

УДК 548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ПОТЕНЦИАЛЬНО ТАУТОМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИИ

Фурманова Н. Г.

Обобщены данные о структурах потенциально прото-, металло- и карбо-нотропных соединений, полученные главным образом методом рентгено-структурного анализа. Частично использованы результаты нейтроно- и электронографических исследований. Показано, что характерной чертой всех рассмотренных систем является образование водородных или вторичных связей, обеспечивающих вклад в структуру обеих возможных таутомерных форм. Систематизация экспериментального материала приводит к выводу о тесной взаимосвязи кристаллической структуры с динамическим поведением молекул в растворе и о существенной роли вторичных и водородных связей в процессе таутомерного перехода.

Библиография — 152 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I.	Введение	1491
II.	Производные салицилового альдегида	1492
III.	Окси-, меркапто- и аминопиридины	1495
IV.	Хинооксиды и аминхиноны	1498
V.	Формамидины и триазены	1502
VI.	Трополон	1503
VII.	β -Дикетоны	1507
VIII.	Геометрия молекул и внутримолекулярные перегруппировки	1508
IX.	Фульвены	1509

I. ВВЕДЕНИЕ

Среди физических методов исследования строения молекул главное место занимает рентгеноструктурный анализ, дающий возможность объективно определить структуру без каких бы то ни было априорных моделей. Систематизация огромного экспериментального материала, полученного этим методом, показывает, что в кристаллах подавляющего большинства органических и металлоорганических соединений расстояния между атомами данного сорта можно разделить на две группы: расстояния между атомами, связанными химической связью (их характеризуют суммой ковалентных радиусов), и расстояния между химически не связанными атомами, наименьшие из которых обычно близки к суммам ван-дер-ваальсовых радиусов. Поскольку ван-дер-ваальсовы радиусы на $\sim 0,8$ Å больше ковалентных, в спектре межатомных расстояний имеется «промежуток», отделяющий валентные расстояния от невалентных.

Однако в последние несколько лет обнаруживается все большее число межатомных расстояний, занимающих как раз этот промежуток. Накопление экспериментальных данных о структурах такого типа позволяет говорить о возможности использования рентгеноструктурного анализа не только для получения геометрических характеристик исходных веществ и продуктов реакции, но и для решения некоторых вопросов о протекании химических процессов. Это направление получает в последнее время все большее развитие. В частности, систематические исследования проводятся в Швейцарии группой Бюрги [1]. Он считает, что любое химическое превращение, идущее с разрывом одних связей и образованием других, должно быть охарактеризовано структурными

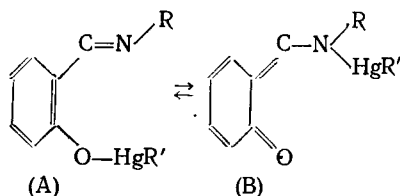
данными, демонстрирующими непрерывный переход между ковалентной связью и ван-дер-ваальсовым контактом.

Бюрги с соавторами провели рентгеноструктурное исследование ряда алкалоидов и родственных молекул, содержащих третичную аминогруппу и карбонильную группу. Совокупность этих структур, в которых найдена корреляция между укорочением внутримолекулярного контакта N...C и нарушением копланарности ковалентных связей атома C, представляет модель нуклеофильного присоединения к карбонильной группе, проходящего через образование интермедиата с тетраэдрическим атомом углерода. Аналогичная корреляция обнаружена и для контактов O...C=O [2].

В настоящем обзоре рассмотрено применение рентгеноструктурного анализа к исследованию элементо- и прототропных систем.

II. ПРОИЗВОДНЫЕ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА

При определении кристаллической структуры таутомерных (или потенциально таутомерных) соединений в первую очередь встает вопрос о том, в какой из двух возможных форм молекула существует в кристалле. Так, Минкиным с сотр. методами электронной спектроскопии поглощения и люминесценции показано [3], что фенил- и метилртутные производные *о*-оксиаральдиминов находятся в растворах в виде равновесной смеси бензоидных и хиноидных таутомеров, соотношение которых меняется в зависимости от температуры и полярности растворителя:



Рентгеноструктурный анализ показал [4], что в кристалле молекула N-метилсалицилиденимината фенилртути является N-производным с *цис*-конфигурацией относительно экзоциклической связи C(2)—C(3) (рис. 1). Такая конфигурация благоприятна для внутримолекулярной координации, и, действительно, расстояние Hg...O (2,44(3) Å) в этой молекуле на ~0,5 Å меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов, что свидетельствует о координационном взаимодействии (вторичной связи Hg...O). Координация приводит к нарушению линейности фрагмента N—Hg—C: угол между ковалентными связями атома Hg равен 167(1)°.

Обнаружение ковалентной связи Hg—N, имеющей обычную длину, означает, что строение молекулы лучше всего описывается хиноидной формой В, однако сильное внутримолекулярное взаимодействие Hg...O указывает на значительный вклад также бензоидной структуры А. Поэтому межатомные расстояния в салицилидениминатном лиганде должны быть промежуточными между расстояниями в А и В, однако точность локализации атомов углерода в присутствии такого тяжелого металла, как Hg, недостаточна для обсуждения таких тонких деталей строения.

В отличие от этой структуры в молекуле N-(2-оксифенил)салицилиденимината деметилолова [5] расстояние Sn—O в салицилидениминатном хелатном цикле (2,130(7) Å) немного короче, чем Sn—N (2,225(8) Å), что позволяет сделать вывод о преобладании бензоидной О-формы (рис. 2). С такой трактовкой согласуется и распределение длин связей в этом хелатном цикле. В то же время укорочение связи

C—O до 1,30(1) Å по сравнению со связью C—O в оксифенильном фрагменте той же молекулы (1,35(1) Å) и с обычной для фенолов величиной (1,38 Å), а также укорочение связи C—C(=N) до 1,45(1) Å свидетельствуют о вкладе хиноидной N-формы.

В N,N'-этилен-бис-салицилиденанилине [6] (рис. 3) и N,N'-(*o*-фенилен)-бис-салицилиденанилине [7] салицилидениминовые фрагменты существуют в бензоидной форме, однако внутримолекулярная водородная связь O—H...N, аналогичная вторичной связи Hg...O в фенилртутном производном, обеспечивает некоторый (правда, очень небольшой) вклад хиноидной структуры. В комплексах с переходными металлами салицилальдиминатный лиганд имеет промежуточную структуру, все межатомные расстояния близки к длинам ароматических связей (см., например, [8]).

Строение салицилальдегидата диэтилталлия [9] также лучше описывается бензоидной

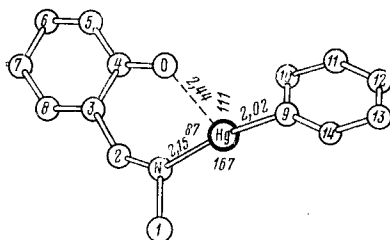


Рис. 1

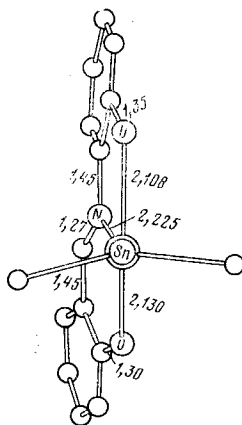


Рис. 2

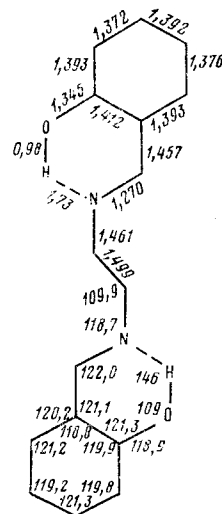


Рис. 3

формой: связь Ti—O(1) с фенольным атомом кислорода (2,46 Å) значительно короче, чем Ti—O(2) (2,61 Å); связь C(1)—O(2) (1,23 Å) близка к нормальной двойной, а C(2)—O(1) (1,32 Å) — к ординарной.

Аналогичное строение имеет и салицилальдегидат дифенилбора [10] (рис. 4). Длины связей B—O в этой молекуле существенно неравноценны: 1,500 и 1,574 Å, что приводит к выводу о преобладающем вкладе в структуру бензоидной формы А, однако даже более короткая из этих связей несколько удлинена по сравнению с обычным значением 1,477 Å. Отсутствие в этой молекуле тяжелых атомов позволило определить структуру с большой точностью и найти реальное распределение длин связей, свидетельствующее о существенном вкладе в структуру трех резонансных форм — бензоидной (А), *o*-хиноидной (В) и *n*-хиноидной (С).

Близкое распределение длин связей найдено в молекуле *o*-ванилина [11]¹, где обнаружена сильная внутримолекулярная водородная связь (рис. 5а), однако вклад бензоидной формы в данном случае, судя по длинам связей C—О и C—С (экзоцикл.) несколько больше, чем в соединении бора. При этом длины связей в альдегидной группе существенно отличны от соответствующих значений в 2-нитробензальдегиде [13] (рис. 5б), где водородная связь отсутствует. Аналогичное строение имеет

¹ Структура незамещенного салицилового альдегида исследовалась только в 1953 г. [12], и точность ее определения недостаточна для обсуждения тонких деталей строения.

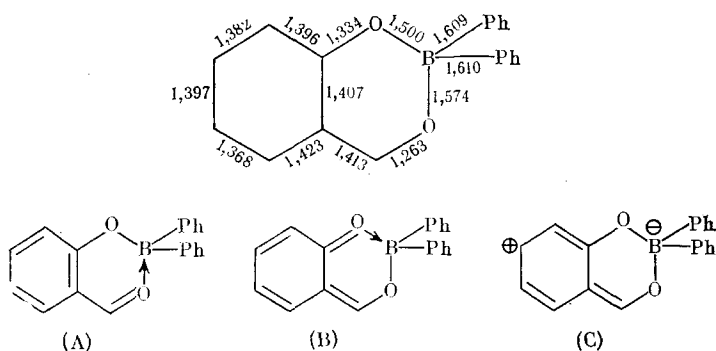


Рис. 4

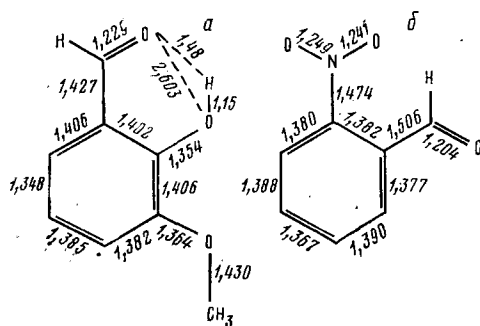


Рис. 5

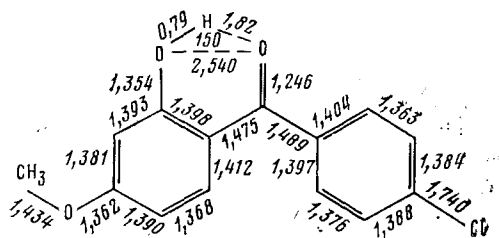


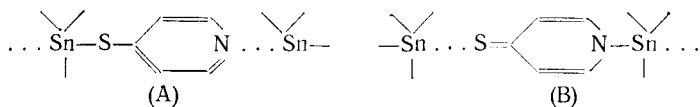
Рис. 6

и молекула салициловой кислоты [14] (рентгеноструктурный анализ), [15] (нейтронография), а также молекула 2-амино-3-метилбензойной кислоты [16].

Заметный вклад вносит хиноидная форма в структуры 2-окси-4-метоксибензофенона [17] и 2-окси-4-метокси-4'-хлорбензофенона [18] (рис. 6), где за счет внутримолекулярной водородной связи также образуется шестичленный цикл. В кристалле 2,4-диоксибензофенона [19] кроме этой внутримолекулярной существует и межмолекулярная водородная связь, так что в результирующую структуру должны вносить вклад как *o*-хиноидная, так и *n*-хиноидная формы. Благодаря этому, хотя длины связей C=O, C—O и C—C(экзоцикл.) близки во всех трех структурах, в бензольном ядре последней структуры отчетливо укорочена только одна связь, а именно та, которая должна быть двойной как в *o*-, так и *n*-хиноидной структуре.

III. ОКСИ-, МЕРКАПТО- И АМИНОПИРИДИНЫ

Потенциально металлотропные соединения в кристалле могут образовывать и системы с межмолекулярной координацией. Такую структуру имеет, в частности, трифенилоловянное производное 4-тиопиридона. В принципе его строение может быть описано одной из двух форм: меркаптопиридиновой (А) или тиопиридоновой (В), либо резонансным гибридом между формами А и В с одинаковыми вкладами каждой из них:



Рентгеноструктурный анализ показал [20], что кристалл построен из бесконечных зигзагообразных цепей (рис. 7) с тригонально-бипирамидальной координацией атома олова. Оба расстояния Sn—S и Sn—N длиннее соответствующих ординарных связей, но значительно короче нормальных ван-дер-ваальсовых контактов, что свидетельствует о сильной межмолекулярной координации. Однако вклад двух предельных форм в данную структуру все же неодинаков. Расстояние Sn—S (2,58 Å) превышает длину ординарной связи всего на 0,14 Å (сумма ковалентных радиусов равна 2,44 Å [21]), тогда как Sn...N (2,62 Å) — на 0,52 Å (сумма ковалентных радиусов равна 2,10 Å). Кроме того, валентные углы S—Sn—C (среднее значение 94,6°) больше, а N...Sn—C (85,4°)

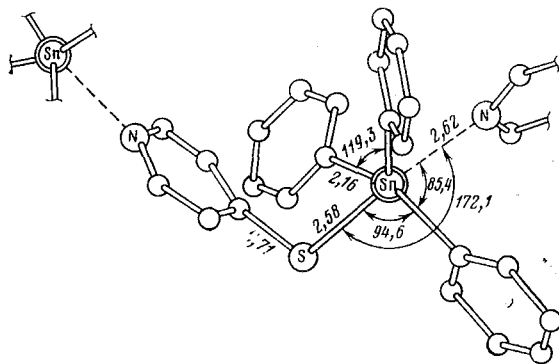


Рис. 7

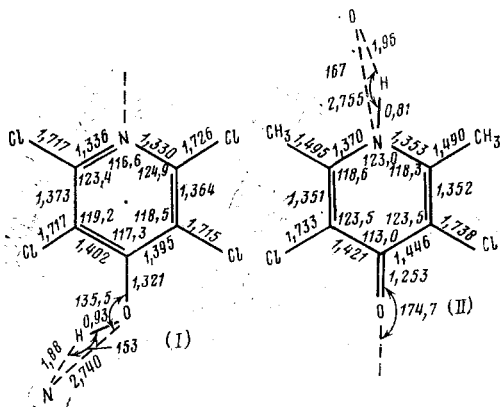


Рис. 8

меньше идеального значения для тригональной бипирамиды (90°), т. е. наблюдается тенденция к сохранению тетраэдра при атоме Sn с участием атома S. Таким образом, строение исследованного соединения в кристалле лучше описывается меркаптопиридиновой формой А, хотя вклад формы В значителен. Об этом свидетельствует, кроме уже отмеченного удлинения связи Sn—S, укорочение связи S—C до 1,71 Å по сравнению с нормальной (1,78 Å). Очень близкое строение имеет и трифенилсвинцовое производное 4-тиопиридоны [22].

В отличие от этих соединений, являющихся в кристалле S-производными, изотиоцианаты $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{NCS})_2$ [23] и $(\text{CH}_3)_3\text{SnNCS}$ [24] являются N-производными: длины связей Sn—N в них составляют соответственно 2,14 и 2,15 Å, а расстояния Sn...S равны 3,20 и 3,13 Å.

Как и для производных салицилового альдегида, для производных пиридоны (оксипиридина) обнаруживается значительное сходство кристаллических структур металлтропных соединений и их прототропных аналогов. К сожалению, незамещенный 4-тиопиридон не исследован рентгеноструктурным методом, но известны структуры ряда производных 4-пиридоны. Наиболее интересно сравнение структур 2,3,5,6-тетрахлорпроизводного (I)

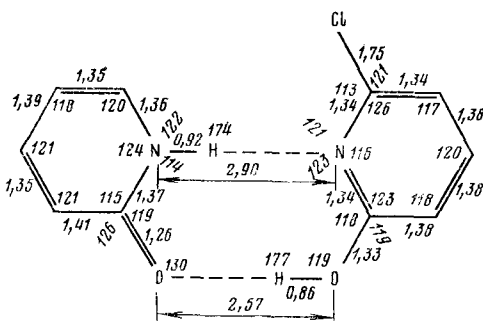


Рис. 9

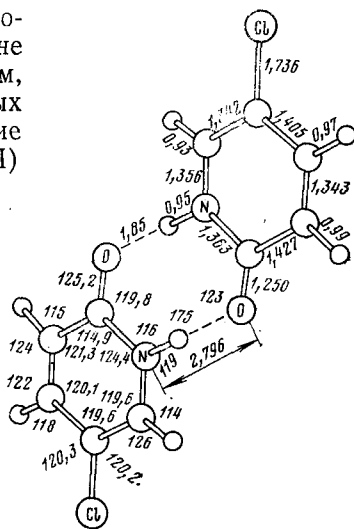


Рис. 10

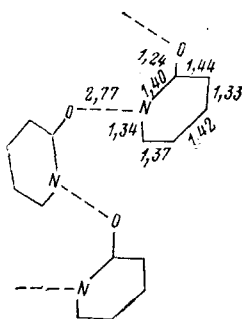


Рис. 11

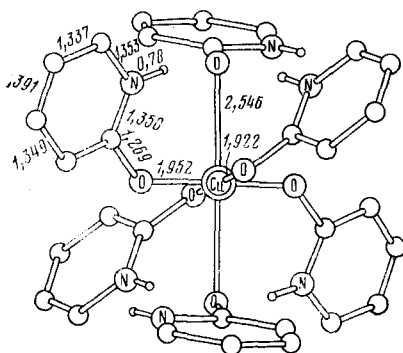


Рис. 12

[25] и 3,5-дихлор-2,6-диметилпроизводного (II) [25, 26]. Как в (I), так и в (II) обнаружены водородные связи, объединяющие молекулы в бесконечные цепи, но (I) является оксипиридиновым таутомером, а (II) — пиридоновым (рис. 8).

Основным доказательством этого служит локализация атомов Н в обеих структурах: в (I) образуется водородная связь $O-H \cdots N$ с расстояниями $O-H$ 0,93 Å и $H \cdots N$ 1,88 Å и углом $O-H \cdots N$ 153°; в (II) водородная связь $N-H \cdots O$ имеет длину $N-H$ 0,81 Å, $H \cdots O$ 1,96 Å, угол $N-H \cdots O$ 167°. Длины валентных связей и углы также свидетельствуют о присутствии окси- и оксотаутомеров. Известно (см., например, [27]), что в шестичленных гетероциклах внутрициклический угол при атоме N, связанном с атомом Н, значительно больше ($>120^\circ$), чем при атоме N без атома Н ($<120^\circ$). Это согласуется с наблюдаемыми для структуры (I) и (II) величинами. Кроме того, длина связи $C=O$ в (II) приближается к величине 1,215 Å в альдегидах и кетонах [28], а в (I) ближе к величине (1,36—1,38 Å), характерной для ароматических спиртов, хотя первая все же заметно удлинена, а вторая, напротив, укорочена. Наконец, связи в цикле (II) свидетельствуют о значительной локализации, тогда как в (I) они близки к соответствующим значениям в пиридине ($N-C$ 1,340, $C-C$ 1,394 Å [28]).

Стабилизация оксипиридиновой формы в (I) обусловлена наличием электроноакцепторных заместителей в α -положении к атому N: повышая кислотность пиридоновой формы и понижая основность атома N в оксипиридиновой форме, эти заместители способствуют сдвигу таутомерного равновесия в сторону оксипиридиновой формы [29]. Следует, однако, отметить, что хотя и межмолекулярная координация с участием атома металла, и водородная связь приводят к реализации в кристалле форм, промежуточных между двумя предельными (что проявляется, в частности, в удлинении связей $C=O$ и укорочении связей $C-O$ в производных пиридона), но структура оловоорганического производного 4-тиопиридона значительно ближе к резонансному гибриду двух форм, чем все известные структуры органических аналогов.

Существенное влияние заместителя на стабилизацию той или иной таутомерной формы обнаруживается и в производных 2-пиридона: 2-пиридон и его 6-хлорпроизводное образуют между собой молекулярный комплекс, в котором незамещенная молекула находится в пиридоновой форме, а замещенная — в оксипиридиновой [30] (рис. 9). Сам α -пиридон [31], 5-хлор-2-пиридон [32], α -тиопиридон [33] и 3-окси-6-метил-2-тиопиридон [34] в кристалле находятся в пиридоновой форме, тогда как 6-хлор- [35] и 6-бром-2-оксипиридин [36] — в оксипиридиновой форме. Во всех этих структурах водородные связи межмолекулярные. Структурной единицей в большинстве случаев как для пиридоновой, так и для оксипиридиновой форм, является центросимметричный димер (рис. 10), лишь в кристалле α -пиридона найдены бесконечные спиральные цепи

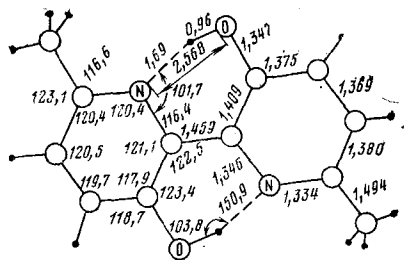


Рис. 13

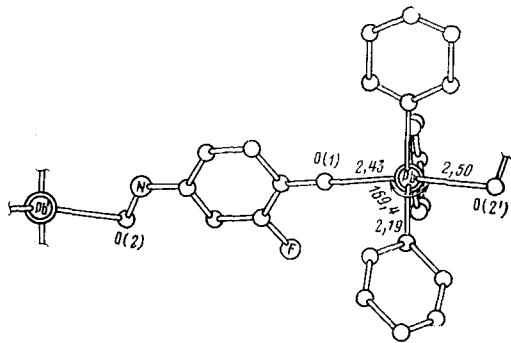
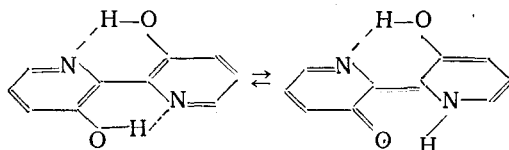


Рис. 14

(рис. 11). Внутримолекулярные водородные связи в этих системах не реализуются, так как геометрические условия для них (замыкание четырехчленного цикла) очень неблагоприятны.

Однако при замене атома водорода на атом олова становится возможной хелатная структура. Такое строение имеет дихлор-бис-(2-пиридинтиолато)олово [37]. В этой молекуле в отличие от 4-пиридинтиолата трифенилолова [20] (см. выше) связи Sn—S (средняя длина 2,464 Å) незначительно удлинены по сравнению с нормальной ординарной; в то же время и связи Sn—N (2,264 Å) превышают сумму ковалентных радиусов всего на 0,16 Å. Такое поведение объясняется неоднократно отмечавшимся в литературе (см., например, [38]) усилением координирующей способности атома металла с увеличением электроакцепторных свойств заместителей. Распределение длин связей в ядре среднее между меркаптопиридиновой и тиопиридоновой формами: длины связей C—S составляют 1,74 Å, средние значения формально двойных связей C=C в цикле (для *o*-хиноидной структуры) равны 1,37 Å, ординарных — 1,41 Å.

В перхлорате *гексакис*(2-пиридон)меди [39] в комплекс входят молекулы пиридона, сохранившие атомы Н своих NH-групп (положения этих атомов объективно определены рентгеноструктурным анализом) и в соответствии с этим имеющие отчетливо выраженную пиридоновую форму (рис. 12). Несколько иная хиноидная форма вносит вклад в структуру 2,2'-бис-6-метил-3-пиридинола [40] (см. рис. 13):



Именно она, по-видимому, обуславливает желтую окраску соединения.

В кристаллах 2-аминопиридина [41] и 2-амино-5-хлорпиридина по данным [42] (рентгеноструктурный анализ), [43] (нейтронография), как и в структурах производных 2-оксипиридина, молекулы образуют центросимметричные димеры за счет водородных связей N—H...N длиной 3,071 и 3,058 Å. При этом связи C—NH₂ в обеих молекулах (1,351(2) и 1,357(2) Å) короче, чем в не способной к образованию хиноидной формы молекуле 3-аминопиридина (1,384(4) Å) [44].

IV. ХИНОНОКСИМЫ И АМИНОХИНОНЫ

Выводенная структура, не позволяющая сделать вывод о преобладании той или иной формы, реализуется в кристалле 2-фтор-4-нитрозофенолята трифенилсвинца [45]. Кристалл построен из бесконечных цепей (рис. 14). Атом Pb имеет тригональнопипирамидальную координацию с атомами О в аксиальных положениях. Различие длин связей Pb—О (2,43 и 2,50 Å) близко к погрешности их определения. Три связи Pb—С копланарны: сумма углов C—Pb—С равна 359,9°, средние значения углов O(1)—Pb—С 89,8°, O(2')—Pb—С 90,4°. Таким образом, ни расстояния Pb—О, ни валентные углы при атоме Pb не дают указания на преобладание какой-либо формы, и структура лучше всего описывается как резонансный гибрид с равными вкладами хиноноксимной и нитрозофенольной форм.

Бесконечные цепи, образованные за счет водородных связей, найдены и в структуре свободного *n*-хиноноксима [46], но молекула этого соединения в кристалле существует в четко выраженной хиноноксимной форме (рис. 15). В то же время связь C=N (1,309 Å) длиннее, а связь

N—O (1,374 Å) короче, чем в 1,4-циклогександиондиоксime (1,276 и 1,411 Å соответственно [47]), хотя атомы Н оксимных групп последней молекулы также участвуют в образовании водородных связей. Таким образом, частичное перераспределение π -связей отчетливо проявляется только для способной к таутомерному превращению системы *n*-хиноноксима.

Аналогичную структуру имеют и исследованные ранее по проекциям 3-метил-6-хлор-*n*-нитрозофенол, 3-метил-6-бром-*n*-нитрозофенол и 3-хлор-*n*-нитрозофенол [48, 49]. Интересно было бы сравнить строение этих соединений с их аналогами, не способными к ассоциации в кристалле. К сожалению, хотя такие структуры известны — ацетаты *син*- и *анти*-2-бром-*n*-бензохиноноксима и 2-хлор-*n*-бензохиноноксима [50, 51], невысокая точность их определения не позволяет проводить детальный анализ геометрических параметров молекул (такое сопоставление проведено для аминокпроизводных β -нафтохинонов, см. ниже).

Оксимную структуру с небольшим вкладом нитрозоформы имеют также *син*- и *анти*-4-пиридинкарбоксальдегидоксime [52, 53] и *син*- и *анти*-4-пиримидинкарбоксальдегидоксime [54, 55]. Как и в структурах *n*-бензохиноноксime, в кристалле молекулы этих соединений образуют бесконечные цепи за счет водородных связей.

o-Хиноноксime исследовались около 20 лет назад, и точность этих работ, к сожалению, не

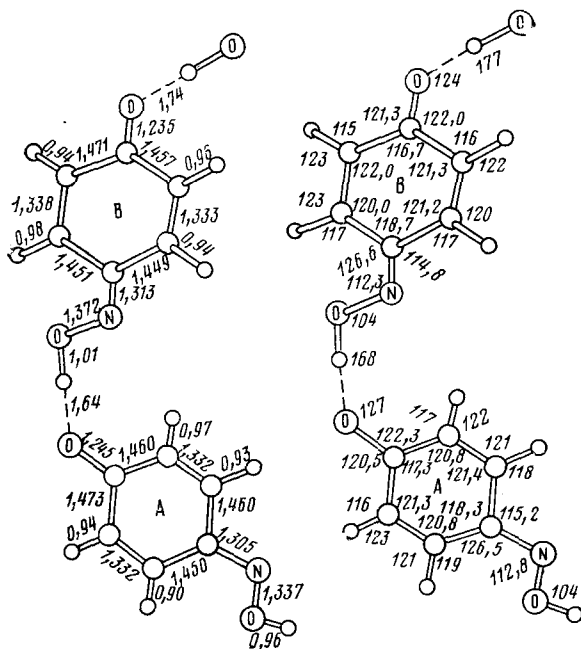


Рис. 15

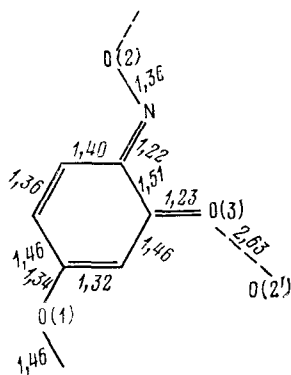


Рис. 16

очень высока. Данные соединения кристаллизуются в двух формах — оранжевой и зеленой. На основании спектральных и кристаллооптических данных предполагалось, что более стабильная оранжевая форма (α) отвечает хиноноксимной, а зеленая (β) — нитрозофенольной структуре. Структура оранжевой формы определена (по проекциям) для 5-метокси-*o*-хинон-2-оксима [56]. Молекулы действительно существуют в хиноноксимной форме в *анти*-конфигурации и связаны между собой водородными связями в бесконечные цепи (рис. 16); обоснование конкретных геометрических параметров при полученной точности не оправдано. Для 5-*n*-пропокси-*o*-хинон-2-оксима определена [57] структура зеленой β -формы. Оказалось, что и в этом случае преобладает хиноноксимная форма (рис. 17), однако молекула имеет *син*-конфигурацию с силь-

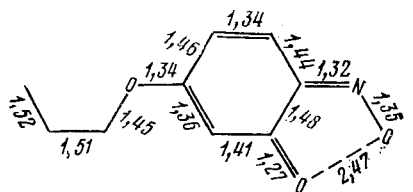


Рис. 17

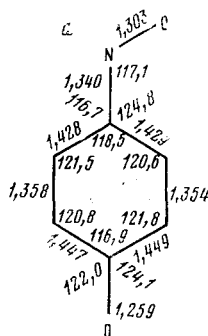


Рис. 18

ной внутримолекулярной водородной связью. По-видимому, наличием этой связи и существенным вкладом нитрозофенольной формы можно объяснить характер спектра поглощения, не отвечающего оксимной структуре.

Различную окраску имеют также кристаллы моногидрата *p*-нитрозофенолята калия (зеленые) [58], гексагидрата *p*-нитрозофенолята магния (красновато-зеленые) [59] и тригидрата *p*-нитрозофенолята натрия (бледно-красные) [60]. К сожалению, точность определения структуры калиевой соли недостаточна для анализа электронного строения аниона. Сравнение же геометрических параметров *p*-нитрозофенолят-аниона в солях натрия (рис. 18а) и магния (рис. 18б) показывает, что, как и в *o*-хиноноксимах, зеленая окраска связана с большим вкладом нитрозофенольной формы, хотя она и не преобладает. Сопоставление этих трех структур показывает также, насколько сильно зависит электронная структура *p*-нитрозофенолят-аниона от характера катиона и системы водородных связей в кристалле.

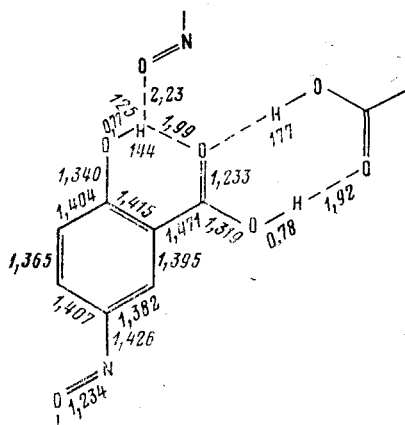


Рис. 19

Во всех рассмотренных в данном разделе структурах (кроме, возможно, 2-фтор-4-нитрозофенолята трифенилсвинца) преобладает хиноноксимная форма. Нитрозофенольная структура найдена лишь в молекуле 5-нитрозосалициловой кислоты [61], где атом Н гидроксильной группы, как и в самой салициловой кислоте, вовлечен в сильную водородную связь с карбоксильной группой (рис. 19).

Хиноноксимную структуру и *син*-конфигурацию с внутримолекулярной водородной связью имеет 1,2-нафтохинон-1-оксим [62] и его 6-*трет*-бутилпроизводное [63]. В то же время в

комплексах 1,2-нафтохиноноксимов с металлами (Ni, Cu, Hg) образуется не шестичленный хелатный цикл, как в свободной молекуле лиганда, а пятичленный, в котором NO-группа координирует атом металла атомом N, а не O; лиганд имеет при этом *анти*-конфигурацию [64—67]. Аналогичную структуру имеют комплексы меди, никеля и цинка с 1,2-нафтохиноноксимными лигандами, содержащими сульфонатные группы в положениях 4 или 5 [68—70]. Сами сульфонаты 1,2-нафтохинонок-

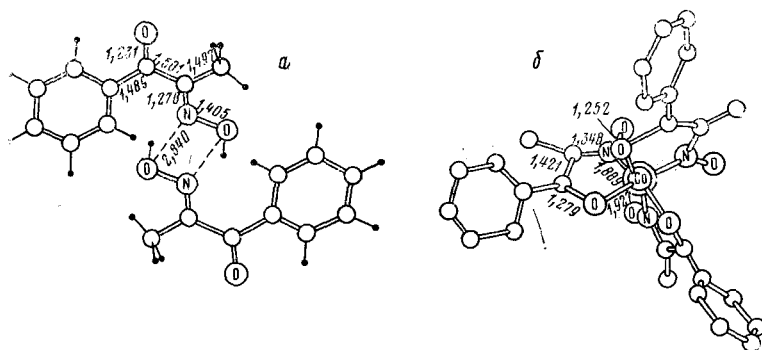


Рис. 20

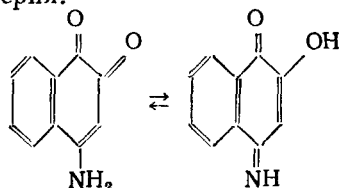
симов (сульфонатные группы в положениях 5, 7 или 8) в отличие от их аналогов, не содержащих сульфонатных групп, имеют *анти*-конфигурацию [71—75]; атом Н оксимной группы в этих структурах образует межмолекулярную водородную связь с атомом О сульфонатной группы. Также в *анти*-конфигурации находятся в кристалле молекула 7-оксимин-8-оксохиолин-5-сульфоновой кислоты [76] и ее анион в структуре динатриевой соли [76].

Следует отметить, что в рассмотренных выше молекулах нафтохиноноксимоx как в *син*-, так и в *анти*-конфигурациях хиноноксимная таутомерная форма выражена очень отчетливо: длины связей C—O изменяются в пределах 1,20—1,25, C—N 1,30—1,31, N—O 1,35—1,39, C—C (между карбонильной и оксимной группами) 1,47—1,52 Å. В хиноноксиматном анионе [76] вклад нитрозоформы несколько больше: длины связей (C—O 1,28; C—N 1,35; N—O 1,28; C—C 1,44 Å) близки к найденным в *p*-нитрозофеноляте натрия [60] (см. выше). Близкие геометрические параметры имеет хиноноксиматный лиганд и в комплексах с металлами.

Очень четко выражена оксимная форма и в структуре 1-фенил-1,2-пропандион-2-оксима [77] (рис. 20а), где молекулы объединены в centrosymmetric димеры водородными связями O—H...N. В то же время в комплексе с кобальтом [78] этот лиганд, как и нафтохиноноксиматный, приобретает промежуточную структуру (рис. 20б).

Как видно на примере нафтохиноноксимоx, структуры с водородной связью между двумя нуклеофильными центрами потенциально таутомерной системы являются хотя и основными, но не единственно возможными для таких кристаллов: при наличии в молекуле других нуклеофильных центров, например сульфонатной группы, априорное предсказание структуры требует энергетической оценки различных вариантов результирующей структуры.

Следует еще подчеркнуть, что делокализация π -электронов, столь характерная для потенциально таутомерных систем с водородными или вторичными (координационными) связями, может наблюдаться и в структурах, где такие связи отсутствуют. Хорошей иллюстрацией могут служить структуры 4-амино-1,2-нафтохинонов [79], в которых в принципе возможна таутомерия:



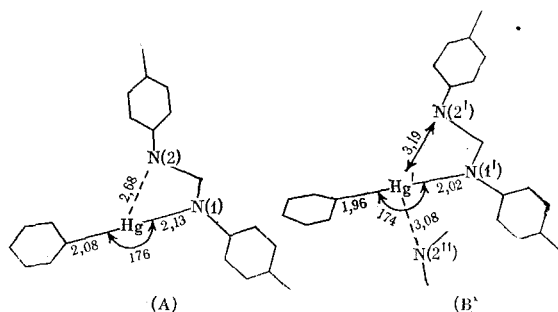


Рис. 21

Авторами [79] определены структуры 3-бром-4-амино-1,2-нафтохинона, его моногидрата и сольвата с метанолом, а также моногидрата 3-метил-4-амино-1,2-нафтохинона, 4-диэтиламино-1,2-нафтохинона и 4-диметиламино-1,2-нафтохинона. В первых четырех структурах имеются межмолекулярные водородные связи $N-H \dots O$ между NH_2 -группой и CO -группой в β -положении. Средние значения длин связей в цепочке $N-C=C-C=O$ этих молекул равны 1,322, 1,392, 1,405, 1,246 Å. В двух последних структурах водородные связи отсутствуют, но π -связи все же делокализованы, отражая существенный вклад биполярной формы $H_2N^+=C-C=C-\bar{O}$; однако, как показывают средние значения длин связей (1,358, 1,376, 1,418, 1,237 Å) делокализация в отсутствие водородных связей заметно ослабляется.

V. ФОРМАМИДИНЫ И ТРИАЗЕНЫ

Если таутомерная перегруппировка вырожденная, то рентгеноструктурный анализ позволяет отличить быстрый обменный процесс от выровненной за счет хелатирования симметричной структуры в тех случаях, когда метод ЯМР не может однозначно ответить на этот вопрос. Примером такой структуры является N-фенилртутур-N,N'-дитолилформамидин [80]. В спектрах ЯМР 1H , ^{19}F и ^{13}C этого и родственных соединений сигналы индикаторных групп, находящихся в *n*-положениях ароматических колец, представляют собой синглет, а протоны самих колец дают симметричный квадруплет A_2B_2 .

Найденное рентгеноструктурным анализом строение двух кристаллографически независимых молекул показано на рис. 21. Связь фенилртутурного остатка с формамидиновым фрагментом в них различна: в молекуле А атом Hg образует с атомом N(1) нормальную ковалентную связь длиной 2,13(3) Å. Расстояние Hg...N(2) 2,68 Å сокращено по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов на $\sim 0,5$ Å и указывает на координационное взаимодействие. В молекуле В расстояние Hg'...N(2') 3,19 Å существенно больше, чем в А и практически совпадает с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов, т. е. в молекуле В координационное взаимодействие или отсутствует, или очень слабо. Вместо него между соседними молекулами типа В существует слабое межмолекулярное взаимодействие (Hg'...N(2'') 3,08 Å). Таким образом, особенности спектров N-фенилртутурных производных N,N'-диарилформамидинов обусловлены быстрым обратимым внутримолекулярным обменом фенилртутурного остатка между атомами N амидиновой триады. Такой обмен облегчается внутримолекулярной координацией, обнаруженной в молекуле А.

В молекуле фенилртутурного производного 2-хлордиазааминобензола [81] атом Hg образует ковалентную связь с одним атомом N триазено-

вой системы ($\text{Hg}-\text{N}$ 2,14 Å) и координирован другим атомом ($\text{Hg}\dots\text{N}$ 2,46 Å). Геометрия триазеновой и формамидиновой систем не очень благоприятна для образования вторичной связи $\text{Hg}\dots\text{N}$, поскольку угол $\text{N}-\text{Hg}\dots\text{N}$ оказывается значительно меньше идеальной для атома Hg величины (90°). Еще более неблагоприятны системы такого типа для образования внутримолекулярной водородной связи.

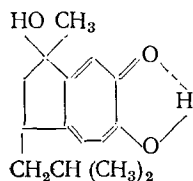
Действительно, для структур диазоаминобензолов характерно связывание молекул в спиральные цепи межмолекулярными водородными связями $\text{N}-\text{H}\dots\text{N}$. Так построены кристаллы α - и β -модификаций диазоаминобензола [82, 83], β -модификации *n*-бромдиазааминобензола [84, 85], *n*-метил- и *n*-хлордиазааминобензола [86], *n,n'*-диметил-, *n,n'*-дихлор- и *n,n'*-дибромдиазааминобензола [87, 88]. Лишь в α -модификации *n*-бромдиазааминобензола молекулы за счет водородных связей $\text{N}-\text{H}\dots\text{N}$ образуют циклические димеры [85]. В двух структурах — *n*-нитродиазааминобензоле [89] и 2,4-дибромдиазааминобензоле [90] водородные связи $\text{N}-\text{H}\dots\text{N}$ отсутствуют. Упаковка молекул в первой структуре определяется водородными связями $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ с нитрогруппой; во второй найден короткий контакт $\text{N}\dots\text{Br}$, который, возможно, также отвечает водородной связи.

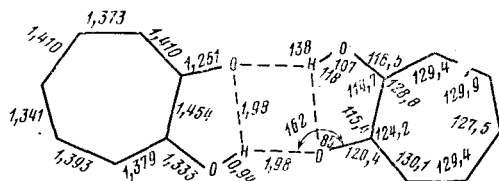
К сожалению, точность данных всех перечисленных работ невысока и не позволяет сделать вывод о расположении атомов H и распределении длин связей в триазеновой цепочке.

VI. ТРОПОЛОНЫ

Для ртути (правда, не в ее органических производных) известны и структуры с хелатными циклами. Таково строение, например, трополоната ртути [91]: оба трополонатных лиганда образуют хелатные циклы с расстояниями $\text{Hg}-\text{O}$ 2,30 Å; плоскости двух лигандов между собой образуют угол 85° . Симметричные хелатные комплексы, подобные описанному в [91] комплексу ртути, трополон образует и с другими металлами, например с железом [92], цирконием [93], медью [94].

Сам трополон является таутомерной системой [95], причем независимость сигнала гидроксильного протона в спектре ПМР от концентрации свидетельствует о внутримолекулярном характере процесса [95, 96]. Однако геометрия молекулы трополона не оптимальна для образования хелатного цикла за счет внутримолекулярной водородной связи, и в кристалле молекулы трополона образуют димеры с вилочной водородной связью, включающей как внутри-, так и межмолекулярную компоненты [97] (рис. 22). Димеры близкого строения найдены также в кристаллах 4-изопропилтрополона [98, 99], 5-изопропилтрополона [100], 3,7-дибром-6-изопропилтрополона [100] и 5,7-дибром-4-изопропилтрополона [101]. В газовой фазе в молекуле трополона по данным электронографии [102] реализуется несимметричная водородная связь. Внутримолекулярная водородная связь, по-видимому, образуется также в 3,5,7-трибром-6-изопропилтрополоне [103] и чаноотине [104]:





замыкания пятичленного цикла с образованием *спиро*-структуры типа (BIV). Кроме того, атом C(1) выходит на 0,09 Å из плоскости трех связанных с ним атомов в сторону атома O(2), и прямая C(1) ... O(2) приблизительно перпендикулярна фрагменту O(1)C(1)C(2)C(6). Все эти геометрические особенности показывают, что в структуре (AIII) реализована конфигурация, достаточно близкая к строению переходного состояния первой стадии ($A \rightleftharpoons B$) внутримолекулярной перегруппировки $A \rightleftharpoons B$. Именно этими геометрическими особенностями объясняется исключительно высокая частота миграции 2,6-динитрофенильной группы в растворах (AIII).

Найденная конформация молекулы возможна только при наличии сильного взаимодействия C(1) ... O(2). В отсутствие такого взаимодействия молекула приобретает трансoidную конфигурацию относительно связи C—O, как, например, в *n*-хлорбензоилтрополоне [109]. Следует отметить, что энергетические барьеры O,O'-ароильных миграций в производных трополона заметно выше, чем для миграций 2,6-динитрофенильной группы [106], и, таким образом, существует непосредственная связь между структурой молекулы и ее динамическим поведением. В то же время необходимо подчеркнуть, что реализация в кристалле (AIII) промежуточного состояния с сильным вну-

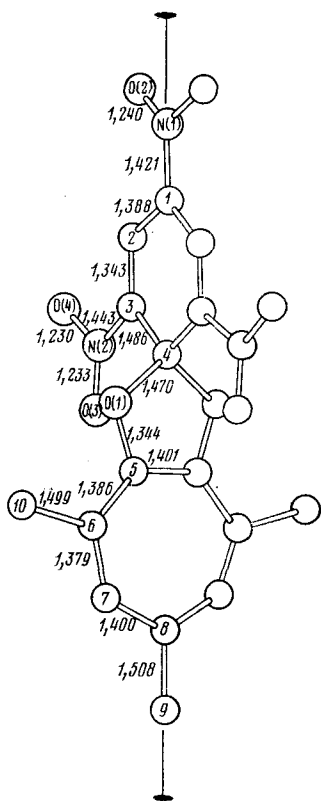


Рис. 24

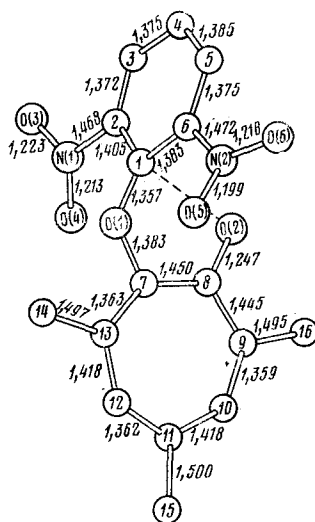
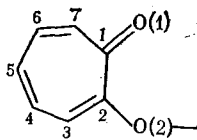


Рис. 25

тримолекулярным взаимодействием C(1) ... O(2) оказалась возможной в результате особенно благоприятной геометрии этой системы [107].

Сопоставление данных по производным трополона позволяет выделить три предельных типа их электронного строения. Тип I — структура с локализованными двойными связями:



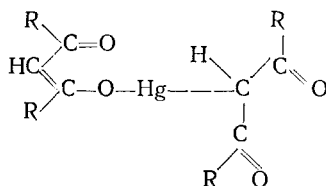
В отличие от этих производных азотистый аналог трополона — 1-метиламино-7-метилимино-циклогепта-1,3,5-триен имеет практически в чистом виде структуру типа III [114]. Согласно рентгеноструктурным данным (рис. 26), атом Н в молекуле распределен по двум эквивалентным

позициям на расстоянии $\sim 1,0$ Å друг от друга и $\sim 1,1$ Å от ближайшего атома N. Детальный анализ тепловых колебаний указывает, что структура не является результатом статистического неупорядоченного наложения двух «таутомеров», а отвечает симметричной системе с очень низким энергетическим барьером перехода атома Н из одной потенциальной ямы в другую. Такое описание согласуется с ИК-спектрами [115] и спектрами ПМР [114], в которых даже при -80°C протоны CH_3 -групп дают синглетный сигнал.

VII. β -ДИКЕТОНЫ

Симметричные хелатные циклы с длинами связей $\text{C}-\text{C} \sim 1,39$, $\text{C}-\text{O} \sim 1,27$ Å в комплексах с большинством металлов образуют также β -дикетоны (см., например, [8]). Структуру с делокализованными связями имеет и ацетилацетонат-анион в калиевой соли [116]. Однако с атомом Hg β -дикетоны могут образовывать и C-форму, не найденную для тополонатных комплексов.

Такую структуру в кристаллическом состоянии имеет бис-пивалоилметанат ртути [117, 118] (рис. 27). Атом Hg в этой молекуле образует лишь немного удлинённые связи $\text{Hg}-\text{C}$ (2,13 и 2,18 Å) с двумя дипивалоилметанатными группами (нормальная длина связи $\text{Hg}-\text{C}$ равна 2,07—2,11 Å) и слабые координационные связи длиной 2,70 Å с двумя атомами О соседней дипивалоилметанатной группы (длина ковалентной связи $\text{Hg}-\text{O}$ составляет 2,03—2,07 Å). Спектры ПМР указывают, что в растворе в хлороформе молекулы этого соединения находятся в мономерной форме, но слабый сигнал при 5,75 м. д. свидетельствует о присутствии наряду с исходной дикетоформой $\sim 5\%$ енольной формы. По данным [119], в растворе в этиловом спирте содержание енольной формы возрастает до $\sim 50\%$, и строение молекулы описывается формулой



Молекулы (нонан-4,6-дионил)триметилплатины димерны и в кристалле, и в растворе [118]. В этом димере (рис. 28) «главными» можно считать связи $\text{Pt}-\text{O}$, равные 2,14 и 2,16 Å (нормальное значение 1,97 Å), а связь $\text{Pt}-\text{C}$ (2,39 Å) — «дополнительной» (нормальная длина σ -связи $\text{Pt}-\text{C}$ 2,02 Å), т. е. в этой структуре связи более выровнены.

Некоординированные молекулы β -дикетона, согласно рентгеноструктурным исследованиям, находятся в енольной форме и имеют цисоидную конформацию с очень сильной внутримолекулярной водородной связью. В зависимости от характера заместителей может реализоваться как почти симметричная структура с приблизительно выровненными связями, например, в бензоилацетоне [120] (рентгеновские данные) [121] (нейтронографические данные), так и сильно асимметричная структура с отчетливым преобладанием одной из двух енольных форм, например, в 1-(2-тиенил)-4,4,4-трифторбутан-1,3-дионе [122] (рис. 29а, б).

Строение последнего соединения согласуется с результатом расчета методом ППДП/2 [123], показывающим, что протон должен быть локализован у карбонильной группы с более электроотрицательным β -заместителем. Однако полностью выровненной структуры со строго симметричной водородной связью среди β -дикетонов не найдено. Во всех струк-

турах, где положение атома водорода достаточно надежно определено по рентгено- или нейтронографическим данным (см. например, [124—129]), он смещен к одному из атомов О, и это смещение коррелирует с некоторым различием длин связей С—С и С—О. Следует отметить, что между симметричной и слегка асимметричной водородными связями нет принципиального различия [130]. Адиабатический потенциал атома водорода в очень сильных водородных связях имеет широкий и пологий минимум, и даже очень слабых возмущений, вызываемых асимметрией окружения молекулы в кристалле, достаточно для нарушения симметричности этой связи [131].

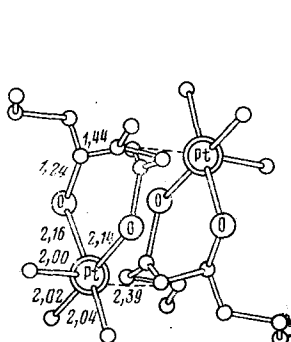


Рис. 28

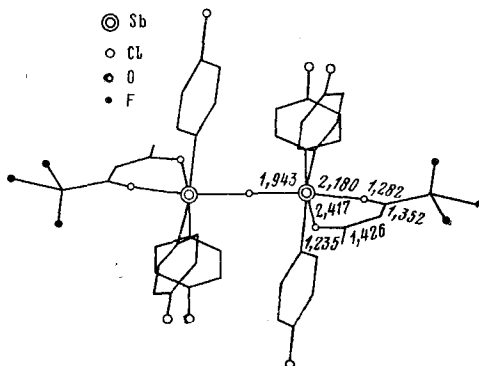


Рис. 30

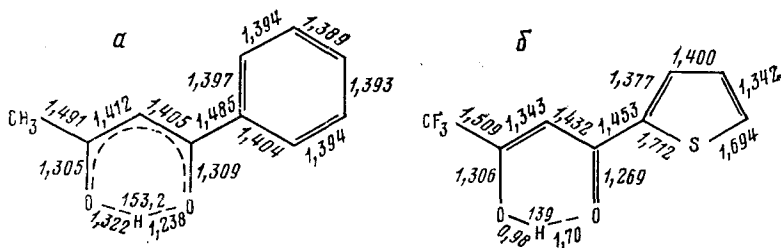


Рис. 29

В молекуле 3-меркапто-1,3-дифенилпроп-2-ен-1-ола [132] реализуется сильная внутримолекулярная водородная связь $O—H \cdots S$ (по нейтронографическим данным длины связей составляют: $O—H$ 1,024, $H \cdots S$ 1,904, $O \cdots S$ 2,865 Å), т. е. соединение в кристалле существует в енольной (а не в тиоенольной) форме; связь $C—O$ (1,321 Å) сравнительно длинная, связь $C—S$ (1,675 Å) близка по длине к двойной. Сильно асимметричную структуру имеет хелатный цикл в μ -оксо-бис-[трис-(*n*-хлорфенил) (1,1,1-трифтор-2,4-пентандионато) сурьме] [133] (рис. 30), тогда как в октаэдрических ацетилацетонатных комплексах [(асас) CH_3SbCl_3], [(асас) $(CH_3)_2SbBr_2$] и [(асас) Ph_2SbCl_2] [134] хелатные циклы симметричны. В (1,3-дифенилпропен-1,3-дионато) трифенилолове [135] с тригонально-бипирамидальной координацией атома металла экваториальная связь $Sn—O(1)$ 2,094 Å короче аксиальной $Sn—O(2)$ 2,276 Å. В соответствии с этим связи в дикетонатном лиганде также неравноценны: ближайшие к $O(1)$ связи: $C—O$ 1,29, $C—C$ 1,36 Å, ближайшие к $O(2)$: $C—O$ 1,26, $C—C$ 1,40 Å.

Несколько отличную структуру имеют фосфонийзамещенные β -дикетоны. Катионы α -трифенилфосфонийзамещенного бензоилацетона в кристалле также находятся в енольной форме, но имеют *транс*-конфигурацию, образуя водородную связь с ионами Cl^- (рис. 31) или BF_4^- [136, 137]. Аналогичное строение имеет и хлорид α -трифенилфосфонийзамещенного ацетоуксусного эфира [138]. В противоположность *цис*-енолам,

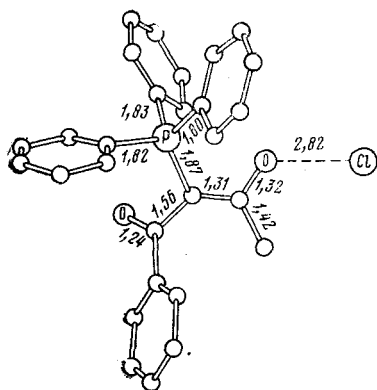


Рис. 31

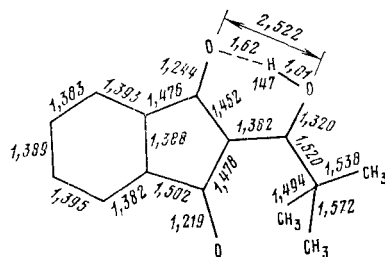


Рис. 33

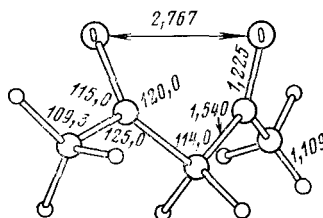
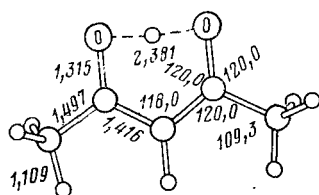


Рис. 32

В транс-енолах планарность енольной системы заметно нарушена, а длины связей ближе к стандартным значениям: C—C 1,49—1,56, C=C 1,31—1,37, C—O 1,32—1,33, C=O 1,17—1,24 Å.

В газовой фазе электронографически исследован ацетилацетон, причем обнаружено, что при температуре эксперимента $\sim 105^\circ\text{C}$ содержание енольной формы в газе составляет 66% [139]. Геометрические параметры енольной и дикетоформ приведены на рис. 32. При комнатной

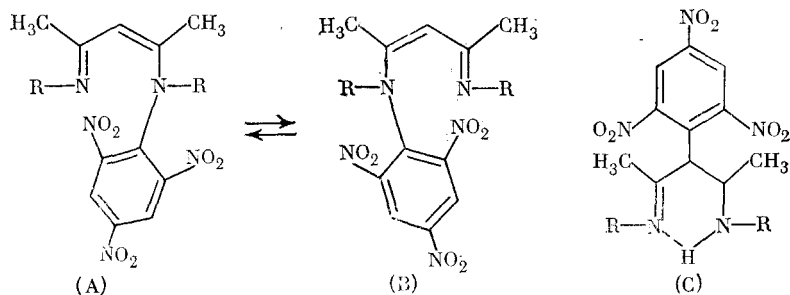


Рис. 34

температуре по электронографическим данным [140] равновесие смещено в сторону симметричной енольной формы. Лучше всего согласуются с симметричной енольной структурой и электронографические данные для трифторацетилацетона [140] и гексафторацетилацетона [141].

В молекуле 2-пивалоил-1,3-индандиона [142] одна из карбонильных групп входит в keto-енольную систему с сильной внутримолекулярной водородной связью, а вторая остается свободной (рис. 33). Такое строение позволяет особенно отчетливо наблюдать удлинение входящей в хелатный цикл связи $C=O$ и укорочение соседней с ней связи $C—C$ в соответствии с частичным вкладом в структуру второй таутомерной формы.

В ряду производных ацетилацетона, как и в ряду трополона, обнаружена и карбонотропная таутомерия [107], однако рентгеноструктурные данные для этого класса соединений пока отсутствуют. Рентгеноструктурный анализ пикрильного производного N,N' -диметилдинимина ацетилацетона [143], для которого можно было бы предположить внутримолекулярную миграцию пикрильной группы между двумя атомами N (рис. 34), показал, что данное соединение является C -производным (формула C).

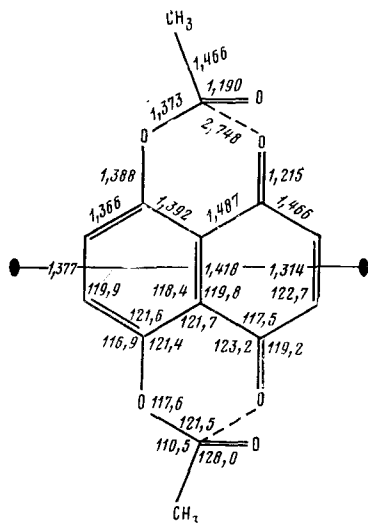
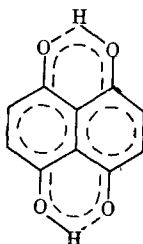


Рис. 35

VIII. ГЕОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

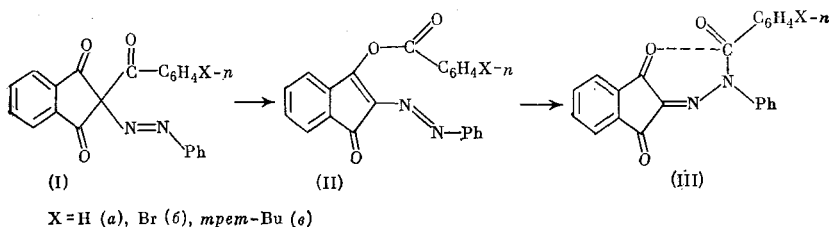
Таким образом, для всех таутомерных и потенциально таутомерных систем характерно образование водородных (в случае прототропии) или вторичных (в случае металло- и карбонотропии) связей. На нескольких приведенных ниже примерах прослежена взаимосвязь между геометрией молекул и их способностью к внутримолекулярным перегруппировкам.

Связь геометрии молекулы с ее способностью к реакции *транс*-ацилирования отмечена в рентгеноструктурном исследовании диацетатов нафтазарина [144] (рис. 35) и тетраметилнафтазарина [145]. В этих молекулах плоскости ацетильных групп почти перпендикулярны плоскости нафтазаринового ядра, но все же немного наклонены в сторону хиноидного атома O , что приводит к сокращению расстояний $C \dots O$ до 2,68—2,75 Å, хотя по крайней мере для первой молекулы возможно отклонение этой группы в противоположную сторону. Таким образом, уже в основном состоянии этих молекул заложена основа для переноса ацильной группы к соседнему атому O . Однако взаимодействие $C \dots O$ в данных системах слабо и не вызывает искажения длин связей $C=O$ и $C—O$.



В самом нафтазарине реализуется сильная слегка асимметричная водородная связь $O-H \cdots O$, так что структура близка к мезомерной, но со слегка преобладающим вкладом 4,8-ди-окси-1,5-нафтохиноновой формы [146].

Укороченные внутримолекулярные расстояния $C \cdots O$ между атомом C бензоильной группы и атомом O карбонильной группы (2,673; 2,638 и 2,835 Å) найдены и в структурах 2-(N -бензоил- N -фенилгидразонов)-индан-1,2,3-триона (III) [147, 148], образующихся вместо ожидаемых енолбензоатов (II), при термической перегруппировке соответствующих азосоединений (I):



В кристалле эти молекулы могут существовать как в *син*-(IIIа), одна из независимых молекул (IIIб), так и в *анти*-конфигурации (вторая независимая молекула)? (IIIб), (IIIв), причем необычная стабильность пространственно напряженной *син*-формы, вероятно, обусловлена отмеченным выше взаимодействием $C \cdots O$. Это взаимодействие создает почти идеальные условия для перегруппировки (III) \rightleftharpoons (II), что и делает, по-видимому, переход (II) \rightarrow (III) в процессе реакции очень быстрым и не позволяет обнаружить промежуточное образование (II). Следует отметить, что наблюдаемое в этих структурах взаимодействие $C \cdots O$ довольно слабо и не вызывает заметного изменения длин связей в *син*-форме по сравнению с *анти*-формой.

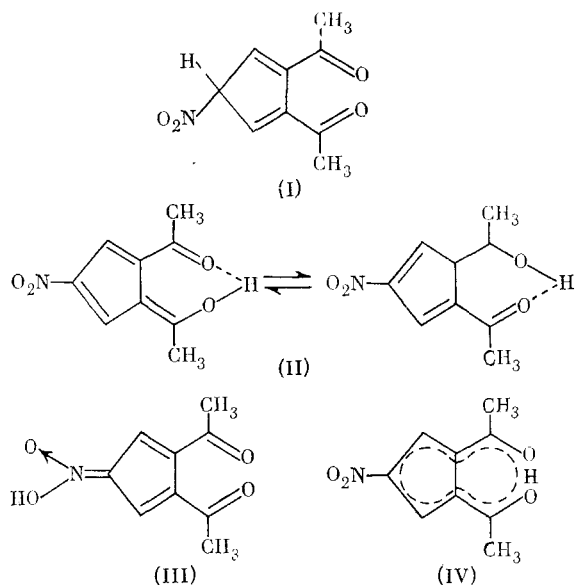


Рис. 36

IX. ФУЛЬВЕНЫ

Интересные кето-енольные системы представляют и производные пентафульвенов. Рентгено- и нейтронографическим методами исследован 6-окси-1-фульвенкарбальдегид [149]; проведен также рентгеноструктурный анализ двух его нитропроизводных — 2,3-диацетил- и 2,3-добензоил-5-нитроциклопентадиена [150]. Для этих соединений в принципе возможны дикетоформа (I) (рис. 36), таутомерное равновесие между фульвеновыми енольными формами (II) (что представлялось наиболее вероятным на основании спектральных данных) или делокализованная

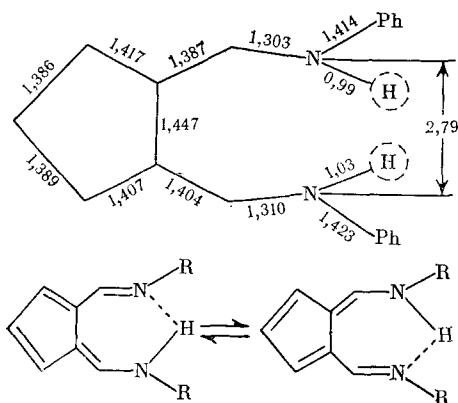


Рис. 37

симметричная структура (IV). Для нитропроизводного данные ПМР не противоречат также структуре (III). Исследование [149, 150] показало, что в кристаллах всех трех соединений реализуется структура (IV).

Енольный атом Н находится на приблизительно одинаковых расстояниях от обоих атомов О (правда, в рентгеноструктурном исследовании 6-окси-1-фульвенкарбальдегида атом Н выявился в виде раздвоенного пика электронной плотности, но в остальных случаях этот атом локализован однозначно), и симметрия молекулы близка к C_{2v} . Центральная связь С—С имеет длину 1,462—1,467 Å, близкую к длине ординарной связи в циклооктатетраене (1,462 Å), тогда как длины остальных связей С—С и С—О близки к полуторным, т. е. делокализация происходит в основном по внешнему циклу, мало затрагивая центральную связь. К аналогичному выводу приводят и квантовохимические расчеты [150].

В кристалле азотистого аналога — N,N'-дифенил-6-аминопентафульвен-2-альдимины [151] атом Н распределен по двум позициям (рис. 37), что может являться результатом либо статистического наложения двух несимметричных форм, таутомерные переходы между которыми происходят только в растворе, либо миграции атома водорода и в кристалле между двумя равновесными положениями. Анализ тепловых колебаний заставляет отдать предпочтение последнему варианту.

* * *

Таким образом, рассмотренный материал показывает, что во всех без исключения потенциально таутомерных системах обнаружено координационное взаимодействие (в прототропных системах — водородная связь), приводящее к более или менее значительному вкладу в структуру обеих возможных таутомерных форм, в предельном случае — к резонансному гибриду с равным вкладом обеих форм. Реализация в кристалле гибридных форм означает, что их образование в процессе таутомерного перехода требует минимальных энергетических затрат. Поэтому можно полагать, что для систем, в которых возможна внутримолекулярная координация, таутомерное превращение и в растворе идет через образование гибридных форм с такой координацией.

Можно полагать также, что для систем с сильно асимметричными вторичными (водородными) связями таутомерный переход осуществляется тем легче, чем сильнее эта связь. Если же в кристалле реализуется структура, близкая к резонансному гибриду двух таутомерных форм, то она скорее всего окажется стабильной и в растворе, т. е. система не будет таутомерной. Последнее справедливо, например, для рассмотренного в настоящем обзоре трополонового *спиро*-комплекса Мейзенгеймера. Для подтверждения общего характера указанных закономерностей и получения количественных оценок необходимы совместные систематические исследования геометрии и таутомерного поведения молекул, практически отсутствующие в настоящее время (в особенности для металло-тропных соединений).

Для систем с межмолекулярной координацией реализация гибридного переходного состояния требует образования ассоциатов, по-видимому, циклического строения, и для решения вопроса о механизме перехода необходимы кинетические исследования. Прямого подтверждения механизма таутомерных переходов через ассоциаты молекул в настоящее время нет, однако особенности протекания некоторых обменных реакций (обратная зависимость скорости реакции от температуры, суммарный порядок реакции ~ 4) могут быть объяснены именно образованием ассоциатов. Примером может служить реакция обмена между фенолятом и тиофенолятом триметиллола [152].

Решение этого и многих других вопросов таутомерных превращений также требует дальнейших совместных структурных и кинетических исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bürgi H.-B. *Angew. Chem., Intern. Ed.*, 1975, v. 14, p. 460.
2. Bürgi H.-B., Dunitz J. D., Shefrer E. *Acta Crystallogr.*, 1974, v. B30, p. 1517.
3. Минкин В. И., Олехнович Л. П., Княжанский М. И., Михайлов И. Е., Любарская А. Э. *Ж. орг. химии*, 1974, т. 10, с. 817.
4. Кузьмина Л. Г., Бокий Н. Г., Стручков Ю. Т., Минкин В. И., Олехнович Л. П., Михайлов И. Е. *Ж. структ. химии*, 1974, т. 15, с. 659.
5. Evans D. L., Penfold B. R. *J. Cryst. Mol. Struct.*, 1975, v. 5, p. 93.
6. Bresciani-Pahor N., Calligaris M., Nardin G., Randaccio L. *Acta Crystallogr.*, 1978, v. B34, p. 1360.
7. Bresciani-Pahor N., Calligaris M., Delise P., Dodic G., Nardin G., Randaccio L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976, p. 2478.
8. Lingafelter E. C., Braun R. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, v. 88, p. 2951.
9. Milburn G. H. W., Truter M. R. *J. Chem. Soc., A*, 1967, p. 648.
10. Rettig S. J., Trotter J. *Canad. J. Chem.*, 1976, v. 54, p. 1168.
11. Iwasaki F., Tanaka I., Aihara A. *Acta Crystallogr.*, 1976, v. B32, p. 1264.
12. Bourre-Maladiere P. *Compt. rend.*, 1953, v. 237, p. 825.
13. Coppens P. *Acta Crystallogr.*, 1964, v. 17, p. 573.
14. Sundaralingam M., Jensen L. H. *Ibid.*, 1965, v. 18, p. 1053.
15. Bacon G. E., Jude R. J. *Z. Krist.*, 1973, B. 138, S. 19.
16. Brown G. M., Marsh R. E. *Acta Crystallogr.*, 1963, v. 16, p. 191.
17. Liebich B. W., Parthe E. *Ibid.*, 1974, v. B30, p. 2522.
18. Liebich B. W. *Ibid.*, 1976, v. B32, p. 431.
19. Liebich B. W. *Ibid.*, 1979, v. B35, p. 1186.
20. Бокий Н. Г., Стручков Ю. Т., Кравцов Д. Н., Рохлина Е. М. *Ж. структ. химии*, 1973, т. 14, с. 502.
21. Бокий Г. Б. *Кристаллохимия*. М.: Наука, 1971.
22. Фурманова Н. Г., Стручков Ю. Т., Кравцов Д. Н., Рохлина Е. М. *Ж. структ. химии*, 1979, т. 20, с. 1047.
23. Forder R. A., Sheldrick G. M. *J. Organometal. Chem.*, 1970, v. 22, p. 611.
24. Forder R. A., Sheldrick G. M. *Ibid.*, 1970, v. 21, p. 115.
25. Boer F. P., Turley J. W., van Remoortere F. P. *Chem. Commun.*, 1972, p. 573.
26. Boer F. P. *Acta Crystallogr.*, 1972, v. B28, p. 3200.
27. Singh Ch. *Ibid.*, 1965, v. 19, pp. 759, 767, 861.
28. Sutton L. E. *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, London: Chem. Soc., Spec. Publ., 1958, № 11; Spec. Publ. 1965, № 18.

29. Katritzki A. R., Rowe J. D., Roy S. K. J. Chem. Soc., B, 1967, p. 758.
30. Almlöf J., Kvick A., Olovsson I. Acta Crystallogr., 1971, v. B27, p. 1201.
31. Penfold B. R. Ibid., 1953, v. 6, p. 591.
32. Kvick A., Booles S. S. Ibid., 1972, v. B28, p. 3405.
33. Penfold B. R. Ibid., 1953, v. 6, p. 707.
34. Furberg S., Schwitters B. Acta, Chem. Scand., 1977, v. B31, p. 313.
35. Kvick A., Olovsson I. Ark. Kem., 1968, B. 30, S. 71.
36. Kvick A. Acta Crystallogr., 1976, v. B32, p. 220.
37. Masaki M., Matsunami S., Ueda H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1978, v. 51, p. 3298.
38. Furmanova N. G., Kuz'mina L. G., Struchkov Yu. T. J. Organometal. Chem. Library, 1980, v. 9, p. 153.
39. Taylor D. Austral. J. Chem., 1975, v. 28, p. 2615.
40. Vogt L. H., Jr., Wirth J. G. J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 5402.
41. Chao M., Schempp E., Rosenstein R. D. Acta Crystallogr., 1975, v. B31, p. 2922.
42. Kvick A., Backens M. Ibid., 1974, v. B30, p. 474.
43. Kvick A., Thomas R., Koetzle T. F. Ibid., 1976, v. B32, p. 224.
44. Chao M., Schempp E., Rosenstein R. D. Ibid., 1975, v. B31, p. 2924.
45. Бокий Н. Г., Удельнов А. И., Стручков Ю. Т., Кравцов Д. Н., Пачевская В. М. Ж. структ. химии, 1977, т. 18, с. 1025.
46. Talberg H. J. Acta Chem. Scand., 1974, v. A28, p. 910.
47. Groth P. Ibid., 1968, v. 22, p. 128.
48. Romers C., Shoemaker C. B., Fischmann E. Rec. trav. chim., 1957, v. 76, p. 490.
49. Romers C., Fischmann E. Acta Crystallogr., 1960, v. 13, p. 809.
50. Fischmann E., MacGillavry C. H., Romers C. Ibid., 1961, v. 14, p. 753.
51. Fischmann E., MacGillavry C. H., Romers C. Ibid., 1961, v. 14, p. 759.
52. Martinez-Ripoll M., Lorenz H. P. Ibid., 1976, v. B32, p. 2322.
53. Martinez-Ripoll M., Lorenz H. P. Ibid., 1976, v. B32, p. 2325.
54. Martinez-Ripoll M., Lorenz H. P. Ibid., 1973, v. B29, p. 2260.
55. Martinez-Ripoll M., Lorenz H. P., Ibid., 1974, v. B30, p. 793.
56. Bartindale G. W. R., Crowder M. M., Morley K. A. Ibid., 1959, v. 12, p. 111.
57. Romers C. Ibid., 1964, v. 17, p. 1287.
58. Talberg H. J. Acta Chem. Scand., 1974, v. A28, p. 593.
59. Talberg H. J. Ibid., 1977, v. A31, p. 37.
60. Talberg H. J. Ibid., 1975, v. A29, p. 919.
61. Talberg H. J. Ibid., 1977, v. A31, p. 485.
62. Saarinen H., Korvenranta J. Finn. Chem. Letters, 1978, p. 223; РЖХим., 1979, 9Б430.
63. Boeyens J. C. A. J. Cryst. Mol. Struct., 1976, v. 6, p. 217.
64. Saarinen H., Korvenranta J. Acta Chem. Scand., 1975, v. A29, p. 409.
65. Kobayashi Y., Itaka Y., Kido Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, v. 43, p. 3070.
66. Korvenranta J., Saarinen H. Acta Chem. Scand., 1975, v. A29, p. 861.
67. Korvenranta J., Saarinen H., Näsäkkälä E. Ibid., 1977, v. A31, p. 689.
68. Korvenranta J., Saarinen H. Finn. Chem. Letters, 1975, p. 61; РЖХим., 1976, 9Б462.
69. Korvenranta J., Saarinen H., Näsäkkälä E. Ibid., 1977, p. 61; РЖХим., 1977, 24Б493.
70. Saarinen H., Korvenranta J., Näsäkkälä E. Ibid., 1977, p. 155; РЖХим., 1978, 6Б358.
71. Näsäkkälä M., Saarinen H., Korvenranta J. Ibid., 1977, p. 42; РЖХим., 1977, 18Б642.
72. Saarinen H., Korvenranta J., Näsäkkälä M. Ibid., 1977, p. 47; РЖХим., 1977, 18Б643.
73. Korvenranta J., Saarinen H., Näsäkkälä E., Näsäkkälä M. Ibid., 1977, p. 52; РЖХим., 1977, 18Б644.
74. Näsäkkälä M., Saarinen H., Korvenranta J., Näsäkkälä E. Ibid., 1977, p. 234; РЖХим., 1978, 12Б420.
75. Saarinen H., Korvenranta J., Näsäkkälä E. Acta Chem. Scand., 1977, v. A31, p. 213.
76. Korvenranta J., Näsäkkälä M., Saarinen H., Näsäkkälä E. Ibid., 1978, v. A32, p. 533.
77. Saarinen H., Korvenranta J., Näsäkkälä E. Cryst. Struct. Commun., 1977, v. 6, p. 557.
78. Saarinen H., Korvenranta J., Näsäkkälä E. Acta Chem. Scand., 1978, v. A32, p. 303.
79. Bechtel F., Chasseau D., Gaultier J., Hauw Ch. Acta Crystallogr., 1976, v. B32, p. 1738.
80. Кузьмина Л. Г., Бокий Н. Г., Стручков Ю. Т., Минкин В. И., Олехнович Л. П., Михайлов И. Е. Ж. структ. химии, 1977, т. 18, с. 122.
81. Кузьмина Л. Г., Стручков Ю. Т., Кравцов Д. Н. Там же, 1979, т. 20, с. 552.
82. Гладкова В. Ф., Кондрашев Ю. Д. Кристаллография, 1971, т. 16, с. 929.
83. Гладкова В. Ф., Кондрашев Ю. Д. Там же, 1972, т. 17, с. 33.
84. Омельченко Ю. А., Кондрашев Ю. Д. Там же, 1967, т. 12, с. 416.
85. Омельченко Ю. А., Кондрашев Ю. Д. Там же, 1972, т. 17, с. 947.

86. Кондрашев Ю. Д. Там же, 1968, т. 13, с. 622.
87. Кондрашев Ю. Д. Там же, 1964, т. 9, с. 403.
88. Кондрашев Ю. Д. Там же, 1961, т. 6, с. 515.
89. Кондрашев Ю. Д. Ж. структ. химии, 1974, т. 15, с. 517.
90. Омельченко Ю. А., Кондрашев Ю. Д. Кристаллография, 1965, т. 10, с. 822.
91. Allmann R., Dietrich K., Musso H. Lieb. Ann. Chem., 1976, S. 1185.
92. Hamor T. A., Watkin D. J. Chem. Communs, 1969, p. 440.
93. Davis A. R., Einstein F. W. B. Acta Crystallogr., 1978, v. B34, p. 2110.
94. Berg J.-E., Pilotti A.-M., Soderholm A.-C., Karlsson B. Ibid., 1978, v. B34, p. 3071.
95. Pietra S. Chem. Rev., 1973, v. 73, p. 293.
96. Шанетко Н. Н., Шигорин Д. Н. Ж. структ. химии, 1967, т. 8, с. 538.
97. Shimanouchi H., Sasada J. Acta Crystallogr., 1973, v. B29, p. 81.
98. Derry J. E., Hamor T. A. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, p. 694.
99. Hamor T. A., Derry J. E. Acta Crystallogr., 1973, v. B29, p. 2649.
100. Berg J.-E., Karlsson B., Pilotti A.-M., Wiehager A. C. Ibid., 1976, v. B32, p. 3121.
101. Ito S., Fukazawa Y., Iitaka Y. Tetrahedron Letters, 1972, p. 745.
102. Kimura M., Kubo M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1953, v. 26, p. 250.
103. Ito S., Fukazawa Y., Iitaka Y. Tetrahedron Letters, 1972, p. 741.
104. Karlsson B., Pilotti A.-M., Wiehager A.-C. Acta Crystallogr., 1973, v. B29, p. 1209.
105. Karlsson B., Pilotti A.-M., Wiehager A.-C. Ibid., 1976, v. B32, p. 3118.
106. Минкин В. И., Олехнович Л. П., Жданов Ю. А., Бударина З. Н., Метлушенко В. П., Орешигейн И. Б. Ж. орг. химии, 1977, т. 13, с. 777.
107. Минкин В. И., Олехнович Л. П., Жданов Ю. А. Молекулярный дизайн таутомерных систем. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1977.
108. Фурманова Н. Г., Стручков Ю. Т., Компан О. Е., Бударина З. Н., Олехнович Л. П., Минкин В. И. Ж. структ. химии, 1980, т. 21, № 2, с. 83.
109. Schaefer J. P., Reed L. L. J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 3902.
110. Sasada Y., Nitta I. Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, v. 30, p. 62.
111. Sasada Y., Nitta I. Acta Crystallogr., 1956, v. 9, p. 205.
112. Shiono R. Ibid., 1961, v. 14, p. 42.
113. Dewar M. J., Trimajstic N. Croat. Chem. Acta, 1970, v. 42, p. 1.
114. Goldstein P., Trueblood K. N. Acta Crystallogr., 1967, v. 23, p. 148.
115. Brasen W. R., Holmquist H. E., Benson R. E. J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 3125.
116. Shibata S., Onuma S., Matsui Y., Motegi S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1975, v. 48, p. 2516.
117. Allmann R., Flatau K., Musso H. Chem. Ber., 1972, B. 105, S. 3067.
118. Dietrich K., Musso H., Allmann R. J. Organometal. Chem., 1975, v. 93, p. 15.
119. Fish R. H. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 6664.
120. Semmingsen D. Acta Chem. Scand., 1972, v. 26, p. 143.
121. Jones R. D. G. Acta Crystallogr., 1976, v. B32, p. 2133.
122. Jones R. D. G. Ibid., 1976, v. B32, p. 1224.
123. Бодачев Ю. С., Шанетко Н. Н., Шигорин Д. Н. Ж. структ. химии, 1979, т. 20, с. 282.
124. Jones R. D. G. Acta Crystallogr., 1976, v. B32, p. 1807.
125. Jones R. D. G., Power L. F. Ibid., 1976, v. B32, p. 1801.
126. Kato K. Ibid., 1971, v. B27, p. 2028.
127. Power L. F., Turner K. E., Moore F. H. J. Cryst. Mol. Struct., 1975, v. 5, p. 59.
128. Power L. F., Turner K. E., Moore F. H., Jones R. D. G. Ibid., 1975, v. 5, p. 125.
129. Groth P., Semmingsen D. Acta Chem. Scand., 1976, v. B30, p. 737.
130. Catti M., Ferraris G. Acta Crystallogr., 1976, v. B30, p. 2754.
131. Kvick A., Koetzle T. F., Thomas R., Takusagawa F. J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 3866.
132. Power L. F., Turner K. E., Moore F. H. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1976, p. 249.
133. Ebina F., Ouchi A., Yoshino Y., Sato S., Saito Y. Acta Crystallogr., 1978, v. B34, p. 2134.
134. Kanehisa N., Onuma K., Uda S., Hirabayashi K., Kai Y., Xasuoka N., Kasai N. Bull. Chem. Soc. Japan, 1978, v. 51, p. 2222.
135. Bancroft G. M., Davies B. W., Payne N. C., Sham T. K. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, p. 973.
136. Антипин М. Ю., Сальникова Т. Н., Калинин А. Е., Стручков Ю. Т., Аладжева И. М., Матрюкова Т. А., Кабачник М. И. Ж. структ. химии, 1978, т. 19, с. 878.
137. Антипин М. Ю., Калинин А. Е., Стручков Ю. Т., Аладжева И. М., Матрюкова Т. А., Кабачник М. И. Там же, 1979, т. 20, с. 473.
138. Антипин М. Ю., Калинин А. Е., Стручков Ю. Т., Аладжева И. М., Матрюкова Т. А., Кабачник М. И. Там же, 1978, т. 19, с. 319.
139. Lowrey A. H., George C., D'Antonio P., Karle J. J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 6399.
140. Andreassen A. L., Bauer S. H. J. Mol. Struct., 1972, v. 12, p. 381.

141. *Andreassen A. L., Zebelman D., Bauer S. H.* J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 1148.
142. *Csöregi I., Norrestam R.* Acta Crystallogr., 1976, v. B32, p. 2450.
143. *Фурманова Н. Г., Компан О. Е., Стручков Ю. Т., Михайлов И. Е., Олехнович Л. П., Минкин В. И.* Ж. структ. химии, 1980, т. 21, с. 98.
144. *Rodriguez J.-G., Cano F. H., Garcia-Blanco S.* Acta Crystallogr., 1977, v. B33, p. 491.
145. *Rodriguez J.-G., Cano F. H., Garcia-Blanco S.* Cryst. Struct. Commun., 1979, v. 8, p. 93.
146. *Cradwick P. D., Hall D.* Acta Crystallogr., 1971, v. B27, p. 1990.
147. *Puckett S. A., Greensley M. K., Paul I. C., Curtin D. Y.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1977, p. 847.
148. *Puckett S. A., Paul I. C., Curtin D. Y.* Ibid., 1976, p. 1873.
149. *Fuess H., Lindner H. J.* Chem. Ber., 1975, B. 108, S. 3096.
150. *Ferguson G., March W. C., Restivo R. J., Lloyd D. J.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1975, p. 998.
151. *Ammon H. L., Mueller-Westerhoff U.* Tetrahedron, 1974, v. 30, p. 1437.
152. *Корниец Е. Д., Федоров Л. А., Кравцов Д. Н., Федин Э. И.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 2643.

Институт кристаллографии
АН СССР, Москва