализ литературных данных, показавший, что вторичным связям $\text{Hg}\dots\text{O}$ и $\text{Hg}\dots\text{Cl}$ присущи те же закономерности, что и вторичным связям $\text{Hg}\dots\text{N}$, и что связи $\text{Hg}\dots\text{O}$ и $\text{Hg}\dots\text{Cl}$ в общем случае слабее, чем связи $\text{Hg}\dots\text{N}$.

Наиболее сильная внутримолекулярная вторичная связь $\text{Hg}\dots\text{Cl}$ найдена в молекуле 2-хлор-4-бромфенолата фенилртути (22), где расстояние, отвечающее вторичной связи ($3,03 \text{ \AA}$), меньше ZBR ($3,3\text{--}3,4 \text{ \AA}$). Молекула имеет cis-конформацию с торсионным углом HgOC^1C^2 (ϕ),



22

равным 17° . Полученный результат подтверждает вывод, сделанный на основании исследования методом ЯМР ^{19}F орто-галогидзамещенных 4-фторфенолатов о существовании в этих молекулах донорно-акцепторного взаимодействия $\text{Hg}\dots\text{галоген}$. В кристалле

молекулы 22 объединены слабыми межмолекулярными вторичными связями $\text{Hg}\dots\text{O}$ ($2,85 \text{ \AA}$) в димеры, что также согласуется с данными ЯМР о возможности образования атомом ртути еще и межмолекулярной вторичной связи с молекулой сольватирующего растворителя.

Анализ литературных данных свидетельствует, что в большинстве структур вторичные связи $\text{Hg}\dots\text{галоген}$ осуществляются на расстояниях, соизмеримых с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов и отвечают очень слабым взаимодействиям.

II-1. Изучение компонентов обменных равновесий типа металл-протон

Для подтверждения вывода о существовании внутримолекулярной вторичной связи $\text{Hg}\dots\text{галоген}$, сделанного на основании исследования методом ЯМР обменных равновесий в системах орто-галогидзамещенных бензолсульфонанилидов и фенилртутных производных бензолсульфонанилидов в растворе хлороформа, проведено рентгеноструктурное исследование N-фенилртути-2'-фторбензолсульфонанилида (23), N-фенилртути-2'-хлорбензолсульфонанилида (24) и N-фенилртути-2'-бромбензолсульфонанилида (25). В молекулах 23, 24, 25 (рис. 8) вторичная связь $\text{Hg}\dots\text{галоген}$ отсутствует; двугранный угол ϕ в этих моле-

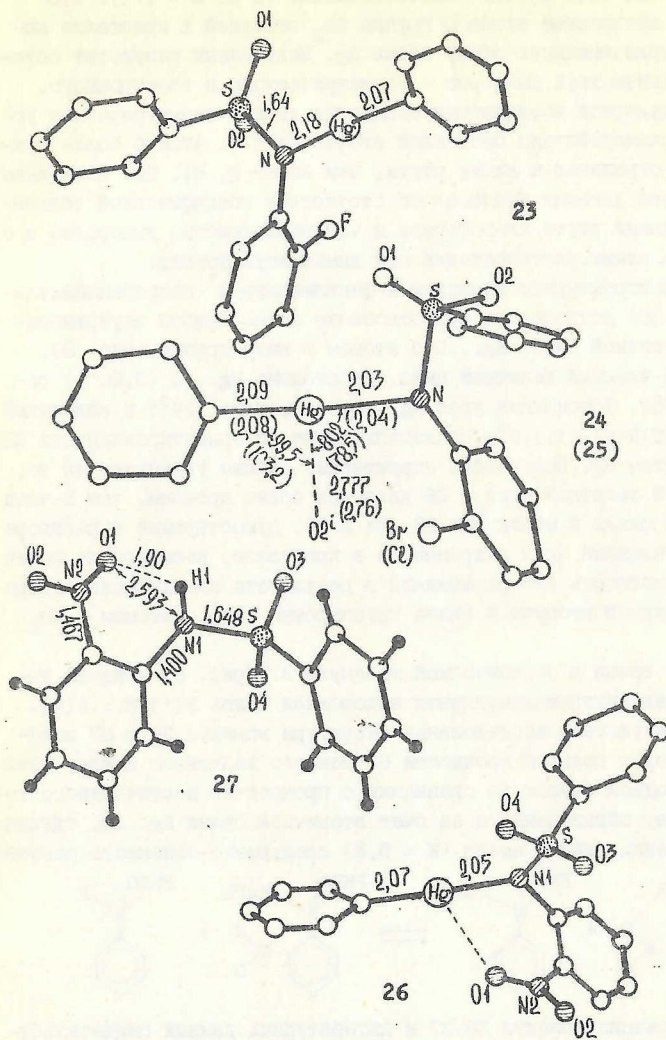
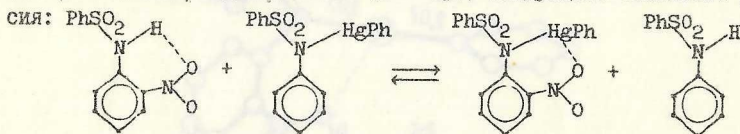


Рис. 8. Строение молекул 23, 24, 25, 26, 27.

кулах равен 71, 68,3 и 64,1° соответственно (в 22 ф = 17°). Это объясняется внедрением атома O группы SO₂ соседней в кристалле молекулы в координационную сферу атома Hg. Полученный результат обусловлен действием двух факторов - геометрического и электронного. При межмолекулярной координации создаются лучшие геометрические условия для взаимодействия орбиталей атомов Hg и O. Атом O более нуклеофилен по отношению к атому ртути, чем атомы F, Cl, Br. Последнее подтверждается данными Кравцова об отсутствии специфической сольватации соединений ртути хлороформом и четыреххлористым углеродом и о ее наличии в таких растворителях как диметилсульфоксид.

Рентгеноструктурным анализом N-фенилмеркур-2'-нитробензолсульфонанилида (26) установлено существование очень слабой внутримолекулярной вторичной связи Hg...O с атомом O нитрогруппы (рис. 8), замыкающей 6-членный хелатный цикл. Расстояние Hg...O (3,00 Å) сопоставимо с СВР. Торсионный угол Hg...O(2)N(2)C(2) (29°) и валентный угол Hg...O(2)N(2) (119,6°) свидетельствуют об ориентированности НЭП атома O на атом Hg. Полученные структурные данные указывают на то, что 6-членный хелатный цикл в 26 является более прочным, чем 5-членные хелатные циклы в молекулах 23, 24 и 25, существующие в растворе, поскольку 6-членный цикл сохраняется в кристалле, несмотря на потенциальную возможность его размыкания в результате конкуренции внутри- и межмолекулярной вторичной связи группировки PhHg с атомом O SO₂ группы.

В то же время в органической молекуле 27 (рис. 8) найдена довольно сильная внутримолекулярная водородная связь N(1)-H...O(1). Полученные результаты исследования структуры молекул 26 и 27 подтверждают вывод о большей прочности 6-членного хелатного цикла, замкнутого водородной связью по сравнению с прочностью шестичленного хелатного цикла, образованного за счет вторичной связи Hg...O, сделанный на основании сдвига влево (K = 0,6) следующего обменного равновесия:



Анализ конформации молекул 23-27 и литературных данных свидетельствует о большой конформационной свободе вокруг связей S-N и N-C в сульфонамидах. На этом основании сделан вывод об отсутствии геометрических препятствий для существования в растворе димера, образован-

Заклепка

24.10.90

10 час.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова

На правах рукописи

УДК 548.737

Кузьмина Людмила Георгиевна

ВТОРИЧНЫЕ СВЯЗИ В КОМПЛЕКСАХ ТЯЖЕЛЫХ ПОСТПЕРЕХОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ (Hg(II) и Au(I)) С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

02.00.04 - физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва - 1990

Работа выполнена в ордена Ленина Институте элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова АН СССР и ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук И.А.Ефименко

Доктор химических наук, профессор Л.О.Атовмян

Доктор химических наук, профессор Ю.А.Устыник

Ведущая организация:

Научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Министерства химической промышленности

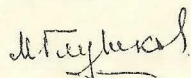
Защита состоится "24" октября 1990 года

в 10 часов на заседании специализированного Совета Д 002.37.01 по защите докторских диссертаций при Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР по адресу: 117907, ГСП-I, Москва, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в ОХН БЕН АН СССР.

Автореферат разослан 11 сентября 1990 г.

Ученый секретарь специализированного совета кандидат химических наук



М.А.Глушкова

44. Кузьмина Л.Г., Дворцова Н.В., Порай-Кошиц М.А., Смыслова Е.И., Грандберг К.И. Синтез и рентгеноструктурное исследование O,O' -бис(трифенилфосфинзолото)пирокатехина //Металлоорг. химия - 1989-Т.2.-№ 5.-С. 1179-1183.
45. Кузьмина Л.Г., Бурцева О.Ю., Дворцова Н.В., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурное исследование *N*-трифенилфосфинзолото-*p*-нитроанилида циклопропанкарбоновой кислоты //Металлоорг. химия-1989.-Т.2.-№ 6.-С.1242-1247.
46. Кузьмина Л.Г., Дворцова Н.В., Порай-Кошиц М.А., Смыслова Е.И., Грандберг К.И., Перевалова Э.Г. Рентгеноструктурное исследование структурно нежестких молекул. Кристаллические модификации 8-оксихинолината трифенилфосфинзолота (I). //Металлоорг. химия-1989.-Т.2.-№ 6.-С. 1344-1350.
47. Баукова Т.В., Кузьмина Л.Г., Дворцова Н.В., Порай-Кошиц М.А., Кравцов Д.Н., Перевалова Э.Г. Синтез и молекулярная структура золотого (I) органического производного *o*-карборана //Металлоорг. химия -1989-Т.2.-№ 5.-С. 1098-1105.
48. Кузьмина Л.Г., Дворцова Н.В., Порай-Кошиц М.А. Вторичные связи, структурная нежесткость и моделирование химических реакций по данным рентгеноструктурного анализа //Всесоюз. совещание "Дифракционные методы в химии": Тез. докл.-Суздаль, 1988.-С.18.
49. Poray-Koshits M.A., Kuz'mina L.G., Dvortsova N.V. Secondary bonds in complexes of gold (I) //Twelfth European Crystallogr. Meeting: Abstr.-Moscow, USSR, 1989. P.295.
50. Кузьмина Л.Г., Дворцова Н.В., Порай-Кошиц М.А. Структурная химия комплексов одновалентного золота //V Всесоюзное совещание по кристаллохимии неорганических и координационных соединений: тез. докл.- Владивосток, 1989.-С.28.
51. Кузьмина Л.Г., Бурцева О.Ю., Дворцова Н.В., Порай-Кошиц М.А., Смыслова Е.И. Рентгеноструктурное исследование *p*-нитроанилида трифенилфосфинзолота (I) //Коорд. химия-1990-Т.16.-№ 1.-С.70-74.
52. Кузьмина Л.Г., Дворцова Н.В., Бурцева О.Ю., Порай-Кошиц М.А., Смыслова Е.И., Грандберг К.И. Получение и кристаллическая структура комплексов одновалентного золота - 8-меркаптохинолината трифенилфосфинзолота и 4-нитрогидроксибензоата трифенилфосфинзолота //Металлоорг. химия-1990-Т. 3.-№ 2.-С. 364-370.

Т-10711 от 31.05.90 г. Форм. изд. 60X84 1/16.
Объем 2,75 п.л. Зак. 103/у. Тир. 100.

Издательство "Печатьник". Мосгорпечать. Н. Краснохолмская д. 5.

- вого ряда //Металлоорг. химия -1988-Т.1.-но 1.-С. 183-189.
33. Перевалова Э.Г., Стручков Ю.Т., Кравцов Д.Н., Кузьмина Л.Г., Смыслова Е.И., Грандберг К.И., Калинин О.Н., Дядченко В.П., Воеводская Т.И. Синтез и свойства аурированных амидов //Ж. Орг. химии - 1988-Т.58.-но 1.-С. 62-71.
 34. Кузьмина Л.Г., Стручков Ю.Т. Рентгеноструктурное исследование пентахлорфенолята трифенилфосфинзолота (I) //Коорд. химия -1988 -Т. 14.-но 9.-С. 1262-1267.
 35. Кузьмина Л.Г., Порай-Кошиц М.А., Смыслова Е.И., Грандберг К.И. Рентгеноструктурное исследование структурно нежестких молекул. Кристаллическая структура одной из модификаций 8-оксихинолината фенилртуть //Металлоорг. химия-1988-Т. 17-но 5.-С.1165-1168.
 36. Кузьмина Л.Г., Дворцова Н.В., Бурцева О.Ю., Порай-Кошиц М.А. Строение молекулы 1-диэтилкарбомаил-1-трифенилфосфинзолото циклопропана в кристалле //Металлоорг. химия-1989-Т.2.-но 2.-С.426-430.
 37. Кузьмина Л.Г., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурное исследование 4-хлормеркур-3(морфолинометил)-2,2,6,6-тетраметил- Δ^4 -дегидропиридин-1-оксида //Коорд. химия-1989-Т.15.-но 2.-С.185-190.
 38. Кузьмина Л.Г., Стручков Ю.Т., Смыслова Е.И. Кристаллическая структура п-крезольного сольвата (1:1) п-крезолята трифенилфосфинзолота (I) //Коорд. химия-1989-Т.15.-но 3.-С.368-372.
 39. Перевалова Э.Г., Болесов И.Г., Стручков Ю.Т., Калужная Е.С., Кузьмина Л.Г., Словохотов Ю.Л., Грандберг К.И. Циклопропильные биядерные золотоорганические комплексы //Металлоорг. химия-1989-Т.2.-но 3.-С.560-566.
 40. Кузьмина Л.Г., Бурцева О.Ю., Дворцова Н.В., Порай-Кошиц М.А., Смыслова Е.И. Кристаллическая структура 2-бромфенолята трифенилфосфинзолота (I) //Коорд. химия-1989-Т.15.-но 6.-С. 773-778.
 41. Перевалова Э.Г., Смыслова Е.И., Грандберг К.И., Стручков Ю.Т., Кузьмина Л.Г., Кравцов Д.Н., Воеводская Т.И. Синтез, структура и свойства фенолятов одновалентного золота //Коорд. химия-1989-Т. 15.-но 4.-С. 504-510.
 42. Baukova T.N., Kravtsov D.N., Kuz'mina L.G., Dvortsova N.V., Poray-Koshitz M.A., Perevalova E.G. Synthesis and crystal structure of bis(triphenylphosphine)gold tricyanomethanide, $[(PPh_3)_2Au]^+ [C(CN)_3]^-$ //J. Organomet. Chem.-1989-V.372.-но 2.-P.465-471.
 43. Кузьмина Л.Г., Литвинов И.А., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурное исследование 4-хлормеркур-2,2,6,6-тетраметил- Δ^4 -дегидропиридин-1-оксида //Коорд. химия -1989-Т.15.-но 7.-С.902-910.

23. Кузьмина Л.Г., Стручков Ю.Т. Строение нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-3-N-пиперидилметил-4-броммеркур- Λ^4 -дегидропиперидин-I-оксила // Коорд. химия -1985-Т. II.-но I.-С. 118-121.
24. Кузьмина Л.Г., Стручков Ю.Т., Башилов В.В., Мусаев А.А., Ссколов В.И. Рентгеноструктурное исследование невалентных взаимодействий и координации в элементоорганических соединениях. Часть XXVII. Кристаллическая и молекулярная структура 8-(α -броммеркур-этил)хинолина. // Ж. Структ. химии -1985-Т. 26.-No 3.-С. 136-139.
25. Kuz'mina L.G., Struchkov Yu.T., Lemensovsky D.A., Urazowsky I.F. Structure of the triphenylcyanoboronate of a bis-dimethylaminoethyl[1,1-dimercurio]ferrocenophane dication // J. Organomet. Chem.-1984.-V. 277.-No 2.-P. 147-151.
26. Кузьмина Л.Г., Стручков Ю.Т., Карташев В.Р., Галянова Н.В., Скоробогатова Е.В., Зефирова Н.С. Рентгеноструктурное исследование невалентных взаимодействий и координации в металлоорганических соединениях. Часть XXVIII. Кристаллическая структура I-хлормеркур-1,3-дифенил-2-карбометокси-3-метоксициклопропана // Ж. Структ. химии -1986-Т. 27.-но I.-С. 120-126.
27. Дмитриев П.И., Шапиро А.Б., Володарский Л.Б., Кузьмина Л.Г., Стручков Ю.Т. Синтез и строение β -меркурированных нитроксильных радикалов имидазолина // Докл. АН СССР-1985-Т. 285.-но 6.-С. 1385-1389.
28. Кузьмина Л.Г., Стручков Ю.Т. Строение двух нитроксильных радикалов 2,5,5-триметил-2-(α -броммеркурвинил)-3-оксид-4-фенилимидазол-ин-I-оксила и 2,5,5-триметил-2-(α -исодвинил)-3-оксид-4-фенилимидазол-ин-I-оксила // Ж. Структ. химии-1986-Т. 27.-но 5.-С. 100-106.
29. Кузьмина Л.Г., Стручков Ю.Т. Рентгеноструктурное исследование 2,5,5-триметил-2-(α -хлормеркур)-4-фенил-3-имидазолин-I-оксила // Ж. Структ. химии -1987-Т. 28.-но 4.-С. 118-121.
30. Кузьмина Л.Г., Стручков Ю.Т., Чернов А.Н., Карташев В.Р., Малисова Н.В., Скоробогатова Е.В. Кристаллическая структура метилового эфира 2-хлормеркур-3-трифторацетокси-2,3-дифенилциклопропанкарбонсвой-I кислоты // Ж. Структ. химии-1987-Т. 28.-но 5.-С. 109-113.
31. Кузьмина Л.Г., Стручков Ю.Т., Дмитриев П.И., Шапиро А.Б. Рентгеноструктурное исследование 4-хлормеркур-3-(4-нитрозопиперазинометил)-2,2,6,6-тетраметил- Λ^4 -дегидропиперидин-I-оксила // Коорд. химия-1987-Т. 13.-но 3.-С. 404-409.
32. Первалова Э.Г., Болесов И.Г., Каложная Е.С., Воеводская Т.И., Кузьмина Л.Г., Грандберт К.И. С- и N-аурированные виды циклопропано-

- карбонилхром- η^6 -фенил)рутти // Коорд. химия-1982-Т.8.-№ II.-С. 1542-1545.
15. Кузьмина Л.Г., Стручков Ю.Т., Рожлина Е.М., Перегудов А.С., Кравцов Д.Н. Рентгеноструктурное исследование невалентных взаимодействий и координации в металлоорганических соединениях. Часть XXII. Кристаллическая структура 2-диметиламинотиофенолята трифенилолова // Ж. Структ. химии-1982.-Т. 23.-№ 6.-С. 108-112.
 16. Кузьмина Л.Г., Стручков Ю.Т., Рожлина Е.М., Перегудов А.С., Кравцов Д.Н. Рентгеноструктурное исследование невалентных взаимодействий и координации в металлоорганических соединениях. Часть XXIII. Кристаллическая структура 2-диметиламинотиофенолята трифенилсвинца // Ж. Структ. химии-1983.-Т. 24.-№ I.-С. 106-111.
 17. Kuz'mina L.G., Ginzburg A.G., Struchkov Yu.T., Kursanov D.N. Basicity of transition metal carbonyl complexes. XI. Reactions of η^5 -cyclopentadienylmanganese complexes with mercury trifluoroacetate // J. Organomet. Chem.-1983.-V.253.-№ 2.-P. 329-337.
 18. Кузьмина Л.Г., Стручков Ю.Т., Рожлина Е.М., Кравцов Д.Н. Рентгеноструктурное исследование невалентных взаимодействий и координации в металлоорганических соединениях. Часть XXIV. Кристаллическая структура 8-меркаптохинолината фенилрутти // Ж. Структ. химии-1983.-Т. 24.-№ 5.-С. 130-137.
 19. Кузьмина Л.Г., Стручков Ю.Т., Лемёновский Д.А., Уразовский И.Ф., Нифантьев И.Э., Перевалова Э.Г. Синтез и строение бис-диметил-аминсметильного производного [1,1-димеркур]ферроценофана // Коорд. химия-1983.-Т. 9.-№ 9.-С. 1212-1219.
 20. Дмитриев П.И., Шапиро А.Б., Кузьмина Л.Г., Стручков Ю.Т. Синтез и строение циклометаллированных нитроксильных радикалов пиперидина // Докл. АН СССР-1983.-Т.271.-№ 3.-С. 645-649.
 21. Кузьмина Л.Г., Стручков Ю.Т., Перегудов А.С., Кравцов Д.Н. Рентгеноструктурное исследование невалентных взаимодействий и координации в элементоорганических соединениях. Часть XXV. Кристаллические структуры 2-нитробензолсульфонанилида и его N-фенил-руттного производного // Ж. Структ. химии-1984-Т.25.-№ I.-С. 113-121.
 22. Кузьмина Л.Г., Стручков Ю.Т., Троицкая Л.Л., Соколов В.И. Рентгеноструктурное исследование невалентных взаимодействий и координации в элементоорганических соединениях. Часть XXVI. Рентгеноструктурное исследование 1-хлормеркур-2-диметиламино-метил-ферроцена // Ж. Структ. химии-1985.-Т.26.-№ 3.-С.130-135.

- ных взаимодействий и координации в металлоорганических соединениях. Часть VI. Кристаллическая и молекулярная структура салицилалеметилимината фенилртути //Ж. Структ. химии-1974.-Т. 15.-№ 4.-С7 659-666.
7. Кузьмина Л.Г.,Бокий Н.Г.,Стручков Ю.Т.,Кравцов Д.Н.,Перегудов А.С. Рентгеноструктурное исследование невалентных взаимодействий и координации в металлоорганических соединениях. Часть VII. Кристаллические и молекулярные структуры N-фенилртути-2'-бромбензолсульфонанилида и N-фенилртути-2'-хлорбензолсульфонанилида //Ж. Структ. химии-1976-Т. 17.- № 2.-С. 333-341.
 8. Кузьмина Л.Г.,Бокий Н.Г.,Стручков Ю.Т.,Кравцов Д.Н.,Перегудов А.С. Рентгеноструктурное исследование невалентных взаимодействий и координации в металлоорганических соединениях. Часть VIII. Кристаллическая и молекулярная структура N-фенилртути-2'-фторбензолсульфонанилида //Ж. Структ. химии-1976-Т. 17.-№ 2 С 342-346.
 9. Кузьмина Л.Г.,Бокий Н.Г.,Стручков Ю.Т.,Минкин В.И.,Олехнович Л.П.,Михайлов И.Е. Рентгеноструктурное исследование невалентных взаимодействий и координации в металлоорганических соединениях. Часть IX.Кристаллическая и молекулярная структура N-фенилртути-N,N'-ди-п-толилформамидина //Ж. Структ. химии -1977- Т. 18.-№ 1.-С. 122-131.
 10. Кузьмина Л.Г.,Стручков Ю.Т.,Кравцов Д.Н. Молекулярная структура фенилртути производного 2-хлордизоаминобензола в кристалле. //Ж. Структ. химии -1979.-Т. 20.-№ 3.-С. 552-563.
 11. Kuz'mina L.G., Struchkov Yu.T. Phenylsulphonyliminoacidone-9, $C_{19}H_{14}N_2O_5S$.//Cryst. Struct. Comm.-1981.-№ 10.-Р. 25-32.
 12. Кузьмина Л.Г.,Стручков Ю.Т.,Рохлина Е.М.,Перегудов А.С.,Кравцов Д.Н. Рентгеноструктурное исследование невалентных взаимодействий и координации в металлоорганических соединениях. Часть XX. Кристаллическая структура 2-диметиламинотифонолята фенилртути //Ж. Структ. химии-1981.-Т. 22.-№ 5.-С. 94-99.
 13. Кузьмина Л.Г.,Стручков Ю.Т.,Кравцов Д.Н.,Головченко Л.С. Рентгеноструктурное исследование невалентных взаимодействий и координации в металлоорганических соединениях. Часть XXI.Кристаллические структуры 2-фенилсульфонилимино-1,2-дигидротиазола и его N-фенилртути производного //Ж. Структ. химии-1982.-Т. 23.-№ 1.-С. 102-110.
 14. Кузьмина Л.Г.,Стручков Ю.Т. Кристаллическая структура бис(три-

3. Проведено качественное картирование реакции меркурирования аминов, позволившее предсказать вероятную структуру промежуточного продукта реакции и появление структурной нежесткости в некоторых модельных молекулах.

4. Обосновывается предположение о том, что образование вторичных связей Au...Au, а также Au...O или Au...N способствует активации и разрыву связи C-N в ходе реакции аурирования X-N кислот, что определяет образование в качестве продуктов реакции аммонийных комплексов $R-N(AuPPh_3)_3^+$.

5. На основании развитого подхода предсказано вероятное строение аддукта $[CrMn(CO)_3 \cdot Hg(OCOCF_3)_2]$, динамическое поведение в растворе 8-оксидинолилатов $PhHg$ и Ph_3PAu и способность катиона золота к миграционному процессу.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Кузьмина Л.Г., Бокий Н.Г., Стручков Ю.Т. Структурная химия органических соединений ртути и ее аналогов (Zn, Cd) // Успехи химии. -1975.-Т. 44, № 1.-С. 134-155.
2. Furmanova N.G., Kuz'mina L.G., Struchkov Yu.T. Structural evidence of coordination interactions in organic derivatives of mercury, tin and lead // J. Organomet. Chem. Lib. -1980. V. 9. -P. 153-187.
3. Kuz'mina L.G., Struchkov Yu.T. Structural chemistry of organomercury compounds. Role of secondary interactions // Croat. Chem. Acta.-1984. V.57, No 4.-P.701-724.
4. Кузьмина Л.Г., Бокий Н.Г., Стручков Ю.Т., Кравцов Д.Н., Головаченко Л.С. Рентгеноструктурное исследование невалентных взаимодействий и координации в металлоорганических соединениях. Часть III. Кристаллическая и молекулярная структура 2-хлор-4-бромфенолята фенилртути // Ж. Структ. химии.-1973-Т. 14.-№ 3.-С. 508-514.
5. Кузьмина Л.Г., Бокий Н.Г., Стручков Ю.Т., Кравцов Д.Н., Рохлина Е.М. Рентгеноструктурное исследование невалентных взаимодействий и координации в металлоорганических соединениях. Часть IV. Кристаллическая и молекулярная структура 2,6-диметилтиофенолята фенилртути // Ж. Структ. химии -1974.-Т. 15.-№ 3.-С. 491-496.
6. Кузьмина Л.Г., Бокий Н.Г., Стручков Ю.Т., Минкин В.И., Олехнович Л.П., Михайлов И.Е. Рентгеноструктурное исследование невалент-

ного ряда в органических растворителях, состоящая в существовании в кристалле множества полярных контактов (межмолекулярных вторичных связей) Hg...X. Более высокая растворимость родственных соединений, содержащих в положении 3 нитрокарбонильного цикла боковую цепь с азотистым гетероциклом, обусловлена затруднением образования подобных контактов, вследствие координационного насыщения атома Hg за счет внутримолекулярной вторичной связи Hg...N с атомом N гетероцикла, а также пространственным экранированием атома Hg объемистым гетероциклом.

4. Показано, что увеличение химического сдвига атома F при введении в орто-положение 4-фторфенолята фенилртути атома Cl, обусловлено образованием в последней молекуле внутримолекулярной вторичной связи Hg...Cl.

5. Показано, что сдвиг обменного равновесия типа металл-протон в смеси орто-нитрозамещенного бензолсульфонатида с его фенилртутиным производным в растворе в сторону преобладающего содержания первого обусловлен тем, что внутримолекулярная водородная связь N-H...O, замыкающая шестичленный цикл в органической молекуле, прочнее, чем вторичная связь Hg...O, замыкающая хелатный цикл такого же размера.

6. Установлено, что причиной образования только двух из четырех возможных изомеров замещенного циклопропана при меркурировании циклопропена, является направляющее влияние вторичной связи Hg...O с карбонильным атомом O группы -COOMe.

7. Установлены структурные факторы, определяющие повышение термодинамической и кинетической устойчивости фенолятных комплексов Au(I): хелатирование при образовании вторичной связи, а также экранирование реакционно способного фрагмента молекулы.

III. Показана принципиальная возможность использования данных рентгеноструктурного анализа для прогнозирования механизмов образования и возможных превращений молекул, а также структуры промежуточных и побочных продуктов реакции.

1. На примере структурно нежестких комплексов Hg(II) и Au(I) с внутримолекулярными вторичными связями M...X показано, что возникновение и усиление вторичных связей ведет к снижению активационного барьера миграционного процесса, что делает вероятным совпадение пути наименьшей энергии реакции с линией вторичной связи.

2. На примере исследования таутомерных молекул показано, что в кристалле выделяется минимальная структурная единица, необходимая для осуществления таутомерного процесса в растворе.

транены вторичные связи типа $Hg...X$; вторичные связи других типов ($Hg...Hg$, $Hg...π$ -система, $Hg...N-C$), хотя и принципиально возможны, но не характерны для структурной химии комплексов $Hg(II)$. Для комплексов $Au(I)$ наиболее распространенными являются вторичные взаимодействия $Au...Au$, хотя и другие типы вторичных взаимодействий ($Au...X$, $Au...N-C$, $Au...π$ -система) играют существенную роль в структурной химии комплексов $Au(I)$.

2. Установлен характер влияния вторичных связей разных типов на геометрию комплексов $Hg(II)$ и $Au(I)$ с органическими лигандами. В ряду структурно родственных молекул, в которых внутримолекулярной вторичной связью $Hg...N$ замкнут пятичленный хелатный цикл, найдено закономерное уменьшение угла между ковалентными связями атома Hg , противоположного атому N , по мере сокращения расстояния $Hg...N$.

3. Установлены закономерности изменения прочности вторичных связей типа $M...X$, а также искажения геометрии основных связей атома M под влиянием вторичных связей в изоэлектронных и изоструктурных комплексах $Hg(II)$ и $Au(I)$. Выявлены электронные факторы, определяющие эти закономерности, на основе чего сделан вывод о донорно-акцепторной природе взаимодействия $M...X$.

4. Систематически изучено явление структурной нежесткости в комплексах $Hg(II)$ и $Au(I)$ и найдено, что появлению структурной нежесткости способствует повышение прочности вторичной связи $M...X$.

5. Установлено, что в комплексах с псевдо-хелатным циклом $X-M...Y$ прочность связи с центральным атомом в случае золота сильнее зависит от соотношения донорных свойств гетероатомов X и Y , чем в случае ртути; атом Au связывается более прочной связью с более электронодонорным из гетероатомов X и Y .

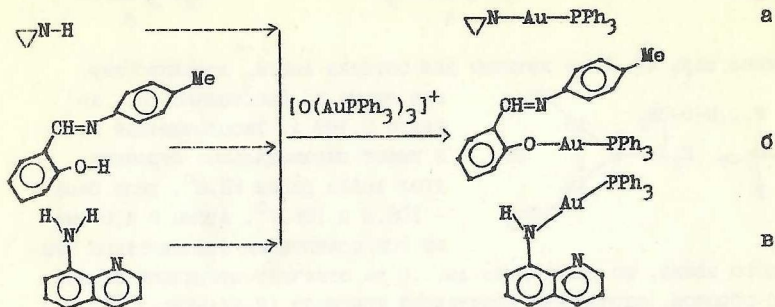
II. Установлена взаимосвязь между физико-химическими и химическими свойствами соединений и природой вторичных связей.

1. Установлена корреляция между прочностью хелатных циклов, оцененной по геометрическим параметрам, и константами равновесий в растворе в системах 2-диметиламинотиофенолятов и 8-меркаптохинолилатов с 2,6-диметилтиофенолятами $PhHg$, Ph_3Sn , Ph_3Pb .

2. Дано структурное доказательство существования в растворе быстрой обратимой мономолекулярной миграции остатка $PhHg$ между двумя катионакцепторными центрами (атомами $N(1)$ и $N(2)$) молекулы N -фенилмеркур- N, N' -ди- p -толилформамидина.

3. Установлена причина малой растворимости первого представителя Hg -органических нитроксильных радикалов дегидропиридин-1-оксиль-

(а, б, в) в ходе реакции аурирования азиридина, азометинового производного и аминохинолина



делают вероятным предположение о важной роли вторичных связей типа Au...Au, Au...N (или Au...O) в этом процессе. При получении 48 и 49 она заключается не только в ориентировании фрагментов AuPPh₃ к одному и тому же атому, но и, по-видимому, в активации связи C-N, облегчающей ее дальнейший разрыв.

5. Прочие виды вторичных взаимодействий

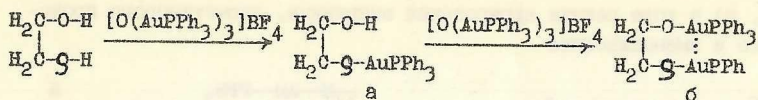
Проанализированы литературные данные по строению комплексов Au(I) с ненасыщенными органическими соединениями. Показано, что в этих соединениях атом Au значительно более склонен к псевдо π-координации, чем атом Hg в комплексах Hg(II).

Анализ литературных данных по строению комплексов Au(I) с "полуостиковой" карбонильной группой показал, что геометрия полуостиковых карбонильных групп не подчиняется уравнению Крабтри, описывающему изменение геометрии при флуксиональном поведении полиядерных карбонильных комплексов переходных металлов.

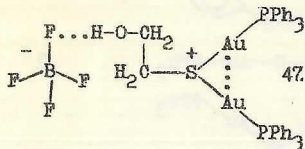
Основные результаты работы

I. На основании исследования структуры 58 соединений установлены особенности структурной химии комплексов Hg(II) и Au(I) с органическими лигандами и вскрыта важная роль в ней вторичных связей.

1. Найдено, что в исследованных комплексах ртути наиболее распро-

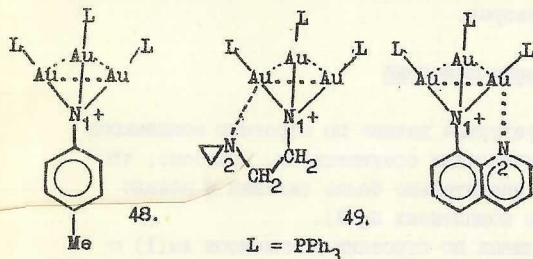


получена соль 47. В ее катионе два остатка AuPPh_3 локализованы при атоме S. Расстояние $\text{Au}\dots\text{Au}$ равно 3,169 Å. Тиооксониевый атом S имеет пирамидальное строение, угол AuSAu равен $85,8^\circ$, углы CAuS - $108,3$ и $105,7^\circ$. Атомы S и O имеют гош-ориентацию относительно эти-



ленового звена, но расстояние $\text{Au}\dots\text{O}$ не отвечает вторичной связи. Таким образом, заряженный кластерный фрагмент $[\text{R}-\text{S}(\text{AuPPh}_3)_2]^+$, в котором реализуется внутримолекулярная вторичная связь $\text{Au}\dots\text{Au}$, в большей степени стабилизирует молекулярную систему, чем нейтральный продукт со структурой "б".

Рентгеноструктурным анализом установлено однотипное строение катионов в тетрафторборатных солях 48, 49, 50:



Во всех этих катионных комплексах найден электродефицитный кластерный фрагмент $\text{R}-\text{N}^+(\text{AuPPh}_3)_3$, в котором осуществляется взаимодей-

ствие $\text{Au}\dots\text{Au}$ в треугольнике Au_3 . Характер искажения валентных углов при аммонийном атоме N_1 (все углы типа AuNAu уменьшены $95,7-103,8^\circ$, а углы типа $\text{Au}-\text{N}-\text{C}$ увеличены $114,3-118,8^\circ$ по сравнению с тетраэдрическим значением $109,5^\circ$) свидетельствует о связывающем характере взаимодействия $\text{Au}\dots\text{Au}$. Расстояния $\text{Au}\dots\text{Au}$ в катионах 48, 49 и 50 изменяются в пределах 2,966-3,304 Å.

В катионах 49 и 50 один из атомов Au участвует еще во вторичной связи с атомом N_2 либо азиридинового радикала, либо пиридинового кольца хинолиновой системы ($\text{Au}\dots\text{N}$ в 49 2,90, в 50 2,65 Å).

Неожиданное получение продуктов 48, 49, 50, вместо ожидавшихся

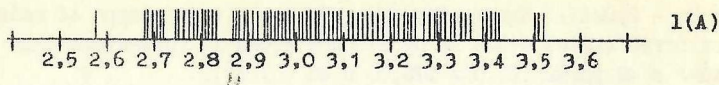
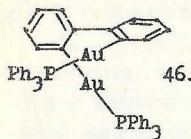


Рис. 11. Спектр расстояний Au...Au в комплексах Au(I) и в кластерах Au в низких степенях окисления.

Интервал этих расстояний очень широк — от 2,68 до 3,5 и более, и практически равномерно заполнен. Наиболее короткие внутримолекулярные расстояния осуществляются в Au-органических молекулах, где два фрагмента AuL присоединены к одному и тому же атому C мостикового органического лиганда. В таких молекулах угол Au-C-Au уменьшен приблизительно до 80° , независимо от состояния гибридизации атома C, а расстояние Au...Au близко к 2,7–2,8 Å.

Нами проведено рентгеноструктурное исследование 2,2'-бис(трифенилфосфинзолото)бифенила (46). В этой молекуле практически ничто не противодействует сближению атомов Au за счет свободного поворота вокруг связи, соединяющей бензольные кольца. Однако в молекуле угол взаимного поворота бензольных колец равен $49,4^\circ$, а расстояние Au...Au составляет 3,0246 Å. Таким образом, для осуществления



сильной внутримолекулярной вторичной связи Au...Au важно нахождение атомов Au при одном и том же атоме C (реализация трехцентрковой двухэлектронной связи).

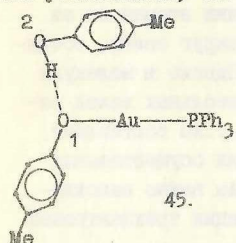
Взаимодействия Au...Au являются практически единственным типом межмолекулярных вторичных связей в комплексах Au(I). Межмолекулярные вторичные связи других типов с участием Au для комплексов Au(I) не характерны. Изучение геометрии внутри- и межмолекулярных вторичных связей Au...Au по собственным и литературным структурным данным обнаруживает тенденцию к воспроизведению атомами Au плотной гексагональной шаровой упаковки как в слое, так и в пространстве. Таким образом кристаллы моделируют разные стадии процесса генерирования кластеров Au, каркасы которых в большинстве случаев составлены из треугольников.

Рентгеноструктурным исследованием установлена структура соли тетрафторбората S-бис(трифенилфосфинзолото)тиоэтиленгликоля (47), полученной по стандартной реакции аурирования X-Н кислот тетрафторборатом трис(трифенилфосфинзолото)оксония. Вместо ожидавшегося в ходе реакции продукта "а" или "б", или смеси продуктов "а" и "б",

оси 2, - 2,021 А. Как в структуре 43, так и в структуре 44 наблюдается отгиб связей атома Au от второго атома Au (валентные углы O-Au-P в 43 равны 172,0 и 175,0, в 43 - 171°).

Характер деформации геометрии бензолного кольца фенолята во всех исследованных структурах позволяет сделать вывод о донорном электронном влиянии заместителя OAuPPh₃ на бензолное кольцо. Этот результат исключает предположение о возможном вкладе в стабилизацию каждой из связей Au-O молекулы 44 электроакцепторного влияния второго заместителя. Однако возможностью вклада аналогичного эффекта в стабилизацию молекул 35 и 43, по-видимому, пренебрегать не следует.

Для выяснения причины устойчивости соединения проведено рентгеноструктурное исследование π-крезольного сольвата (1:1) π-крезольата трифенилфосфинзолота (45), где фенолятное кольцо комплекса несет электронодонорный заместитель в наиболее отдаленном от Au положении. Нами установлено, что сольватная молекула удерживается при молекуле



комплекса за счет водородной связи O-H...O, параметры которой (O...O 2,674, O₁...H 2,033 А) соответствуют довольно прочной связи. Длины связей атома Au с атомами O и P равны 2,033 и 2,215 А. Весьма важным является то обстоятельство, что сольватная молекула сопутствует комплексу и в растворе. Геометрия сольватного комплекса 45 такова, что обеспечивается пространственное

экранирование объемистой молекулой сольвата реакционноспособной связи Au-O и НЭП атома O, что и является причиной устойчивости молекулы 45.

Таким образом, способы стабилизации комплексов Au(I) со связью Au-O могут быть разными, как термодинамическими (внутри- и межмолекулярные вторичные связи), так и кинетическими (пространственное экранирование реакционноспособного фрагмента молекулы).

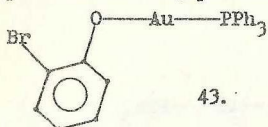
4. Взаимодействия Au...Au

Анализ собственных результатов и литературных данных показывает, что для комплексов Au(I), в отличие от комплексов Hg(II), характерно образование вторичных связей Au...Au. На рис 11 показан спектр расстояний Au...Au, на которых такие взаимодействия осуществляются.

зование агостических связей, рассматривающихся как путь активации связи С-Н в процессе металлокомплексного катализа.

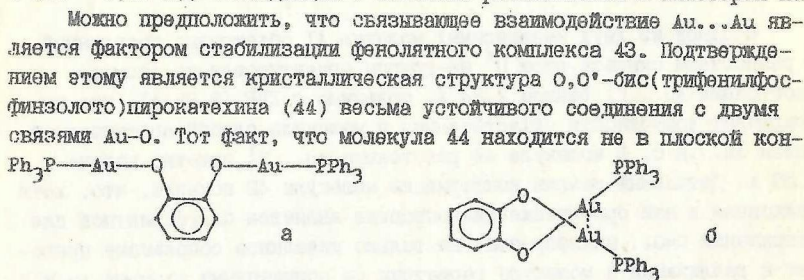
3. Способы стабилизации фенолятных комплексов Au(I)

Комплексы Au(I) со связью Au-O как правило очень неустойчивы. Получение устойчивых комплексов $o\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{AuPPh}_3$, $o\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{AuPPh}_3$, $\text{Cl}_5\text{C}_6\text{O}_2\text{AuPPh}_3$, $o\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{AuPPh}_3$, имеющих в орто-положении заместитель с НЭП, позволяет предположить, что их стабилизация обусловлена хелатсообразованием за счет вторичной связи. Действительно, в комплексах 35 и 36 обнаружены хелатные циклы за счет вторичных связей Au...Y (Y = Cl и N). Рентгеноструктурное исследование орто-бромфенолата трифенилфосфинзолота (43) показало, что, в отличие от комплексов 35 и 36, комплекс 43 в кристалле существует не в цисоидной, а в трансоидной конформации, при которой атомы Br и Au предельно удалены друг от друга. В кристалле две независимые молекулы объединены в центросимметричный димер за счет слабого взаимодействия Au...Au на расстоянии 3,244 Å.



Взаимодействия такого типа, как показывает анализ литературных данных, обычно осуществляются на расстояниях (2,68 – 3,52 Å), совпадающих с обычными расстояниями в кластерах Au.

Можно предположить, что связывающее взаимодействие Au...Au является фактором стабилизации фенолятного комплекса 43. Подтверждением этому является кристаллическая структура o,o' -бис(трифенилфосфинзолото)пирокатехина (44) весьма устойчивого соединения с двумя связями Au-O. Тот факт, что молекула 44 находится не в плоской кон-

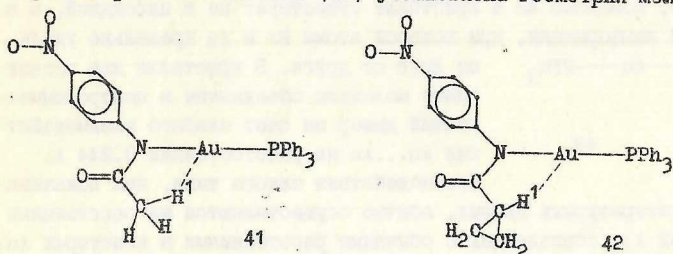


формации "а", наиболее характерной для анизолов и диметоксibenзолов, а в скрещенной конформации "б", при которой возникает внутримолекулярный контакт Au...Au, отвечающий вторичной связи, свидетельствует о том, что вторичная связь Au...Au в большей степени способствует стабилизации молекулы, чем возможное в конформации "а" π-сопряжение НЭП атомов O с бензольным кольцом. Длины связей Au-O в независимых молекулах 43 равны 2,026 и 2,020 Å, в молекуле 44, расположенной на

ной жесткости молекулы при усилении действия факторов, способствующих усилению вторичной связи. Последний вывод позволяет предположить способность атома Au к участию во внутримолекулярных миграционных процессах. При этом, более высокая чувствительность атома Au к соотношению электронных свойств гетероатомов X и Y в хелатном цикле, чем у атома Hg, дает основание сделать вывод о больших скоростях миграционных процессов в соответствующих комплексах Au.

2. Агостические взаимодействия в комплексах Au(I)

Рентгеноструктурным исследованием *p*-нитроацетанилида трифенилфосфинзолота (41) и *N*-трифенилфосфинзолото-*p*-нитроанилида циклопропанкарбоновой кислоты (42) установлена геометрия молекул:



В одной из двух независимых молекул 41, объективно выявленный в разностном синтезе атом H^1 Me-группы ориентирован на атом Au. Расстояние Au... H^1 , равное 2,84 Å, сравнимо с СВР (2,83 Å), что не исключает возможности существования в молекуле слабой агостической связи Au...H-C. В молекуле 42 расстояние Au... H^1 заметно короче - 2,58 Å. Детальный анализ конформации молекулы 42 показал, что, хотя найденная в ней ориентация циклопропила является благоприятной для сопряжения C=O...циклопропан, не только указанное сопряжение приводит к реализации в молекуле геометрии со сближенными атомами Au и H. В молекуле возможна еще одна конформация циклопропильного заместителя, при которой сохраняется указанное сопряжение и отсутствует сокращенный контакт Au... H^1 . На этом основании сделан вывод о том, что рассмотренный контакт отвечает агостической связи Au...H-C.

Анализ литературных данных позволил обнаружить такое взаимодействие и в двух других комплексах Au(I). Таким образом атом Au в комплексах Au(I) проявляет себя подобно атомам переходных металлов в электрононенасыщенных комплексах, для которых вполне обычно обра-

молекулы имеют разную геометрию. Характер структурной нежесткости молекул 37 показан на рис. 10.

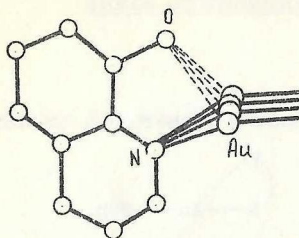
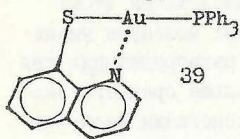


Рис. 10. Вид структурной нежесткости молекулы 37.

Картина изменения геометрии центрального фрагмента моделирует процесс миграции катиона $AuPPh_3^+$ между катион-акцепторными центрами (N и O) по мономолекулярному механизму. Особенностью всех молекул 36 является то, что в них атом Au связан основной связью не с атомом X (O), с атомом Y (N). Таким образом, наметившаяся в молекуле 36 "активация" связи

Au-O, в молекулах 37 логически завершается ее разрывом и превращением во вторичную, тогда как вторичная связь Au...N в молекуле 36 становится основной связью в молекулах 37. В то же время связи Au-N в молекулах 37 заметно удлинены (2,126, 2,15, 2,112 и 2,113 Å) по сравнению со значением 2,045 Å в реперной структуре п-нитроанилида трифенилфосфинзолота (38), где отсутствуют вторичные взаимодействия с участием атома Au. Изменение расстояний Au...O (2,373, 2,440, 2,440, 2,502 Å) вообще коррелирует с изменением валентных углов N-Au-P (160,7, 166,9, 164,3, 167,1).

При замене гетероатома X = O в молекуле 37 на более нуклеофильный атом X = S в молекуле 8-меркаптохинолината трифенилфосфинзолота (39) происходит обратное перемещение катиона $AuPPh_3^+$, который основную связь образует с атомом S (X), а не N (Y). Длина связи Au-S в молекуле 39, равная 2,313 Å, лишь незначительно увеличена по сравнению со значением 2,999 Å в реперной структуре п-нитротифенолята трифенилфосфинзолота (40). В молекуле 39 двугранный угол φ равен $7,6^\circ$, расстояние Au...N составляет 2,629 Å, а угол S-Au-P, противоположный атому N, уменьшен до $163,7^\circ$.



На основании полученных данных сделан вывод о способности атома золота к внутримолекулярным вторичным связям с гетероатомом, несущем неподеленную электронную пару, об усилении вторичных связей с увеличением нуклеофильности гетероатома, о возникновении структур-

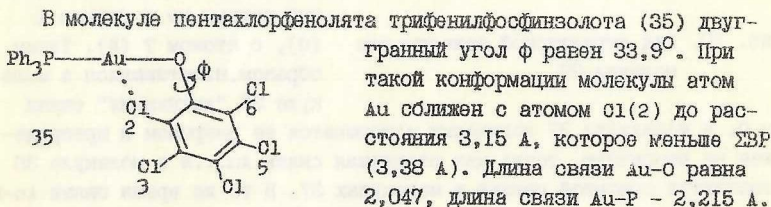
связей вполне оправданно.

II. Вторичные связи в комплексах одновалентного золота

I. Пятичленные хелатные циклы

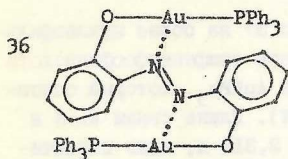
Изучены закономерности образования и геометрия 5-членных хелатных циклов в следующих системах:

- Y - гетероатом, несущий НЭП
- X - гетероатом ацидолиганда



Под влиянием вторичной связи происходит небольшое нарушение коллинеарности связей атома Au (угол P-Au-O равен $173,1^\circ$).

При замене в хелатном цикле молекулы гетероатома $Y = \text{Cl}$ на более нуклеофильный $Y = \text{N}$ происходит усиление вторичной связи Au...Y. В молекуле бис(трифенилфосфинзолотоокси)азобензола (36)



вторичные связи Au...N в двух половинах асимметричной молекулы осуществляются на расстояниях 2,74 и 2,80 Å при $\Sigma\text{ЭР}$ 3,13 Å. Валентный угол P-Au-O , противолежащий атому N, в обеих половинах молекулы умень-

шен до $164,3$ и $164,0^\circ$, что позволяет говорить о регибридизации связей атома Au. Длины связей Au-O 2,06 и 2,05 Å больше среднего значения этой связи в фенолятах (2,03 Å). На этом основании делается вывод об некоторой "активации" этих связей под влиянием вторичных взаимодействий. Длины связей Au-P составляют 2,210 и 2,206 Å.

Дальнейшее увеличение нуклеофильности гетероатома Y в хелатном цикле приводит к появлению структурной нежесткости в молекуле 8-оксикинолината трифенилфосфинзолота (37). Проведено рентгеноструктурное исследование 3 кристаллических модификаций 37 (α , β , γ). В β -модификации содержится 2 независимые молекулы (A и B). Все мо-

яния гибридизации атома N, непосредственно связанного с атомом Au, от общего заряда комплекса. Анализ длин связей Au-N во всех таких группах показывает, что длина связи Au-N мало чувствительна ко всем перечисленным факторам. Гистограмма распределения длин этих связей обнаруживает широкий разброс значений и асимметрична. Максимум распределения приходится на интервал 2,02-2,06.

Анализ структурно исследованных комплексов Au(I) со связями Au-S обнаружил, что длина этой связи не зависит от химической природы S-содержащего лиганда. Максимум гистограммы распределения длин этих связей соответствует интервалу 2,28-2,32 А. Длина связи Au-S зависит от транс-лиганда. Изменение среднего значения длины связи Au-S (1) в комплексах, содержащих фрагмент S-Au-X, происходит в следующей последовательности: X = Cl, l = 2,27; X = S, l = 2,29; X = C и P, l = 2,32 А. Таким образом длина связи Au-S увеличивается по мере увеличения донорной способности транс-лиганда.

Среди золотоорганических производных Au(I) можно выделить три группы по состоянию гибридизации атома C. В комплексах со связями Au-C(sp³) среднее значение длины этой связи составляет 2,10 А. В комплексах со связями Au-C(sp²) - 2,05, в комплексах со связями Au-C(sp) - 1,97 А.

Длина связи Au-P (1) в комплексах одновалентного золота зависит от лиганда в транс-положении (табл. 3), и увеличивается по мере увеличения σ-донорной способности лиганда QX, поскольку лиганд с большей σ-донорной способностью успешнее конкурирует за менее пространственно протяженную s-орбиталь.

Таблица 3

X	l	Δ
O	2,21	2,20-2,22
N	2,23	2,21-2,25
S	2,26	2,24-2,27
C	2,28	2,27-2,30
P	2,31	2,29-2,33

Средняя длина связи Au-P(1) и интервал ее изменения (Δ) в комплексах QX-Au-PR₃

Валентный угол при атоме Au

Максимум распределения валентных углов при атоме Au по значениям в комплексах Au(I) приходится на область 176-178°.

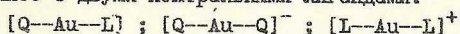
Ван-дер-ваальсов радиус атома Au

В литературе отсутствуют экспериментально обоснованные значения ван-дер-ваальсова радиуса атома Au(I). Бонди предложена величина, равная 1,63 А, которая как и в случае атома Hg, явно занижена, однако ее использование для надежной идентификации вторичных

расчет показывает, что при ориентации одного из атомов Н метильной группы 7 на атом Hg расстояние Hg...Н до него равно 2,36, что существенно короче ΣВР (2,7-2,8 А). Если же на атом Hg ориентированы два атома Н, а третий атом Н этой же метильной группы направлен от атома Hg, то кратчайшие расстояния Hg...Н составляют 2,91 А. Таким образом, полученные результаты нельзя интерпретировать как доказательство отсутствия или наличия агостического взаимодействия. Можно лишь утверждать, что даже если такое взаимодействие и существует в молекуле 34, оно все же нетипично для структурной химии Hg(II).

Глава II. Структурная химия комплексов одновалентного золота.

Анализ собственных структурных исследований и литературных данных показывает, что однозарядный катион золота наиболее часто образует 14-электронные линейные комплексы (10 электронов - 5d электроны Au и 4 электрона лигандов). Поэтому в нейтральных комплексах Au(I) одна связь осуществляется с ацидо-лигандом (Q), а вторая - с нейтральным (L). Возможно существование и заряженных комплексов либо с двумя ацидо-, либо с двумя нейтральными лигандами:



Электронная схема строения связей атома золота представляется двумя предельными схемами. Согласно первой на связь с орбиталью одного лиганда используется 6s-орбиталь атома Au, а на связь с орбиталью другого лиганда - 6p_z-орбиталь атома Au. Согласно второй схеме для связывания с обоими лигандами используется sp-гибридная орбиталь атома золота. Расширение электронной конфигурации атома Au в комплексах однозарядного катиона происходит за счет вторичных связей.

I. Основные геометрические параметры координационного окружения атома Au в комплексах одновалентного золота

Длины связей Au-X (X = O, N, S, C, P)

Проанализированы расстояния Au-X в комплексах одновалентного золота с органическими лигандами, координированными через атомы O, N, S, C, P.

Известно очень небольшое число комплексов Au(I) со связью Au-O. Длина связи Au-O в них изменяется в пределах 2,02-2,06 А.

Все структурно исследованные комплексы Au(I) со связями Au-N можно разделить на группы в зависимости от транс-лиганда, от состо-

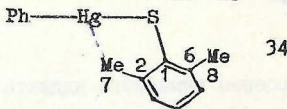
ных групп. Таким образом, одна из генетически основных связей Hg-O приобретает характер вторичной, а, предполагавшаяся априори вторичной, связь Hg-Mn приобретает характер основной связи. Если молекулы с вторичными связями рассматривать как "мгновенные изображения" изменения молекулярной геометрии в ходе некоторого химического процесса, то строение комплекса 33 моделирует точку, близкую к концу пути реакции замещения трифторацетатной группы. При взаимодействии менее нуклеофильного комплекса $\text{CrMn}(\text{CO})_3$ с $\text{Hg}(\text{O}(\text{SO}_2\text{F}_3)_2)$ получен неустойчивый аддукт. Можно предположить, что его строение моделирует начальную точку процесса замещения трифторацетатной группы, когда связь Hg-Mn является не основной, а вторичной.

И-5. Исследование возможности образования атомом Hg прочих типов вторичных связей (Hg...π-система, Hg...H-C, Hg...Hg)

Проведен анализ литературных данных, показавший, что для атома Hg возможно образование слабых взаимодействий с π-системами ароматических фрагментов. Обычно взаимодействие осуществляется с этиленовым и реже с аллильным фрагментами ароматического кольца. Такие взаимодействия ответственны за динамическое поведение в растворе циклопентадиеновых производных Hg, проявляющихся в спектрах ЯМР как циклопентадиенильные (быстрая миграция HgI по периферии Cp).

Изучение особенностей геометрии описанных в литературе полиядерных комплексов Hg(II) свидетельствует об отсутствии в них взаимодействий типа Hg...Hg.

Для электрононенасыщенных комплексов переходных металлов характерно образование агостических связей M...H-C, в которых в качестве донора электронов выступает σ-связь C-H. Образование агостической связи рассматривается как путь электронного насыщения атома металла. Поскольку комплексы Hg(II) являются I4-электронными, можно и в них ожидать существования агостической связи. Такая возможность исследована на примере кристаллической структуры 2,6-диметилтиофенолята фенилртути (34):



В молекуле 34 двугранный угол φ равен $52,3^\circ$. При такой конформации молекулы атом ртути приближен с метильной группой (7) до расстояния 3,36 Å. Атомы H в этой структуре не выявлены, но геометрический

II-4. Взаимодействие атома Hg с сильными нуклеофилами

Анализ литературных данных по вторичным связям атома Hg с атомами, являющимися сильными нуклеофилами по отношению к Hg (атомы S и J) показал, что примеры таких взаимодействий крайне немногочисленны, и что именно высокая нуклеофильность этих атомов является причиной того, что связь с ними оказывается скорее ковалентной, чем вторичной. В соединениях такого рода атом ртути обычно имеет неправильную четверную координацию с двумя более короткими и двумя более длинными связями, причем валентный угол между короткими связями наибольший (обычно более 130°). Такая геометрия соединений Hg позволяет рассматривать их в качестве примеров структур с предельно сильными вторичными (более длинными) связями, под влиянием которых происходит значительная регибридизация основных валентных (коротких) связей.

Комплексы типа $\text{CrMn}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_2$, $\text{CrMn}(\text{CO})_3$ являются очень сильными нуклеофилами (по атому Mn), в то же время трифторацетатные заместители обладают значительным электронакцепторным влиянием на атом ртути, поэтому в аддуктах рассмотренных комплексов Mn с $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$ можно было ожидать сильной вторичной связи Hg...Mn. Рентгеноструктурным исследованием аддукта бис(трифторацетата)ртути с циклопентадиенил-трифенилфосфин-марганец-трикарбонилем (33) установлено, что он имеет центросимметричное димерное строение (рис. 9).

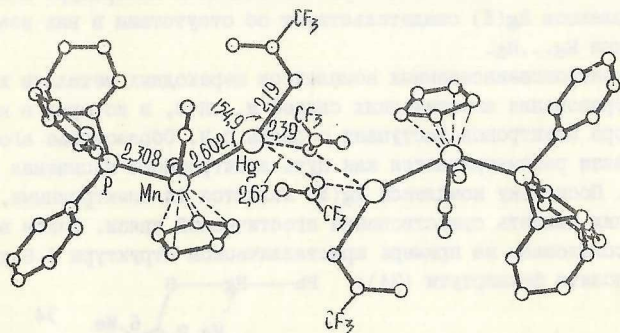
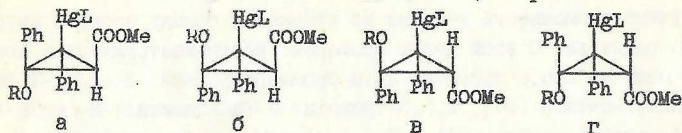


Рис. 9. Строение димерного аддукта $[\text{CrMn}(\text{CO})_2\text{PPh}_3.\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2]_2$.

Атом ртути образует пару более сильных (основных) связей с атомом Mn и атомом O(3) концевой ацетатной группы и пару более слабых (вторичных) связей с атомами O(1) и O(1') двух мостиковых ацетат-

II-3. Взаимодействие Hg...O в производных циклопропана

При изучении реакции присоединения солей ртути (ROHgL) к замещенному циклопропену $\text{Ph}-\text{C}=\text{C}-\text{Ph}$ было установлено образование двух изомеров в соотношении 4:1, хотя из общих соображений можно предположить возможность образования следующих 4 изомеров:



В соответствии с концепцией Трейлора о меркурировании в син-положение напряженных ненасыщенных циклических органических молекул наиболее вероятным следует считать образование в ходе этой реакции изомеров б и в. Рентгеноструктурным исследованием 1-хлормеркур-1,3-дифенил-2-карбометокси-3-метоксициклопропана (31) - преобладающего изомера, и 1-хлормеркур-1,3-дифенил-2-карбометокси-3-трифторацетатциклопропана (32) - изомера, представленного в смеси продуктов меньшим количеством, установлено, что соединения 31 и 32 являются изомерами а и б соответственно. Таким образом концепция Трейлора в данном случае неприемлема, тем более, что именно преобладающий изомер (а) ею исключается.

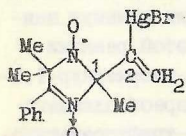
В обоих изомерах остаток HgCl и группа COOMe расположены по одну сторону от плоскости циклопропана, и в них существует внутримолекулярная вторичная связь Hg...O с участием атома O карбонильной группы заместителя COOMe. Расстояние Hg...O в 31 равно 2,74, а в 32 - 2,77 Å. Полученный результат дает основание полагать, что образование вторичной связи Hg...O в растворе предшествует реакции присоединения по двойной связи, что создает условия для ориентирующего влияния вторичной связи, приводящего к получению только двух изомеров из четырех возможных.

Детальный анализ геометрии молекул свидетельствует о реализации в молекуле 31 конформации заместителей, наиболее благоприятной для их сопряжения с системой банановых связей циклопропана, и об отсутствии такой конформации заместителей в молекуле 32, что, вероятно, обуславливает большую стабильность молекулы 31.

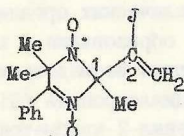
ного органической молекулой и ее фенилртутным производным за счет взаимодействий Hg...N и N...N. Такой димер является заготовкой циклического переходного состояния, постулированного на основании кинетических исследований рассмотренных обменных равновесий.

И-2. Взаимодействие Hg...O с атомом O нитроксильного радикала

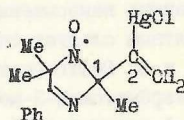
Изучена возможность участия во вторичных связях атома O нитроксильного радикала. С этой целью проведено рентгеноструктурное исследование молекул 2,5,5-триметил-2-(α -броммеркурийнил)-3-оксид-4-фенил-имидазолин-1-оксида (28), 2,5,5-триметил-2-(α -иодвинил)-3-оксид-4-фенил-имидазолин-1-оксида (29) и 2,5,5-триметил-2-(α -хлорвинилмеркур)-4-фенил-3-имидазолин-1-оксида (30):



28



29



30

В молекуле 28 броммеркурийный фрагмент повернут вокруг связи C¹-C² так, что атом Hg ориентирован в сторону нитронной группы, а не нитроксильного радикала. Таким образом внутримолекулярная вторичная связь с атомом O нитроксильного радикала в молекуле 28 не образуется. В кристаллах 29 иодвинильный фрагмент ориентирован так, что атом J одинаково удален от обоих атомов O, однако он включен в межмолекулярную вторичную связь с атомом O нитроксильного радикала. Расстояние J...O, равное 2,997 Å, значительно короче, чем СВР атомов J и O (3,55 Å). Анализ торсионных углов типа J...O-N и валентных типа C-J...O и J...O-N свидетельствует о том, что в структуре 29 осуществляется взаимодействие типа π-σ*, то есть в данном взаимодействии фрагмент J-C, подобно атому ртути во вторичных связях с гетероатомами, является акцептором электронной плотности. В молекуле 30, где отсутствует конкуренция второго атома кислорода, найдена внутримолекулярная вторичная связь Hg...O с атомом O нитроксильного радикала. Здесь α-хлорвинильная группа повернута вокруг связи C¹-C² таким образом, что атом Hg сближен с атомом O нитроксильного радикала до расстояния 2,981, отвечающего слабой вторичной связи. Таким образом, взаимодействие атома ртути с нитроксильной группой слабее, чем взаимодействие с этой группой атома J.

Т.е. в молекуле 28 - нет связи Hg...O

?

разрыв связи Hg...O