

Ю. Т. СТРУЧКОВ, А. И. КИТАЙГОРОДСКИЙ и Т. Л. ХОЦЯНОВА

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПРОДУКТОВ ПРИСОЕДИНЕНИЯ  
HgCl<sub>2</sub>·КУМАРИН (I) и HgBr<sub>2</sub>·КУМАРИН (II)

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 2 X 1953)

Кристаллы обоих соединений получены из раствора в этиловом спирте и представляют собой тонкие иглы, вытянутые вдоль оси *c*\*. Все рентгенографическое исследование проведено на медном излучении методами качания и фотографирования обратной решетки. Кристаллы I и II изморфны и принадлежат к пространственной группе *P*<sub>21</sub>/*a* моноклинной сингонии; число молекул в ячейке равно 4, т. е. все атомы находятся в общем положении. Параметры ячеек таковы:

	I	II
<i>a</i>	23,63 ± 0,06 Å	24,01 ± 0,05 Å
<i>b</i>	11,27 ± 0,03	11,31 ± 0,02
<i>c</i>	4,03 ± 0,02	4,10 ± 0,03
β	97°40' ± 0°20'	97°30' ± 0°20'
<i>V</i>	1064 Å <sup>3</sup>	1108 Å <sup>3</sup>
<i>a</i> : <i>b</i> : <i>c</i>	2,10 : 1,00 : 0,36	2,12 : 1,00 : 0,36

Рентгеноструктурный анализ I проведен полностью вплоть до определения координат всех атомов (кроме водорода) с возможно большей точностью; кроме того, установлена изоструктурность I и II и характер окружения атома Hg во втором соединении.

Исследование начато с определения расположения атомов в проекции *ab* построением двумерных рядов межатомных векторов и электронной плотности. Уже на этой стадии выяснилась несправедливость прежнего представления (см. ниже) о природе объектов. Установление третьей координаты (*z*) и уточнение первых двух (*x* и *y*) осуществлено расчетом сечений трехмерного ряда электронной плотности, параллельных оси *c*. Число членов ряда 902. Определение знаков структурных амплитуд отражений общего типа проведено недавно предложенным статистическим методом (<sup>1,2</sup>), причем были надежно установлены знаки приблизительно 90% структурных амплитуд. В табл. 1 приводятся окончательные значения координат (в Å)

Таблица 1

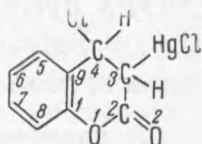
Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Hg	1,88 <sub>1</sub>	0,63 <sub>9</sub>	0,97 <sub>4</sub>	C <sub>7</sub>	1,79	6,52	3,28
Cl <sub>1</sub>	0,44 <sub>9</sub>	1,78 <sub>4</sub>	3,37 <sub>6</sub>	C <sub>8</sub>	1,91	5,32	2,60
Cl <sub>2</sub>	2,94 <sub>0</sub>	10,60 <sub>3</sub>	2,73 <sub>5</sub>	C <sub>9</sub>	4,33	5,56	2,92
O <sub>1</sub>	3,00	3,62	1,69	Центр бензоль-	3,06	6,04	3,10
O <sub>2</sub>	3,97	1,80	1,01	ного ядра			
C <sub>1</sub>	3,18	4,84	2,42	H <sub>3</sub>	6,53	3,27	2,05
C <sub>2</sub>	4,21	2,98	1,59	H <sub>4</sub>	6,63	5,32	3,01
C <sub>3</sub>	5,54	3,68	2,13	H <sub>5</sub>	5,11	7,32	3,99
C <sub>4</sub>	5,64	4,89	2,71	H <sub>6</sub>	2,85	8,17	4,32
C <sub>5</sub>	4,21	6,76	3,60	H <sub>7</sub>	0,80	6,89	3,42
C <sub>6</sub>	2,94	7,24	3,78	H <sub>8</sub>	1,01	4,76	2,21

\* Авторы приносят благодарность Р. Х. Фрейдлиной, предоставившей препараты для исследования.

атомов в структуре I (координаты Н рассчитаны в предположении  $C-H=1,08 \text{ \AA}$  и  $\angle C-C-H=120^\circ$ ).

Ошибка определения положений атомов С и О составляет  $\pm 0,02 \text{ \AA}$ , атомов Cl и Br около  $\pm 0,01 \text{ \AA}$  и атома Hg менее  $\pm 0,005 \text{ \AA}$ . Валентные углы установлены с точностью  $2-3^\circ$ , значения электронной плотности с точностью  $\pm 0,3 \text{ эл/\AA}^3$ .

Согласно прежним представлениям (3), I и II являются продуктами присоединения галогенида ртути по двойной связи гетероциклического ядра молекулы Q (кумарина):



Полученные результаты совершенно однозначно отвергают эту структуру: длина связи  $Hg-C$  составляет от 2,06 в  $RHgX$  до 2,23  $\text{\AA}$  в  $(CH_3)_2Hg$ , а кратчайшее расстояние  $Hg \cdots C$  в кристалле I равно 3,30  $\text{\AA}$ ; для  $C-Cl$  имеем, соответственно, 1,70 и 3,52  $\text{\AA}$ .

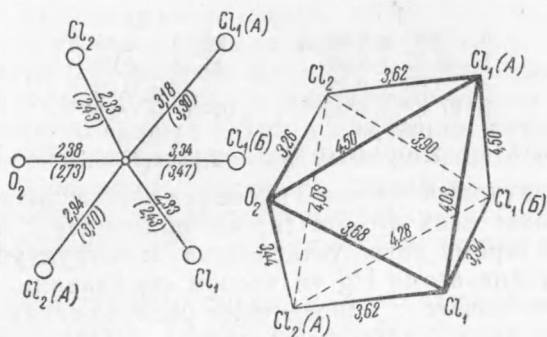


Рис. 1. Окружение атома Hg; расстояния в  $\text{\AA}$ .  
В скобках даны величины для структуры II

Продукты I и II являются комплексными (молекулярными) соединениями типа  $RC=O \cdots HgX_2$ , образование которых обусловлено сильным дипольным взаимодействием  $Hg \cdots O$ . Ближайшее окружение атома Hg представлено на рис. 1. Атомы  $Cl_1$  и  $Cl_2$  находятся на одинаковых расстояниях от атома Hg, равных 2,33  $\text{\AA}$ , причем угол  $Cl_1-Hg-Cl_2$  составляет  $171^\circ$ , т. е. близок к  $180^\circ$ . Эту группу трех атомов можно рассматривать как несколько деформированную молекулу сулемы с растянутыми связями  $Hg-Cl^*$ . Кроме того, атом Hg имеет еще три соседних атома Cl других молекул  $HgCl_2$ , расположенных на расстояниях, которые меньше суммы межмолекулярных радиусов  $R_{Hg} + R_{Cl} = 3,38 \text{ \AA}$ . Окружение Hg завершается кетокислородом молекулы Q, причем расстояние  $Hg \cdots O_2$  составляет 2,38  $\text{\AA}$ , т. е. оно меньше суммы межмолекулярных радиусов на 0,58  $\text{\AA}$ , превосходит сумму ковалентных радиусов на 0,2  $\text{\AA}$  и приблизительно совпадает с суммой ионных радиусов (2,44  $\text{\AA}$ ). Еще большее сокращение расстояния  $Hg \cdots O_2$  привело бы к сокращению расстояния  $Hg \cdots C_2 = 3,30 \text{ \AA}$ , которое уже несколько меньше суммы меж-

\* Согласно проведенному нами уточнению кристаллической структуры сулемы, длина связи  $Hg-Cl = 2,21 \pm 0,01 \text{ \AA}$ . Прежние результаты (4) по этому соединению ошибочны.

молекулярных радиусов (3,36 Å). Сближение Hg и эфирного атома кислорода  $O_1$  нарушило бы нормальные расстояния между молекулами Q.

Ближайшие атомы окружают Hg по вершинам искаженного октаэдра. Подобное стремление к октаэдрическому окружению проявляется в кристаллических структурах и других соединений  $Hg^{II}$ , имеющих промежуточный (координационно-молекулярный) характер, причем и в этих структурах ковалентные связи Hg—Cl растянуты, а межмолекулярные расстояния Hg— — — Cl сокращены.

Октаэдры не изолированы, а образуют двоянные цепи (ленты), тянущиеся вдоль оси  $c$  (см. рис. 2). Атом  $Cl_1$  входит в три, а атом  $Cl_2$  — в два октаэдра. Ленты обрамлены молекулами Q, примыкающими к ним через атом  $O_2$ . Ориентация молекул Q относительно ленты определяется стремлением к плотной упаковке: кратчайшие расстояния C— — — C (3,54 и 3,57 Å) между молекулами Q, связанными трансляцией  $c$ , равны удвоенному межмолекулярному радиусу углерода (см. рис. 2).

Согласно вышеизложенному, структуру следует трактовать как плотную упаковку стержней бесконечной длины, параллельных оси  $c$ . Стержень — это двоянная лента октаэдров  $[Cl_5HgO]$ , обрамленная плотно накладывающимися друг на друга молекулами Q. Плотность упаковки стержней обеспечивается вхождением концов молекул Q одного из них в промежутки между молекулами Q другого (см. рис. 3). Все расстояния между стержнями хорошо соответствуют суммам межмолекулярных радиусов.

Остановимся на конфигурации молекулы Q (см. рис. 4). В пределах ошибок опыта бензольное ядро является плоским правильным шестиугольником со стороной 1,39 Å. Гетероциклическое ядро некопланарно, как это видно из проекции молекулы на плоскость, перпендикулярную бензольному ядру (нижняя часть рис. 4). Расстояния  $C_4—C_9$  и  $C_2—C_3$  соответствуют табличному значению для одинарной связи, а расстояние  $C_3—C_4$  — для двойной. Таким образом, сопряжение связи  $C_3—C_4$  с бензольным ядром и со связью  $C_2=O_2$  не имеет места. Расстояние  $C_1—O_1$  хорошо согласуется с обычным для эфирной одинарной связи (1,43 Å); расстояние  $C_2—O_1$  несколько сокращено. Напротив, расстояние  $C_2—O_2$  заметно превышает длину двойной связи в карбоксильной группе, установленную для других соединений (1,25 Å). Это растяжение, несомненно, обусловлено дипольным взаимодействием Hg— — —  $O_2$ . Существенные отклонения расстояний Hg— — —  $O_2$  и  $C_2=O_2$  от нормы указывают на большую силу дипольного взаимодействия (вещество плавится без разложения при 164—165°).

Валентные углы всех атомов гетероциклического ядра заметно деформированы (нормальные значения: 120° для C и 108—110° для O). Эти изменения можно объяснить стремлением атома  $O_2$  к сближению с Hg при сохранении остальными межмолекулярными расстояниями нормальных значений. Если бы валентные углы в гетероцик-

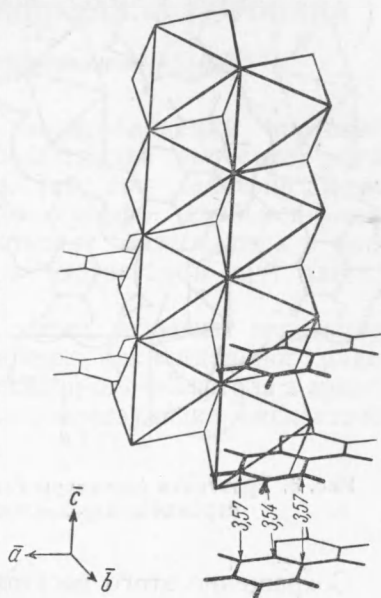


Рис. 2. Двоянная лента октаэдров, обрамленная молекулами Q

лическом ядре не были искажены, расстояние Hg — — O<sub>2</sub> составило бы около 3,1 Å вместо опытной величины 2,38 Å. Деформация валентных углов, возможно, является причиной отсутствия сопряжения в гетероциклическом ядре.

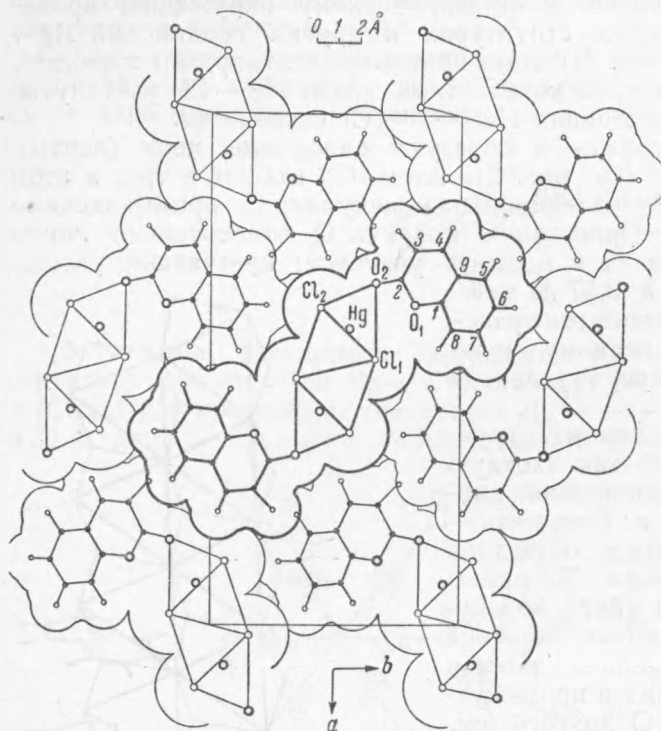


Рис. 3. Трактовка структуры как плотной упаковки стержней, параллельных оси *c*

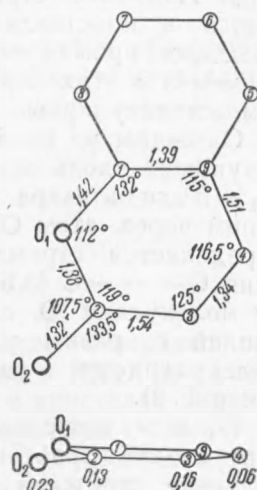


Рис. 4. Конфигурация молекулы кумарина в кристалле I. Сверху — проекция на плоскость бензольного ядра (указаны длины связей и валентные углы); внизу — проекция на перпендикулярную ей плоскость (цифры указывают расстояния от плоскости бензольного ядра)

Сокращение этого расстояния в структуре II значительно меньше (2,73 вместо 2,96 Å, т. е. на 0,2 Å), что связано с бoльшим межмолекулярным радиусом Вг, не допускающим столь тесного сближения молекул Q с лентой октаэдров, как в структуре I.

Изученные соединения I и II не являются единственными в своем роде. Продукты присоединения с металлическими солями образуют многие органические вещества со сложнoэфирной группой (в том числе и с тиокарбонилom) (6). Все эти продукты являются кристаллическими и довольно высокоплавкими (100—200°). Из их числа назовем лишь некоторые, представляющие, по нашему мнению, комплексные соединения, аналогичные I и II: тиокумарин·HgCl<sub>2</sub>, 3,4,7-триметилкумарин·HgCl<sub>2</sub>, ксантон·SnCl<sub>4</sub>, диметилтиохромон·HgCl<sub>2</sub> (или 1/2 HgCl<sub>2</sub>, AuCl<sub>3</sub>, PtCl<sub>4</sub>), эфир дикарбоновой (щавелевой, малонной, янтарной) кислоты·SnCl<sub>4</sub> (или SbCl<sub>5</sub>), диацетат гликоля·SnCl<sub>4</sub>.

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
29 IV 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. С. Жданов, З. В. Звонкова, ДАН, 86, № 3, 629 (1952). <sup>2</sup> W. H. Zachariassen, Acta Cryst., 5, No. 1, 68 (1952). <sup>3</sup> T. R. Seshadri, P. S. Rao, Proc. Indian Acad. Sci. (A), 4, 162 (1936). <sup>4</sup> H. Braekken, W. Scholten, Zs. Krist., 89, No. 5—6, 448 (1934). <sup>5</sup> P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, Stuttgart, 1922.