

УДК 541.6 : 547.02

ГЕОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Садова Н. И., Вилков Л. В.

Систематизированы данные по геометрии молекул около 300 нитросоединений, полученные для паров веществ методами газовой электронографии и микроволновой спектроскопии, а для кристаллической фазы — рентгеноструктурным методом. Сформулированы некоторые закономерности изменения геометрических параметров молекул основных классов нитросоединений: неорганических, алифатических, аlicиклических, ароматических, нитраминов, солей и комплексов нитроалканов и нитроароматических соединений.

Библиография — 181 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	153
II. Геометрическое строение молекул нитросоединений в газовой фазе	154
III. Геометрическое строение молекул нитросоединений в кристалле	160
IV. Заключение	181

I. ВВЕДЕНИЕ

Нитросоединения представляют собой важный для практической и теоретической химии класс соединений. В группе $-\text{NO}_2$ атом азота имеет специфическое валентное состояние. С точки зрения классической теории химического строения валентность атома азота в нитрогруппе $-\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix}$

равна пяти, однако приближенные квантовохимические представления не допускают увеличения валентности атома азота свыше четырех. На основе представлений о четырехвалентности атома азота предполагаются значительные электроноакцепторные свойства нитрогруппы.

Для выявления связи между химическим строением и физико-химическими свойствами нитросоединений особое значение имеет анализ данных по геометрическому строению молекул. К настоящему времени выполнено значительное число исследований этих соединений различными методами: для паров веществ методами газовой электронографии (ГЭ) и микроволновой спектроскопии (МВ), для кристаллической фазы — методом рентгеноструктурного анализа (РСА) и нейтронографии (в значительно меньшей степени). Полученные данные, к сожалению, не достаточно равномерно распределены по различным классам соединений. Большинство данных относится к структурам ароматических нитросоединений в кристаллической фазе; электронографических и микроволновых исследований свободных молекул в газовой фазе мало.

Задача анализа структуры молекул состояла в выявлении закономерностей изменения геометрии групп CNO_2 (С-нитросоединения), NNO_2 (N-нитрамины) и ONO_2 (О-нитросоединения) в зависимости от класса соединений и характера атомов и групп атомов, соединенных с указанными группами. С другой стороны, необходимо выяснить влияние NO_2 -группы на соседние группы атомов в молекулах нитросоединений. Важное значение имеет конформация молекул и характер внутреннего вращения нитрогрупп.

В обзор вошли литературные данные до 1978 г. включительно и результаты отдельных работ 1979 г. В связи с тем, что практически все данные по кристаллическим структурам, опубликованные до 1971 г., включены в справочные издания, приведены ссылки на эти справочники.

II. ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

1. Неорганические нитросоединения

Получение структурных данных в газовой фазе для таких неорганических нитросоединений, как окислы азота, азотная кислота, галогеннитрилы, сопряжено со значительными экспериментальными трудностями. Поэтому по мере совершенствования аппаратуры и методики эксперимента проводятся повторные исследования геометрии молекул этих соединений. Результаты последних электронографических и микроволновых исследований представлены в табл. 1.

Длина связи $N=O$ в нитрогруппе практически постоянна и составляет в среднем 1,20 Å. Значения валентного угла ONO варьируются в широких пределах от 130° до 136° . Наименьшее значение $r(N=O)$ и наибольшее значение $\angle ONO$ найдены для молекулы FNO_2 , что связывается с высокой электроотрицательностью атома фтора [8]. Отметим, что, несмотря на некоторые различия длин связей $N=O$ и валентных углов ONO , расстояние между атомами кислорода в нитрогруппе остается постоянным с точностью до 0,02 Å.

Молекулы N_2O_3 и N_2O_4 характеризуются необычно большими длинами связи $N-N$, которые на 0,3 Å превышают соответствующие связи в гидразине и его производных [3]. Обсуждение характера связи $N-N$ в этих молекулах содержится, например, в обзоре [11]. В молекулах NO_2F и NO_2Cl длины связей NF и NCl увеличены по сравнению с длинами связей в NF_3 (1,36 Å) и NCl_3 (1,77 Å).

Молекулы соединений, представленных в табл. 1, являются плоскими, за исключением N_2O_5 и NH_2NO_2 . Конформация молекулы N_2O_5 надежно не определена из-за вращательного движения нитрогрупп. В нитрамиде атом аминного азота имеет пирамидальную конфигурацию связей. При определении геометрии этого соединения из микроволнового спектра [10] был принят¹ такой важный параметр, как длина связи $N=O$. В работе [12] показано, что полученным в [10] моментам инерции может соответствовать другой набор параметров, в котором $r(N=O)=1,232$ Å и $r(N-N)=1,381$ Å; это находится в согласии с соответствующими параметрами других нитраминнов (см. далее табл. 4).

2. Органические нитросоединения

Большинство молекулярных структур простых алифатических и ароматических нитросоединений, а также нитраминнов в газовой фазе впервые исследовано в течение последнего десятилетия. Уточнены также полученные ранее данные по геометрии молекул CH_3NO_2 , CH_3ONO_2 , $C(NO_2)_4$. Основные структурные параметры приведены в табл. 2. Достаточно подробное обсуждение строения молекул органических нитросоединений в газовой фазе содержится в книге [3] и обзоре [25]. Поэтому мы ограничимся лишь кратким рассмотрением основных закономерностей их геометрического строения.

Изучение строения молекул алифатических нитросоединений (табл. 2) показывает, что параметры нитрогруппы мало зависят от заместителя. В частности, взаимное влияние нескольких нитрогрупп в полинитроалканах слабо отражается на геометрии этих групп. Особенно характерно постоянство длины связи $N=O$ (среднее значение 1,22 Å). Угол ONO составляет в среднем 129° с максимальным отклонением $\pm 4^\circ$ (заметим, что значения углов, превышающие 130° , приводятся с большими ошибками). Наименьшая величина $\angle ONO=125^\circ$ найдена в нитрометане и дихлординитрометане.

Длины связей $C-N$ в нитроалканах находятся в интервале 1,49—1,53 Å. Исключение составляют галогенпикрины, строение которых об-

¹ Здесь и далее «принято» означает, что значение параметра зафиксировано и не варьировалось в процессе минимизации при уточнении параметров.

Геометрические параметры неорганических нитросоединений в газовой фазе

Структурная формула	Симметрия	Параметры нитрогруппы			Другие связи и валентные углы	Метод	Параметр	Ссылка
		$r(\text{N}=\text{O}), \text{Å}$	$\angle \text{ONO}, \text{град}$	$r(\text{O} \dots \text{O}), \text{Å}$				
	C_{2v}	1,1934 (10) 1,202 (3)	134,07 (1,0) 134,0 (1,3)	2,198 2,213	— —	МВ ГЭ	r_s r_a	[1] [2]
	C_s	NO (1) 1,202 (6) NO (2) 1,217 (7)	129,8 (1,1)	2,190	$r(\text{NO}(3)) = 1,142(4) \text{ Å}$ $r(\text{NN}) = 1,864(7) \text{ Å}$ $\angle \text{O}(3)\text{NN} = 105,1(0,1)^\circ$ $\angle \text{NNO}(1) = 112,7(0,7)^\circ$ $\angle \text{NNO}(2) = 117,5(0,4)^\circ$	МВ	r_s	[4]
	D_{2h}	1,190 (2)	135,4 (0,6)	2,201	$r(\text{NN}) = 1,782(8) \text{ Å}$	ГЭ	r_a	[5]
	—	1,21 (1)	134 (5)		$r(\text{NO}') = 1,46(2) \text{ Å}$ $\angle \text{NO}'\text{N}95(30)^\circ$	ГЭ		[6]
	C_s	NO (1) 1,211 (5) NO (2) 1,199 (5)	130,2 (0,5)	2,184	$r(\text{NO}(3)) = 1,406(5) \text{ Å}$ $r(\text{OH}) = 0,964(10) \text{ Å}$ $\angle \text{O}(1)\text{NO}(3) = 115,9(0,5)^\circ$ $\angle \text{O}(2)\text{NO}(3) = 113,9(0,5)^\circ$	МВ	r_s	[7]
	C_{2v}	1,180 (5)	136,0 (1,5)	2,188	$r(\text{NF}) = 1,467(15) \text{ Å}$	МВ	r_s	[8]
	C_{2v}	1,202 (20)	130,6 (2,0)	2,181	$r(\text{NCl}) = 1,840(20) \text{ Å}$	МВ	r_0	[9]
	C_s	1,206	130,1 (0,5)	2,185	$r(\text{NN}) = 1,427(3) \text{ Å}$ $r(\text{NH}) = 1,005(15) \text{ Å}$ $\angle \text{HNN} = 115,2(3,0)^\circ$ $\angle \Phi = 51,8(1,5)^\circ$	МВ	r_0	[10]

Примечания. В скобках приведены ошибки определения параметров, относящиеся к последним значащим цифрам, например, $1,190(2) \text{ Å} = 1,190 \pm 0,002 \text{ Å}$; $130,2(0,5)^\circ = 130,2 \pm 0,5^\circ$. О различии в типах параметров r_a , r_0 , r_s , обусловленных колебательными эффектами и составляющими обычно $< 0,01 \text{ Å}$, см., например, [3]. Значение $r(\text{N}=\text{O}) 1,206 \text{ Å}$ в NH_2NO , зафиксировано и не варьировалось при уточнении параметров; Φ — угол между плоскостями NH_2 и NNO .

ТАБЛИЦА 1

Основные геометрические параметры молекул алифатических нитросоединений в газовой фазе ($X = C, F, Cl, Br$)

Соединение	$r(N=O), \text{Å}$	$r(C-N), \text{Å}$	$r(C-X), \text{Å}$	$\angle ONO, \text{град}$	$\angle XCN, \text{град}$	Конформация	Метод	Параметр	Ссылка
CH_3NO_2	1,224 (5)	1,489 (5)	—	125,3 (0,5)	—	своб. вращ.	МВ	r_s	[13]
CH_2ClNO_2	1,228 (2)	1,506 (9)	1,765 (9)	129,0 (1,5)	114,0 (1,0)	заторм. вращ.	ГЭ	r_a	[14, 15]
CF_3NO_2	[1,22]	1,490	[1,325]	[127]	[109]	своб. вращ.	МВ	r_0	[16]
CF_3NO_2	1,21 (1)	1,56 (2)	1,325 (5)	132 (2)	109 (1)	заторм. вращ.	ГЭ	r_a	[17]
CCl_3NO_2	1,190 (6)	1,594 (20)	1,726 (5)	131,7 (2,6)	106,0 (1,1)	заторм. вращ.	ГЭ	r_a	[18]
CBr_3NO_2	1,22 (1)	1,59 (2)	1,92 (1)	134 (3)	208,3 (2,5)	заторм. вращ.	ГЭ	r_a	[17]
$C_2H_5NO_2$	1,213 (3)	1,505 (3)	[1,540]	[134]	—	C_s	МВ	r_0	[19]
$CH_2=CHNO_2$	1,220 (6), 1,234 (4)	1,471 (3)	1,322 (5)	126,0 (0,3)	121,2 (0,2)	C_s , плоская	МВ	r_s	[20]
$\Delta-NO_2$	1,213 (21)	1,488 (20)	[1,511]	[130]	—	C_s , биссекториальная	МВ	r_0	[21]
$CCl_2(NO_2)_2$	1,224 (4)	1,506 (12)	1,757 (8)	124,9 (1,1)	109,7 (0,7)	C_2 ; $\varphi=74(3)^\circ$	ГЭ	r_a	[22]
$CH(NO_2)_3$	1,219 (3)	1,505 (5)	—	128,6 (1,0)	—	C_3 ; $\varphi=26(1)^\circ$	ГЭ	r_a	[23]
$CCl(NO_2)_3$	1,213 (3)	1,513 (3)	1,712 (4)	128,3 (0,6)	112,1 (0,5)	C_3 ; $\varphi=49(1)^\circ$	ГЭ	r_a	[23]
$CBr(NO_2)_3$	1,214 (3)	1,514 (6)	1,885 (9)	132,5 (2,0)	111,3 (1,0)	C_3 ; $\varphi=49(1)^\circ$	ГЭ	r_a	[23]
$C(NO_2)_4$	1,218 (2)	1,526 (6)	—	129,3 (1,0)	—	S_4 ; $\varphi=47(4)^\circ$	ГЭ	r_a	[24]

Примечания. В квадратных скобках приведены принятые значения параметров. φ — угол поворота группы NO_2 вокруг связи $C-N$; $\varphi=0^\circ$ для копланарного расположения нитрогрупп в $CCl_2(NO_2)_2$ и $C(NO_2)_4$ (D_{2d}) для плоского расположения атомов $XCNO$ в $CX(NO_2)_3$.

суждается далее. Имеется тенденция к увеличению $r(\text{C—N})$ с увеличением числа нитрогрупп:

Соединение	CH_3NO_2	$\text{CH}(\text{NO}_2)_3$	$\text{C}(\text{NO}_2)_4^2$
$r(\text{C—N}), \text{Å}$	1,489 (5)	1,505 (5)	1,526 (6)

Характерной геометрической особенностью CNO_2 -группы является ее плоское строение [13, 16, 19, 20].

Под влиянием нитрогрупп уменьшаются длины смежных с ними связей C—Cl и C—Br , что особенно заметно в тринитросоединениях. Значения $r(\text{C—Cl}) = 1,712(4) \text{ Å}$ в $\text{CCl}(\text{NO}_2)_3$ и $r(\text{C—Br}) = 1,885(9) \text{ Å}$ в $\text{CBr}(\text{NO}_2)_3$ являются наименьшими для связи типа >C—X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

и практически совпадают с соответствующими длинами связей в винильных производных.

Особое место среди моонитроалканов, представленных в табл. 2, занимают галогенпикрины CX_3NO_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), электронографические данные для которых противоречат результатам микроволновых исследований CH_3NO_2 [13, 27] и CF_3NO_2 [16]. При электронографическом исследовании молекул галогенпикринов получены необычно большие значения длин связей C—N (до $1,59 \text{ Å}$), установлено заторможенное вращение вокруг этой связи с барьером ~ 3 ккал/моль и найдено небольшое отклонение от плоской структуры групп CNO_2 , приводящее к преимущественной шахматной конформации. По данным микроволнового исследования CF_3NO_2 (а также CH_3NO_2) длина связи C—N — $1,49 \text{ Å}$, вращение вокруг этой связи свободное, и CNO_2 -группа плоская. Анализ электронографических данных, проведенный составителями справочника [28], привел их к выводу, что эти данные получены с меньшей точностью, чем указано авторами [17, 18] (например, реальная ошибка определения $r(\text{C—N})$ составляет $0,06 \text{ Å}$), а величина барьера вращения, вероятно, завышена. Таким образом, вопрос о строении молекул галогенпикринов нельзя считать до конца решенным.

Молекулы нитроэтана, нитроэтилена и нитроциклопропана имеют симметрию C_s . В нитроэтано NO_2 -группа лежит в одной плоскости со связями C—N и C—C , четыре атома водорода расположены симметрично выше и ниже этой плоскости. Молекула нитроэтилена является плоской. Для нитроциклопропана найден только биссекториальный конформер, в котором плоскость нитрогруппы перпендикулярна плоскости трехчленного кольца. Оценен барьер вращения вокруг связи C—N в молекуле нитроциклопропана, составляющий $1100 \pm 500 \text{ см}^{-1}$ или $3,3 \pm 1,5$ ккал/моль.

Для конформации молекул полинитроалканов в газовой фазе характерно, что углы поворота нитрогрупп относительно плоскости N—C—X ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{N}$) отличны от 0° (см. табл. 2). Несвязанные расстояния $\text{O} \dots \text{NaI}$ и $\text{N} \dots \text{O}$ уменьшены по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов, расстояния $\text{O} \dots \text{O}$ нормальны. Теоретические расчеты конформаций молекул тринитросоединений [29] и тетранитрометана [30] на основе механической модели хорошо согласуются с экспериментом; для дихлордinitрометана такого согласия нет [29].

Геометрические параметры для ароматических нитросоединений представлены в табл. 3. Из сравнения длин связей C—N и угла ONO в ароматических и алифатических нитросоединениях следует, что, как правило, оба эти параметра в производных бензола меньше, чем в насыщенных алифатических соединениях. В то же время в различных монографиях (см., например, [36]) на основе старых экспериментальных данных отмечалось равенство $r(\text{C—N})$ в алифатических и ароматических нитросоединениях, что трудно согласовать с представлениями об их электронном строении.

² В ранней электронографической работе [26] дано значение $r(\text{C—N}) = 1,47 \text{ Å}$. Отличие в $0,05 \text{ Å}$ от приведенного здесь результата повторного исследования [24] может быть связано с неточностью используемой ранее визуальной методики.

ТАБЛИЦА 3

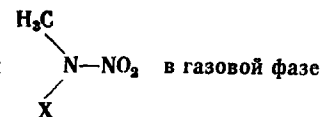
Основные геометрические параметры ароматических нитросоединений в газовой фазе

Соединения	$r(\text{N}=\text{O})$, Å	$r(\text{C}-\text{N})$, Å	$r(\text{C} \cdots \text{C})$, Å	$\angle \text{ONO}$, град	$\angle \text{CCNO}$, град	φ_{NO_2} , град	Ссылки
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	1,226	1,492	1,391	124,4	125,0	0	[31, 32]
$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$	1,224 (2)	1,475 (12)	1,397 (2)	124,9 (0,5)	120,4 (1,2)	31,1 (1,8)	[33]
$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$	1,221 (2)	1,463 (10)	1,392 (2)	125,8 (0,5)	122,9 (0,9)	18,5 (4,1)	[33]
$\text{симм-C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$	1,224 (2)	1,475 (5)	1,388 (2)	125,7 (0,5)	123,2 (0,9)	21,0 (2,3)	[33]
$p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	1,237 (3)	1,469 (13)	1,388 (1)	123,0 (0,9)	122,6 (1,1)	18,9 (5,3)	[34]
$p\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	1,225 (2)	1,470 (11)	1,402 (3)	124,7 (0,7)	122,8 (1,4)	17,4 (7,4)	[35]

Примечания. Нитробензол исследован методом микроволновой спектроскопии (параметры r_s); остальные соединения — электронографическим методом (параметры r_g); φ — угол поворота NO_2 -группы вокруг связи $\text{C}-\text{N}$.

ТАБЛИЦА 4

Основные параметры молекул N-метилнитрамина общей формулы



X	$r(\text{N}=\text{O})$, Å	$r(\text{N}-\text{N})$, Å	$r(\text{C}-\text{N})$, Å	$\angle \text{ONO}^*$	$\angle \text{CNN}^*$	$\angle \text{CNX}^*$	$\angle \text{CNNO}^*$	Ссылки
H	1,228 (3)	1,381 (6)	1,452 (6)	125,3 (1,0)	109,0 (1,3)	119 (1)	28	[12]
CH_3	1,223 (2)	1,382 (3)	1,460 (3)	130,4 (1,5)	116,2 (0,3)	127,6 (0,6)	0	[40]
CH_2Cl^*	1,220 (3)	1,426 (10) ***		123,5 (0,5)	116,2 (0,5)	127,5 (0,5)	35	[41]
Cl^{**}	1,209 (2)	1,469 (5)	1,478 (5)	128,5 (0,9)	112,9 (1,5)	115,0 (1,2)	27	[12]
NO_2	1,231 (3)	1,480 (5)	1,494 (6)	132 (1)	107,5 (1,1)	107,5 (1,1)	28	[42]

* $r(\text{C}-\text{Cl}) = 1,790$ (7) Å, $\angle \text{NCCl} = 112,3$ (0,8)°.

** $r(\text{N}-\text{Cl}) = 1,720$ (4) Å, $\angle \text{ClNN} = 108,4$ (1,3)°, двугранный угол ClNNO равен 24,4°.

*** Приведено среднее значение.

Основной вывод, вытекающий из исследования строения молекул ароматических нитросоединений в газовой фазе, состоит в том, что геометрия бензольного кольца в них изменена. Так, в $C_6H_5NO_2$, *сим*- $C_6H_3(NO_2)_3$, *n*- $C_6H_4(NO_2)_2$ и *n*- $ClC_6H_4NO_2$ средняя длина связи $C\cdots C^3$ меньше, чем в бензоле ($r_g=1,399(1)$) Å [3], и практически не зависит от числа нитрогрупп. Валентный угол $CC_{NO_2}C$ при атоме углерода, связанным с нитрогруппой, больше 120° во всех соединениях, указанных в табл. 3, кроме *о*- $C_6H_4(NO_2)_2$.

На примере исследования *n*-нитроанилина и *n*-хлорнитробензола показано, что нитрогруппа укорачивает связи $C-X$ ($X=Cl, NH_2$); валентные углы CC_XC практически не меняются:

Соединение	$C_6H_5NH_2$ [3]	$NH_2C_6H_4NO_2$ [35]	C_6H_5Cl [37]	$ClC_6H_4NO_2$ [34]
$r(C-X), \text{Å}$	1,402 (2)	1,367 (17)	1,737 (5)	1,707 (4)
$\angle CC_XC, \text{град}$	119,5 (2)	119,8 (1,7)	121,7 (0,6)	120,5 (0,6)

Молекула *о*-динитробензола, в которой имеются значительные пространственные затруднения, неплоская; при этом ее конформация характеризуется не только поворотом нитрогруппы, но также отклонением связей $C-N$ на $3,6^\circ$ от биссекториального направления и выходом их из плоскости кольца (на $\sim 1^\circ$) (что полностью согласуется с конформационным расчетом [38]). Неплоская конформация других представленных в табл. 3 соединений, определенная электронографически, связана с крутильными колебаниями нитрогрупп. Учет этих колебаний приводит к плоской равновесной модели с барьером вращения $V_2 \sim 5$ ккал/моль [39].

При анализе структурных данных для *N*-нитраминов (табл. 4) важно выяснить зависимость изменения длины связи $N-N$ и конфигурации молекул от заместителей у атома аминного азота. Оказалось, что замена CH_3 -группы или атома водорода в метиламинах на атом хлора или NO_2 -группу приводит к резкому удлинению связи $N-N$ (на $\sim 0,1$ Å). Плоская конфигурация связей атома аминного азота наблюдается только в молекулах $(CH_3)_2NNO_2$ и $(CH_2Cl)CH_3NNO_2$. Но если молекула диметилнитрамина целиком⁴ плоская, то в молекуле *N*-хлорметил-*N*-метилнитрамина нитрогруппа повернута на 35° . В других *N*-замещенных нитраминах и нитрамиде (см. табл. 1) атом аминного азота имеет пирамидальную конфигурацию связей. Это приводит к выводу, что конфигурация связей аминного азота зависит только от атомов и групп атомов, непосредственно связанных с данным атомом азота. В целом для *N*-нитраминов наблюдаются большие различия структурных параметров, чем в случае *С*-нитросоединений. Сложные закономерности геометрии нитраминов требуют дальнейшего изучения.

Практически не исследовано в газовой фазе строение молекул *O*-нитросоединений. Достаточно надежные структурные данные получены

только для метилнитрата [43]. Молекула $CH_3-O'-N \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$ имеет симметрию C_s , остов плоский с параметрами: $r(N=O)=1,205(5)$ Å, $r(N-O')=1,402(5)$ Å, $r(C-O')=1,437(5)$ Å, $\angle O'NO=118,1(0,3)^\circ$ (*цис*), $\angle O'NO=112,4(0,3)^\circ$ (*транс*), $\angle CO'N=112,7(0,3)^\circ$. Таким образом, параметры нитрогруппы близки к тем же параметрам для алифатических нитросоединений и нитроаминов.

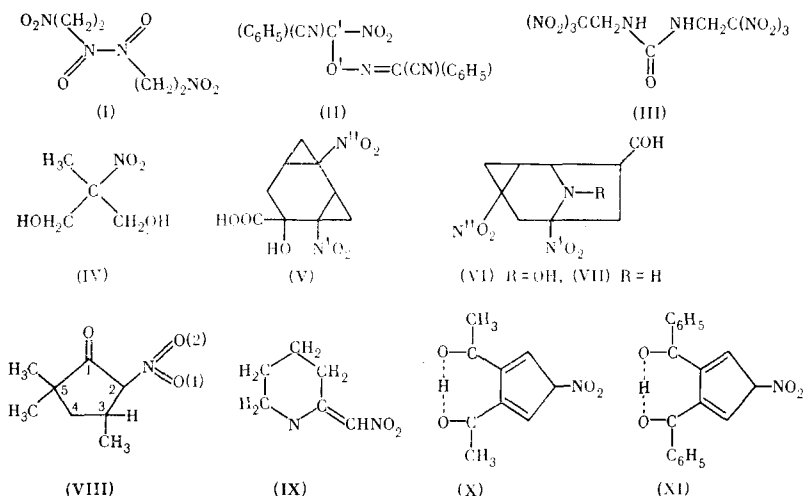
³ В исследованных молекулах не найдено неравенства длин связей в бензольном кольце, хотя при структурном анализе рассматривались модели с различными длинами связей.

⁴ Конечно, за исключением атомов *N* метильных групп.

III. ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ В КРИСТАЛЛЕ

1. Алифатические и ациклические С-нитросоединения

Исследования алифатических и ациклических нитросоединений рентгеноструктурным методом немногочисленны, а точность их в ряде случаев мала. Структуры, параметры которых получены с удовлетворительной точностью, приведены в табл. 5.



Из-за разброса в значениях длин связей и валентных углов затруднено их сравнение с величинами для аналогичных соединений в газовой фазе. Усреднение геометрических параметров CNO_2 -групп дает следующие значения: $r(\text{N}=\text{O}) = 1,21 \text{ \AA}$, $r(\text{C}-\text{N}) = 1,50 \text{ \AA}$, $\angle \text{ONO} = 124^\circ$. Получен-

Таблица 5

Геометрические параметры CNO_2 -группы ряда алифатических и ациклических нитросоединений в кристалле

Соединение	$r(\text{N}=\text{O})$, \AA	$r(\text{C}-\text{N})$, \AA	$\angle \text{ONO}, ^\circ$	$\angle \text{NCC}, ^\circ$	Ссылка
(I)	1,205 (5) * 1,198 (4)	1,485 (5) *	123,2 (0,4)	112,3 (0,4)	[44]
(II)	1,165 (7) 1,126 (6)	1,617 (6)	130,0 (0,5)	107,9 (0,3)	[45]
(III)	1,210 (15)	1,510 (15)	127,2 (1,1)	111,8—113,3**	[46]
(IV)	1,210 (4) 1,200 (4)	1,506 (4)	122,3 (0,3)	105,6—108,9	[47]
(V)	$\text{N}'\text{O}_2$ 1,232 (4); 1,217 (4) $\text{N}''\text{O}_2$ 1,224 (4)	1,486 (4) 1,476 (4)	122,7 (0,3) 123,4 (0,3)	112,6—113,3 113,4—115,4	[48]
(VI), (VII)***	$\text{N}'\text{O}_2$ 1,209 (4) $\text{N}''\text{O}_2$ 1,219 (5)	1,528 (3) 1,482 (3)	124,0 (0,2) 122,8 (0,2)	108,0—110,8 114,1—115,7	[49]
(VIII)	1,222 (5) 1,197 (5)	1,486 (4)	123,7 (0,3)	109,5 (0,2) 114,0 (0,2)	[50]
(IX)	1,246 (7) 1,262 (7)	1,362 (8)	117,7 (0,6)	126,0 (0,7)	[51]
(X)	1,226 (3)	1,432 (3)	122,9 (0,2)	124,4 (0,2)	[52]
(XI)	1,230 (2)	1,433 (4)	123,6 (0,2)	124,5 (0,2)	[52]

Примечание. Значения $r(\text{N}=\text{O})$ в NO_2 -группе даны как независимые параметры, которые могут отличаться как в одной группе, так и в разных группах. В случае малых различий дано среднее значение, разные нитрогруппы обозначены штрихами.

* $r(\text{N}=\text{O})$ в нитрогруппе 1,262 (4) \AA , $r(\text{C}-\text{N}_{\text{нитрозо}}) = 1,470 (5) \text{ \AA}$.

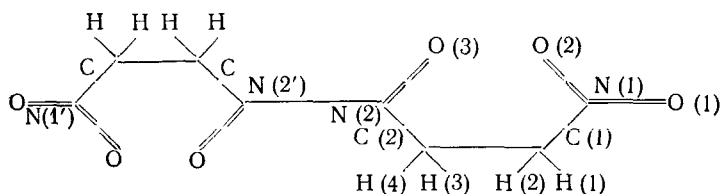
** Углы NNO_2 , CNO_2 равны 107,2 (0,3)°, 107,1 (0,8)°, 104,8 (0,8)°.

*** Параметры соединений VI и VII в пределах ошибки совпадают, здесь даны усредненные значения.

ные средние значения межъядерных расстояний N=O и C—N в пределах ошибок совпадают со средними значениями тех же расстояний в соединениях, исследованных в газовой фазе; угол ONO несколько меньше.

В двух случаях имеются значительные отклонения длин связей C—N от среднего значения. В молекуле O-(фенилцианонитрометил)-бензоилцианоксима [45] найдена необычно длинная связь C—NO₂ (1,617(6) Å, ср. с CX₃NO₂), что привело авторов к выводу об ослаблении связи C—NO₂, подтвержденному данными масс-спектра. В 2-(нитрометил)пиперидине [51], где нитрогруппа связана с атомом углерода типа $=C<$, связь C—NO₂ укорочена до 1,362(8) Å. Это на 0,1 Å меньше, чем в ароматических нитросоединениях. Угол ONO также имеет необычно малое значение 117,7(0,6)° (отклонения в параметрах CNO₂-групп авторами исследования [45] не обсуждаются). Нитрогруппа находится в *цис*-положении по отношению к атому азота кольца.

Остановимся на некоторых конформационных особенностях исследованных соединений. Димерная молекула 2-нитронитрозозетана [44]

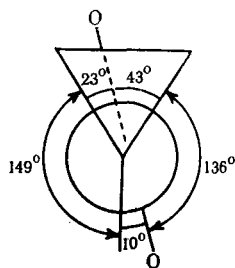


имеет *транс*-конфигурацию с центром симметрии в середине связи N—N. В мономерных фрагментах наблюдается шахматная конформация с проекцией связи C(1)—N(1) приблизительно на биссектрису угла H(4)C(2)N(2). Эта конформация стабилизирована (как считают авторы [44]) внутримолекулярными взаимодействиями между отрицательно заряженным атомом кислорода нитрогруппы O(2) и положительно заряженным атомом азота N(2) и подобными взаимодействиями между N(1) и O(3). Расстояния N(2)...O(2), N(1)...O(3), O(1)...O(3) и N(1)...N(2) больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. Длина связи N—N (1,304(4) Å) согласуется с найденной для других нитрозосоединений, например, *цис*-нитрозометана (1,31 Å) [54], *n*-бромнитрозобензола (1,31 Å) [56] и динитрозосульфата калия (1,30 Å) [56].

В O-(фенилцианонитрометил)-бензоилцианоксиме [45] плоскость NO₂-группы составляет двугранный угол 83° с плоскостью основной цепи атомов C'—O'—N=C и 75° с плоскостью бензольного кольца, присоединенного к атому C'.

Конформации фрагментов C—C(NO₂)₃ в таких соединениях, как N,N'-бис(β,β,β-тринитроэтил)мочевина [46] и N-(2,2,2-тринитропропил)амиды хлор- и бромуксусной кислоты [53], в целом сходны с конформациями тринитрозосоединений, исследованных в газовой фазе. Так, нитрогруппы в молекулах CH₂XC(O)NHC(CH₃)C(NO₂)₃ [53] образуют «пропеллер». Для молекулы OC[NHCH₂C(NO₂)₃]₂ указано такое взаимное расположение нитрогрупп, при котором три расстояния N...O между атомами азота и кислорода соседних нитрогрупп уменьшены до 2,56 Å по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов (2,80 Å). Другие расстояния N...O и O...O равны или больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов.

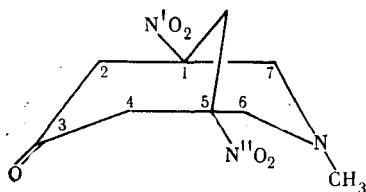
В случае ациклических нитросоединений важно выяснить расположение нитрогруппы относительно цикла. При определении конформации нитроциклопропанового фрагмента в молекуле 1,3-динитро-6-оксиметил-N-окси-3,4-метанонортропана [49] получены результаты, показанные на ньюменовской проекции:



Такая же конформация нитроциклопропанового фрагмента найдена в 6,6-дибром-2,3 : 4,5-диметано-2,4-динитроциклогексаноне [54].

Взаимная ориентация нитрогруппы и пятичленного кольца в молекуле 2-нитро-3,5,5-триметилциклопентанона [50] определяется двугранными углами CCNO , составляющими $\sim 60^\circ$. Соответственно угол между плоскостью кольца и нитрогруппы равен 95° , т. е. нитрогруппа почти перпендикулярна циклопентановому кольцу. Кольцо имеет форму слегка скрученного «полукресла» симметрии C_1 . Нитрогруппа и ближайшая к ней CH_3 -группа находится в *транс*-положении.

В случае 1,5-динитро-3-азабицикло[3,3,1]нонан-7-она [55], для которого исследованы две модификации — А (пространственная группа $P2_1/c$) и В (пространственная группа $Pcsp$), наблюдалась различная ориентация нитрогрупп по отношению к бициклононановому скелету.



Группа $\text{N}'\text{O}_2$ почти заслоняет связь $\text{C}(1) - \text{C}(2)$ в А и В, в то время как другая нитрогруппа перпендикулярна к связи $\text{C}(5) - \text{C}(4)$ в А и заслоняет связь $\text{C}(5) - \text{C}(6)$ в В. Таким образом, молекулы в модификациях А и В являются конформационными изомерами.

В табл. 5 приведены также данные для молекул двух производных 5-нитроциклопентадиена [52]. Длины связей $\text{C} - \text{NO}_2$ в этих молекулах (1,43 Å) несколько меньше, чем в нитробензолах (1,47 Å); остальные параметры CNO_2 -группы ближе к параметрам для ароматических, чем для алифатических нитросоединений. В пятичленном кольце связь $\text{C}(3) - \text{C}(4)$ (1,446 Å) подобна связи $=\text{C} - \text{C} =$ в циклооктатетраене [3],

длины остальных связей одинаковы в пределах ошибок (среднее значение равно 1,396 Å). Енольный атом водорода находится посередине между двумя атомами кислорода и образует короткую симметричную внутримолекулярную связь $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$, расстояние $\text{O} \cdots \text{O}$ равно 2,43—2,45 Å.

Довольно сложная картина наблюдается для анионов алифатических нитросоединений. В работах [56—58] изучалось строение мононитрокарбанионов. Параметры CNO_2 -группы в этих соединениях: $r(\text{N}=\text{O}) = 1,25 - 1,32$ Å, $r(\text{C} - \text{N}) = 1,37 - 1,39$ Å, $\angle \text{ONO} = 117 - 121^\circ$, существенно изменены по сравнению с определенными для нейтральных нитросоединений, что может быть связано с распределением заряда аниона [57].

Дианион нитроацетата $[\text{OOC} - \text{CH} - \text{NO}_2]^{2-}$ имеет плоское строение [56]. Атомы аниона фенилнитроацетонитрила [57]

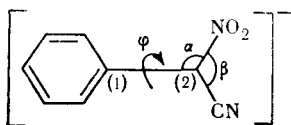


ТАБЛИЦА 6

Структурные параметры некоторых карбанионов типа $[R-\dot{C}(NO_2)_2]$

R	Катион	C—N	N=O	$\angle NCN$	$\angle CNO$	$\angle ONO$	φ	τ	Ссылки
—CN	K ⁺	1,394	1,238	123,7	122,5	122,0	7; —7	~0	[59]
—CN	Rb ⁺	1,377	1,240	125,2	121,5	121,0	2,7; —5,5	~0	[60]
—C(NO ₂) ₂	K ⁺	1,390	1,245	121	121	120	13; 6,3	63	[61]
—C(NO ₂) ₂	Rb ⁺	1,380	1,243	122,5	122,6	120,5	4,1; 6,1	68	[62]
—CONH ₂	Rb ⁺	1,35	1,255	123	123,5	120,5	2; 5	79	[46]
—CH=CHCONH ₂	K ⁺	1,389	1,248	120,0	122,5	119,5	0; 0	0	[61]
—C $\begin{smallmatrix} \text{C}\equiv\text{N} \\ \text{(CH}_3\text{)}_2 \end{smallmatrix}$	K ⁺	1,43	1,27	119	121	119	0; 30	—	[64]
—CH ₂ —C $\begin{smallmatrix} \text{(NO}_2\text{)}_2 \\ \text{(CH}_2\text{)}_2\text{C(O)CH}_3 \end{smallmatrix}$	Rb ⁺	1,37	1,24	120	125	113	0; 4	~90	[44]
—C ₆ H ₅	K ⁺	1,40	1,275	120	124	119	~10; ~10	62	[46]
—C ₆ H ₄ Cl	K ⁺	1,389	1,256	119,8	123,6	120,5	10; —7	71	[65]
—C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃	Rb ⁺	1,38	1,24	122	121	118	0; 0	60	[66]
—NO ₂	N ₂ H ₅ ⁺	1,391	1,231	124,3	120,4		—7; —8	71	[46]
—NO ₂	N ₂ H ₅ ⁺	1,371	1,239	127,2	120,7		5; 3	74	[46]

Примечания. Приведены средние значения для длин связей (Å) и валентных углов (град) в $C(NO_2)_2$ -группе; φ — углы поворота нитрогрупп, τ — угол поворота вокруг связи C—C(N) для плоских $C(NO_2)_2$ -групп. Точность определения длин связей не более 0,02 Å, углов — не более 2°, данные для ряда солей, полученные с меньшей точностью, в таблицу не включены. В соли N-метил- α,α -нитрацетамида ($R = CONH_2$) одна нитрогруппа коллинеарна с амидной группой, другая образует с ней угол 53° [63].

расположены практически в двух плоскостях — цианнитрометильного фрагмента и бензольного ядра. Угол поворота бензольного кольца относительно плоскости $O_2N-C-CN$ составляет 17° . Угол α увеличен до $130(3)^\circ$, а угол β сжат до $111(3)^\circ$. При этом расстояние $O \dots C(1)$ ($2,87 \text{ \AA}$) сокращено по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов. В работе [58] отмечается, что геометрия аниона $[O_2NC(CN)_2]^-$ очень чувствительна к окружению (в данном случае за счет координации с ионами Ag^+).

Наиболее подробно исследована структура солей полинитросоединений, содержащих карбанион типа $[R-C(NO_2)_2]^-$, в том числе тринитрометильный анион $[C(NO_2)_3]^-$ ($R=NO_2$) (табл. 6). Параметры группы $-C(NO_2)_2$ в карбанионе существенно отличаются от параметров для обычных алифатических нитросоединений. Так, длина связи $C-N$ на $\sim 0,1 \text{ \AA}$ меньше обычной, а $\angle NCN$ имеет необычно большую величину ($>120^\circ$). Заметные отличия наблюдаются для $r(N=O)$ и $\angle CNO$. В ряде случаев отмечается неравноценность длин связей $N=O$ (до $0,06 \text{ \AA}$) в одной нитрогруппе.

Как правило, группа $-C(NO_2)_2$ почти плоская, повороты NO_2 -групп от плоскости невелики (до $\sim 10^\circ$). Ближайшее расстояние $O \dots O$ между соседними нитрогруппами составляет $\sim 2,6 \text{ \AA}$. Увеличение «внутренних» углов CNO по сравнению с «наружными» на $\sim 6^\circ$ согласуется с представлениями об отталкивании атомов кислорода двух нитрогрупп. На примере аниона 1,1-динитро-2,2-диметилпропионитрила [64] рассматривалось влияние объемистого заместителя $(CH_3)_2CCN$, неспособного к сопряжению, на отклонение нитрогрупп от копланарности. Одна из нитрогрупп повернута на угол $\varphi = 30^\circ$ вокруг связи $C-N$, что авторы [64] связывают со взаимным отталкиванием атома кислорода этой нитрогруппы и атомов метильной группы.

Нитрогруппы тринитрометильного аниона, как показало исследование солей $X[C(NO_2)_3]$ ($X=N_2H_5$ [46], K [67], Rb [61], Cs [68]), неравноценны, две из них располагаются практически в одной плоскости, а третья — под углом к этой плоскости.

Общий анализ структурных данных для анионов алифатических нитросоединений приводит к выводу, что строение аниона в кристаллическом состоянии обусловлено рядом факторов, среди которых существенную роль играют кристаллическая упаковка, внутримолекулярные стерические взаимодействия, координация и т. д. Следует заметить, что, к сожалению, точность многих работ по исследованию солей нитросоединений невысока.

2. Ароматические нитросоединения

Наиболее многочисленную группу нитросоединений, структура которых известна в настоящее время, составляют ароматические нитросоединения (табл. 7). Замечено, что под влиянием нитрогруппы геометрия бензольного кольца изменяется, а именно, внутренний угол у атома углерода, к которому присоединена нитрогруппа, как правило, превышает 120° . Это объясняют электроноакцепторными свойствами NO_2 -группы, изменяющими гибридизацию атома углерода [107]. Наиболее последовательно влияние различных функциональных групп, в том числе и нитрогруппы, на геометрию бензольного кольца рассмотрено в работах [108, 109] на основе статистического анализа обширного экспериментального материала.

Метод статистической обработки экспериментальных данных был применен и авторами настоящего обзора для анализа таких параметров ароматических нитросоединений, как $r(C \equiv C)$, $\angle CC_{NO_2}C$ в бензольном кольце и параметры CNO_2 -группы, т. е. $r(N=O)$, $r(C-NO_2)$, $\angle ONO$ [110]. При большом количестве структурных данных такой подход позволяет выявить основные закономерности геометрического строения рассматриваемого класса соединений.

В связи с проблемой взаимного влияния атомов и групп атомов в молекулах особый интерес представляли нитросоединения, содержащие в

Таблица 7

Средневзвешенные геометрические параметры ароматических нитросоединений

n	$r(C\equiv C), \text{ \AA}$	$r(C-NO_2), \text{ \AA}$	$r(C-X), \text{ \AA}$	$r(N=O), \text{ \AA}$	$\angle CCNO_2, ^\circ$	$\angle CCXC, ^\circ$	$\angle ONO, ^\circ$
I группа — ароматические нитросоединения							
1	1,384 (1)	1,467 (2)	—	1,217 (1)	122,5 (0,1)	—	123,1 (0,1)
2	1,383 (2)	1,473 (1)	—	1,221 (1)	123,1 (0,1)	—	124,7 (0,2)
3	1,385 (2)	1,474 (1)	—	1,218 (1)	123,3 (0,1)	—	124,8 (0,1)
Средн.	1,384 (1)	1,473 (1)	—	1,218 (1)	123,2 (0,1)	—	124,5 (0,1)
II группа — нитроароматические амины							
1	1,393 (3)	1,462 (6)	1,371 (7)	1,224 (3)	122,7 (0,5)	118,5(0,5)	122,7 (0,4)
2	1,395 (7)	1,451 (8)	1,346 (16)	1,225 (4)	122,7 (0,9)	113,6(1,0)	122,8 (0,3)
3	1,402 (4)	1,470 (4)	1,322 (7)	1,231 (3)	123,0 (0,4)	116,5(0,3)	120,9 (0,9)
Средн.	1,399 (2)	1,464 (4)	—	1,228 (2)	122,8 (0,3)	116,8(0,6)	121,9 (0,4)
III группа — хлорнитробензолы							
1	1,388 (4)	1,452 (2)	1,744 (7)	1,219 (4)	122,0 (0,3)	121,4 (0,5)	122,6 (1,1)
2	1,385 (7)	1,466 (6)	1,721 (7)	1,215 (8)	122,9 (0,2)	122,0 (0,4)	123,7 (0,3)
3	1,376 (3)	1,471 (2)	1,708 (3)	1,400 (4)	121,9 (0,3)	117,0 (0,2)	120,3 (0,3)
Средн.	1,380 (2)	1,468 (2)	—	1,212 (4)	122,3 (0,2)	120,3 (0,8)	124,1 (0,3)

качестве заместителей аминогруппу или атом хлора, данные для которых более многочисленны по сравнению с другими замещенными нитросоединениями. Соответственно статистический анализ проведен для трех групп соединений: I группа — соединения, которые не содержат заместителей NH_2 -группу или атом Cl, II группа — нитросоединения с одной или несколькими аминогруппами, III группа — нитросоединения с одним или несколькими атомами хлора. Результаты статистической обработки, представленные в табл. 7, показывают следующее.

В соединениях I группы средняя длина связи $C\equiv C$ составляет 1,384 Å и не зависит от числа нитрогрупп (n). Близкое значение $r(C\equiv C) = 1,380 \text{ Å}$ наблюдается для соединений III группы. Данные рентгеноструктурного анализа не позволяют сделать уверенного вывода об изменении связи $C\equiv C$ в бензольном кольце под влиянием нитрогрупп, так как значения $r(C\equiv C)$ в кристаллическом бензоле имеют большой разброс: 1,378(3) Å без учета тепловых поправок и 1,392(10) Å с их учетом [56]. Сопоставление с нейтронографическими данными ($r(C\equiv C) = 1,393(7) \text{ Å}$) [54] свидетельствует о небольшом укорочении связи $C\equiv C$ под влиянием нитрогрупп. Более отчетливо такой вывод следует из приведенных выше электронографических данных для $C_6H_3(NO_2)_3$ в газовой фазе.

В работе [111] отмечается, что средняя длина связей $C\equiv C$, смежных с NO_2 -группой, меньше, а смежных с NH_2 -группой — больше, чем в бензоле. Однако среднее значение длин связей $C\equiv C$ в нитроароматических аминах (II группа) такое же, как в бензоле в газовой фазе (1,399 Å).

На примере соединений всех трех групп подтверждена отмеченная выше закономерность — увеличение внутреннего угла в бензольном кольце при нитрогруппе. Углы в бензольном кольце при аминогруппе меньше 120° , а при атоме хлора — в пределах ошибок такие же, как в бензоле.

При сопоставлении таких геометрических параметров, как $r(N=O)$, $r(C-NO_2)$, $\angle ONO$, можно заметить, что $r(C-NO_2)$ для соединений I группы больше, чем II и III; $r(N=O)$ и $\angle ONO$ близки в I и III группах и отличаются от соответствующих параметров II группы, причем в нитроароматических аминах имеет место тенденция к увеличению длины связи $N=O$ и уменьшению угла ONO . Имеется ряд работ, авторы которых пытаются проанализировать связь между геометрическими параметрами $CNOI_2$ -группы в ароматических нитросоединениях [113—115].

Из табл. 7 следует, что с увеличением числа нитрогрупп в нитроароматических аминах и хлорнитробензолах уменьшаются длины связей $C-NH_2$ и $C-Cl$.

Геометрические параметры простейших производных нитробензола, ди- и тринитробензола в кристалле

Соединение	$r(\text{N}=\text{O})$, Å	$r(\text{C}-\text{N})$, Å	$\angle \text{ONO}$, град	$\angle \text{CCNO}_2$, град	φ , °	Ссылки
Соединения с одной нитрогруппой						
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	1,208 (14)	1,486 (20)	124	125	0	[56]
$p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3^a$	1,243 (7)	1,482 (7)	122,8 (0,5)	122,7 (0,5)	3	[69]
$o\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}^b$	1,223 (15)	1,455 (15)	125,5 (1,1)	119,8 (1,1)	57	[46]
$o\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}^c$	1,219 (7)	1,456 (7)	123,6 (0,5)	120,7 (0,5)	2	[71]
$m\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}^d$	1,217 (3)	1,477 (3)	123,4 (0,2)	123,6 (0,2)	0	[74]
$p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}(\alpha)$	1,234 (6)	1,442 (6)	122,0 (0,4)	122,3 (0,4)	1,5	[54]
$(\beta)^d$	1,242 (3)	1,450 (3)	122,8	120	8	[54]
$p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3^e$	1,215 (17)	1,459 (18)	123,2	121,5	3	[75]
$o\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CHO}$	1,230 (10)	1,468 (8)	125,0 (0,6)	123,0 (0,6)	27	[54]
$\text{син-}p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CHNOH}^{\text{ж}}$	1,214 (8)	1,432 (9)	121,7 (0,6)	120,5 (0,7)	5	[78]
$p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	1,220 (4)	1,466 (4)	123,3 (0,3)	121,7 (0,3)	4	[81]
$o\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	1,219 (8)	1,466 (9)	123,6 (0,6)	124,3 (0,6)	55	[67]
$m\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (стабильная форма)	1,236 (8)	1,479 (8)	123,7 (0,5)	123,7 (0,6)	22(A) ² , 5(B)	[82]
То же, нестабильная форма) ^и	1,211 (8)	1,467 (8)	122,9 (0,5)	122,6 (0,5)	3(A) ² ; 1(B)	[83]
$p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}^*$	1,222 (2)	1,476 (2)	124,2 (0,1)	123,3 (0,1)	14	[84]
$p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OC}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3^d$	1,223 (7)	1,468 (7)	123,6 (0,5)	122,8 (0,5)	0	[85]
$o\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$	1,225 (8)	1,465 (8)	124,1	122,1	47	[90]
$p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$	1,223 (3)	1,468 (3)	123,1 (0,2)	122,6 (0,2)	8	[91]
$p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CN}$	1,213 (10)	1,483 (10)	123,8 (1,0)	122,7 (1,0)	10	[92]
$p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNN}^*$	1,240 (15)	1,449 (19)	121,3 (1,2)	123,0 (1,3)	4	[54]
Соединения с двумя нитрогруппами						
$m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2^*$	1,248 (6)	1,493 (6)	125,8 (0,6)	123,6 (0,6)	13	[68]
$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$	1,20 (1)	1,49	127	123	12	[54]
$2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}^o$	1,224(5)	1,448 (5)	123,7 (0,4)	122,2 (0,4)	3; 5 ^а	[93]
$2,6\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$	1,241 (9)	1,465 (9)	122,9 (0,6)	122,1 (0,6)	3; 13	[96]
$3,5\text{-(NO}_2)_2\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COOH}$	1,225 (8)	1,481 (9)	124,7 (0,6)	124,8 (0,5)	48; 39	[44]
$3,5\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3^p$	1,221	1,401	123,8	123,0	—	[97]
$2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	1,208 (4)	1,480 (4)	124,5 (0,3)	122,5 (0,3)	35; 10	[102]

Соединения с тремя и более нитрогруппами

<i>сим</i> -C ₆ H ₃ (NO ₂) ₃	1,207 (10)	1,477 (10)	125,1 (0,7)	123,4 (0,7)	3;28;8(A);10;10;5(B)	[103]
2,4,6-(NO ₂) ₃ C ₆ H(CH ₃) ₂	1,218 (4)	1,477 (4)	125,1 (0,3)	124,8 (0,3)	75; 36	[104]
2,4,6-(NO ₂) ₃ C ₆ H ₂ Cl ^c	1,214 (6)	1,472 (6)	124,1	122,4	81; 13; 33	[105]
2,4,6-(NO ₂) ₃ C ₆ H ₂ OC ₂ H ₅	1,214 (10)	1,469 (8)	124,0 (0,6)	122,7 (0,6)	61; 3	[61]
(NO ₂) ₃ C ₆ H ₂ N=NC ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ ^T	(I) 1,221 (5)	1,480 (5)	125	123	50; 15; 39	[106]
	(II) 1,211 (5)	1,482 (5)	126	123	29;1;86;37;22;53	
C ₆ (NO ₂) ₆	1,23	1,45	125	120	53	[68]

^a Имеются также структурные данные по нитромезитилу [56] и пентаметилнитробензолу [70].

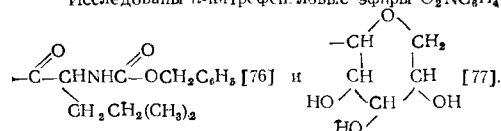
^b Исследован метиловый эфир *о*-нитробензолсульфоновой кислоты O₂NC₆H₄SOCH₃ [54].

^c Структура 2-нитро-4-хлорфенола изучена в работах [72, 73].

^e Моноклинная модификация, содержащая две независимые молекулы A и B в элементарной ячейке. Их параметры не различаются в пределах ошибок, здесь приведены усредненные значения.

^d Здесь α — стабильная, β — метастабильная модификация.

^e Исследованы *п*-нитрофеноловые эфиры O₂NC₆H₄OR, где R:



^{жс} Исследованы также структуры O₂NC₆H₄CClNOH [79] и *п*-O₂NC₆H₄CNOH(CH₃) [80].

^з В элементарной ячейке содержатся две независимые молекулы A и B, для их длин связей и валентных углов приведены усредненные значения.

^и Структурные данные для 2-хлор-5-нитробензойной кислоты см. в справочнике [54].

^к Структуры *о*- и *п*-нитропероксибензойных кислот O₂NC₆H₄C(O)OOH даны в справочниках [46, 54].

^л Имеются данные по структурам других эфиров нитробензойных кислот вида O₂NC₆H₄C(O)OR с более сложными радикалами R [68,86—89].

^м Данные по *о*-, *м*- и *п*-нитроанилинам и их производным см. в табл. 9.

^н О структурах 1-хлор (бром)-2,4-нитробензола см. в справочнике [54].

^o Хлор- и бромпроизводные изучены в работах [94, 95].

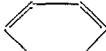
^п Здесь и далее приведены углы поворота разных нитрогрупп, в *м*- и *п*-C₆H₄(NO₂)₂ они совпадают.

^р Исследованы структуры нескольких сложных эфиров 3,5-динитробензойной кислоты — производных бициклооктана [46], кальциферола [98,99], токсистероля [100,101].

^с Структура 1,3-дихлор-2,4,6-тринитробензола приведена в справочнике [67].

^т I — центросимметричная, II — нецентросимметричная формы.

Анализ конформаций ароматических нитросоединений в кристалле приводит к выводу, что группы CNO_2 в большинстве соединений плоские или несущественно отклоняются от плоскости. Средний валентный угол CNO в CNO_2 -группе равен 118° , хотя во многих случаях два угла у одного атома азота имеют различные значения, по-видимому, из-за эффектов кристаллического поля.

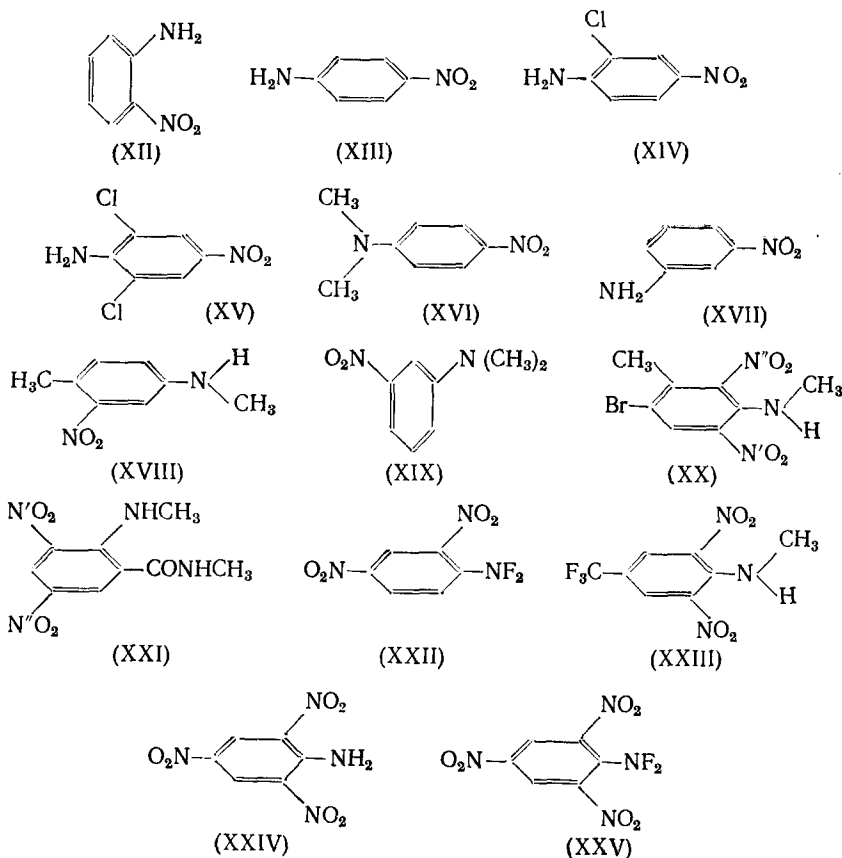
Ароматические нитросоединения, в которых по соседству с нитрогруппой нет объемистых заместителей, имеют плоскую или близкую к плоской конформацию фрагмента — NO_2 . Такая конформация ха-

рактерна для *мета*- и *пара*-замещенных нитробензола [111—116] (см. табл. 8). При наличии объемистых *орто*-заместителей по соседству с нитрогруппой наблюдается поворот NO_2 -группы вокруг связей C—N ⁵. Авторы работы [116] рассчитали средние углы поворота NO_2 -групп в отсутствие, а также при наличии одного и двух *орто*-заместителей и получили соответственно значения 6, 40 и 63° .

В литературе давно обсуждается вопрос о зависимости длины связи C—NO_2 от угла поворота нитрогрупп [117, 118]. Из анализа большого числа экспериментальных данных такая зависимость не следует [111]. Правда, самые короткие связи C—NO_2 относятся к группам CNO_2 , имеющим малые углы поворота, но обратное заключение не является справедливым.

С точки зрения проблемы взаимного влияния атомов и групп атомов в молекулах и с учетом конформационных особенностей следует отдельно рассмотреть строение нитроароматических аминов, *о*-нитрофенолов, полиядерных нитросоединений, а также π -комплексов тринитробензола и его замещенных.

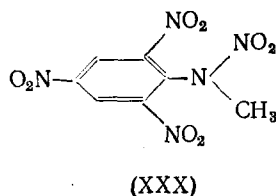
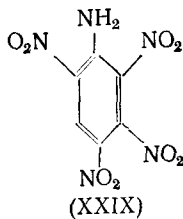
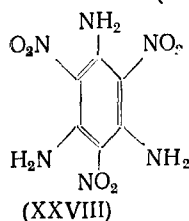
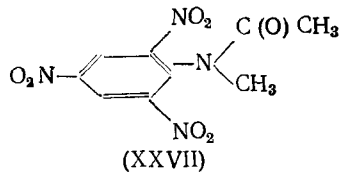
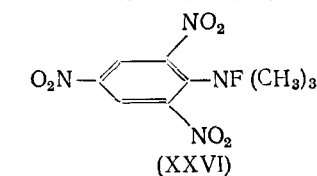
Структурные особенности нитроароматических аминов связаны с взаимным влиянием нитро- и аминогрупп (табл. 9):



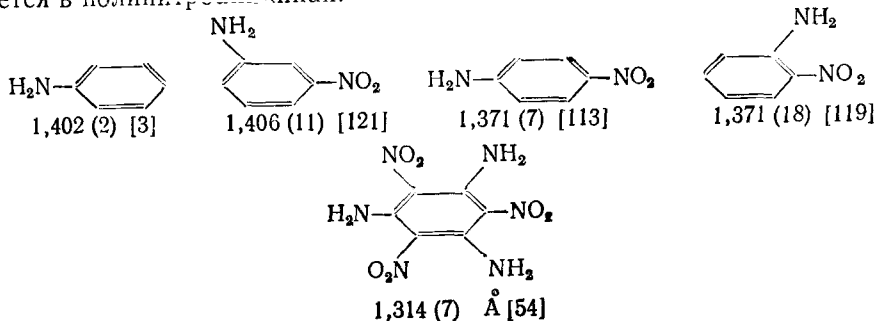
⁵ Исключение составляют первичные амины и фенолы, в которых имеется водородная связь (см. далее).

Длины связей углерод — азот (Å) в молекулах ряда нитропроизводных ароматических аминов

Соединение	C _ф — N _{нитро}	C _ф — N _{амин}	Ссылки	Соединение	C _ф — N _{нитро}	C _ф — N _{амин}	Ссылки
(XII)	1,490 (20)	1,371 (18)	[119]	(XXIII)	1,443 (7)	1,331 (7)	[126] ^а
(XIII)	1,460 (7)	1,371 (7)	[113]	(XXIV)	1,471 (5)	1,340 (5)	[129]
(XIV)	1,471 (13)	1,386 (12)	[54]	(XXV)	1,487 (4)	1,461 (4)	[130]
(XV)	1,466 (5)	1,358 (5)	[120]	(XXVI)	1,481 (3)	1,414 (3)	[131]
(XVI)	1,405 (16)	1,358 (16)	[54] ^а	(XXVII)	1,487 (3)	1,417 (2)	[132]
(XVII)	1,440 (16)	1,406 (11)	[121]	(XXVIII)	1,419 (3)	1,314 (7)	[54] ^б
(XVIII)	1,474 (6)	1,377 (6)	[122] ^б	(XXIX)	1,465 (6)	1,312 (6)	[68] ^в
(XIX)	1,492 (1)	1,404 (9)	[123]	(XXX)	1,490 (5)	1,497 (4)	[67] ^ж
(XX)	CN': 1,429 (8) CN'': 1,481 (8)	1,320 (8)	[67]				
(XXI)	CN': 1,456 (5) CN'': 1,432 (5)	1,343 (3)	[124]				
(XXII)	1,475 (2) ^а	1,464 (2)	[125]				

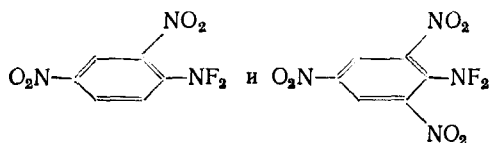
^а Структурные данные для 2,6-дихлор-N,N-диметил-4-нитроанилина см. в [54].^б В этой же работе изучена структура *п*-бром-*м*-нитро-N-метиланилина.^в Здесь и далее приведены средние значения $r(\text{C} - \text{NO}_2)$.^г Исследованы также структуры $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [127] и $\text{F}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-\text{NHC}(\text{CH}_3)_2$ [128].^д Имеются данные невысокой точности ($\sigma_r = 0,02 \text{ Å}$, $\sigma_\angle = 2^\circ$) для 1,3-дихлорно-2,4,6-тринитробензола [67].^е В группе $\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$ значения $r(\text{N} - \text{NO}_2) = 1,348(4) \text{ Å}$, $r(\text{N} - \text{CH}_3) = 1,466(9) \text{ Å}$, $\angle \text{NNCH}_3 = 118,8(0,3)$, угол поворота этой группы вокруг связи C_ф — N составляет 65° .^ж Имеются также данные для (β,β,β-трифторэтил)-2,4,6-тетранитроанилина [44].

Анализируя данные для первичных ароматических аминов, авторы работы [129] пришли к выводу, что ароматические амины, не содержащие нитрогруппы, имеют самые большие длины связей C—NH₂, амины с *пара*-нитрогруппами — средние, а с *орто*-нитрогруппами — самые короткие. Недавнее рентгеноструктурное исследование γ-модификации о-нитроанилина [119] показало, что длина связи C—NH₂ в нем такая же, как в *п*-нитроанилине. Значительное укорочение связей C—N_{амин} наблюдается в полинитроанилинах:



укорочение связи $C-N_{амин}$ является следствием влияния нитрогрупп, находящихся в *о*- или *п*-положении к аминогруппе.

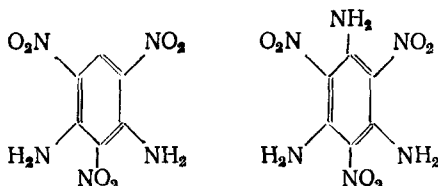
Замещение атомов водорода в группе NH_2 на более электроотрицательные атомы фтора приводит к значительному удлинению связи $C-N_{амин}$ до 1,46 Å, как показало исследование



Параметры CNO_2 -группы т. е. $r(C-N)$, $r(N=O)$ и $\angle ONO$, меняются в меньшей степени, чем $r(C-N_{амин})$. Это приводит к выводу, что эффект взаимодействия групп NH_2 и NO_2 в наибольшей степени проявляется в изменении длины связи $C-N_{амин}$ и мал для CNO_2 -группы.

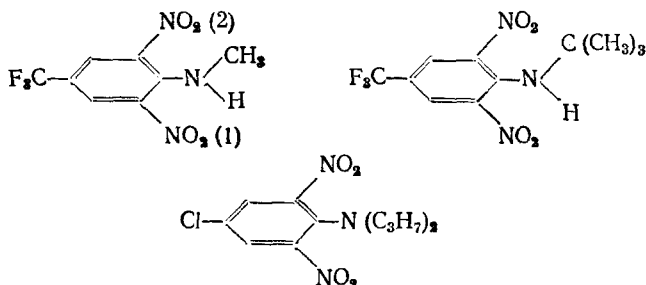
В нитроароматических аминах особенно заметны деформации бензольного кольца, вызванные заместителями [108]. Валентный угол $CC_{NO_2}C$, как правило, увеличен, а $\angle CC_{NH_2}C$ уменьшен в среднем на 2—3° по сравнению с бензолом; в полинитроаминках отклонения в углах $CC_{NH_2}C$ от 120° достигают 5°. В *п*-нитроанилине отмечается неравноценность связей $C-C$ в бензольном кольце, приводящая к хиноидной структуре $-\text{C}_6\text{H}_4-$, угол $CC_{NO_2}C$ равен 121,4(0,4)°, угол $CC_{NH_2}C$ — 118,9(0,4)°.

Для *м*- и *п*-нитроанилина и их производных характерна плоская конфигурация связей аминного азота. При отсутствии других заместителей молекулы *м*- и *п*-нитроанилинов в целом являются плоскими. Плоская структура наблюдается также для молекулы *о*-нитроанилина и полинитроаминов, содержащих по соседству нитро- и незамещенные аминогруппы, например:



Это связано с образованием водородных связей типа $NH_2 \cdots O_2N$.

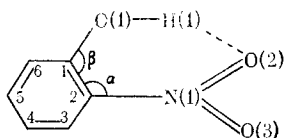
Замещение атомов водорода в аминогруппе на более объемистые заместители нарушает плоскостность молекул, как показано в серии работ [126—128] по исследованию *N*-алифатических производных 2,6-динитроанилина



В кристалле $CF_3C_6H_2(NO_2)_2NHCH_3$ содержится два вида молекул, конформации которых идентичны: нитрогруппа в положении 1 почти копланарна с кольцом, нитрогруппа (2), ближайшая к метильной группе, повернута на $\sim 50^\circ$. Подобная конформация наблюдалась в $CF_3C_6H_2(NO_2)_2NH(C_2H_5)_2$. В молекуле $ClC_6H_2(NO_2)_2N(C_2H_5)_2$ обе нитрогруппы повернуты из плоскости кольца на $\sim 52^\circ$, а их плоскости образуют между собой угол 83° .

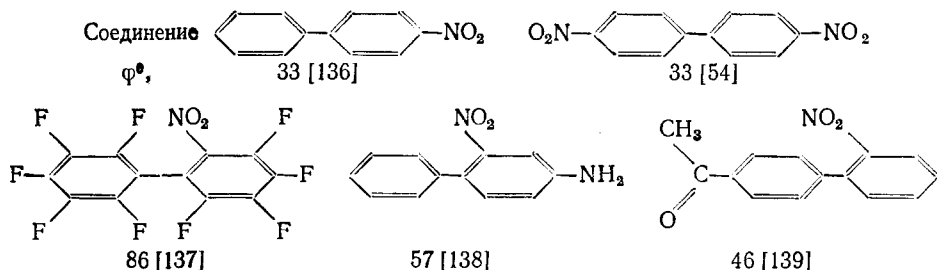
Плоская конфигурация связей атома азота меняется на существенно пирамидальную при замещении атома водорода NH_2 -группы на фтор, т. е. в соединениях $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NF}_2$ и $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NF}_2$. В молекулах этих соединений нитрогруппы значительно повернуты относительно плоскости бензольного кольца.

Особенностью строения *o*-нитрофенолов (см. табл. 8) является образование внутримолекулярной водородной связи между OH - и NO_2 -группами. Геометрия этих групп связей характеризуется [133]:



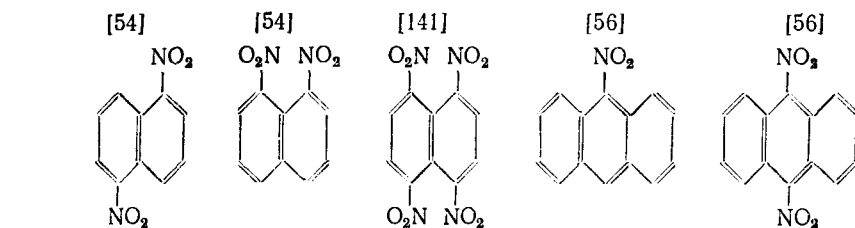
1) короткими контактами $\text{O}(1) \dots \text{O}(2)$ ($2,55\text{--}2,60 \text{ \AA}$) и $\text{H} \dots \text{O}(2)$; 2) малыми ($< 14^\circ$) торсионными углами τ поворота вокруг связей $\text{O}(1)\text{--C}(1)$, $\text{C}\text{--N}$; 3) значительными величинами углов NCC (α) и CCO (β). Как правило, наблюдается также неравноценность связей $\text{N}=\text{O}$ нитрогруппы соседней с OH -группой: связь $\text{N}(1)=\text{O}(3)$ короче, чем $\text{N}(1)=\text{O}(2)$, участвующая в образовании водородной связи. Подробный анализ длин связей в *o*-нитрофенолах и нитрофенолятах содержится в работе [134].

Полиядерные ароматические нитросоединения — производные дифенила и конденсированных ароматических углеводородов, имеют ряд конформационных особенностей. Согласно многочисленным структурным данным, самое существенное конформационное искажение молекулы дифенила и его производных состоит в повороте (на угол φ) одного фенильного кольца относительно другого вокруг центральной связи $\text{C}_{\text{бенз}}\text{--C}_{\text{бенз}}$ [135]. Из исследованных нитропроизводных дифенила в кристалле:



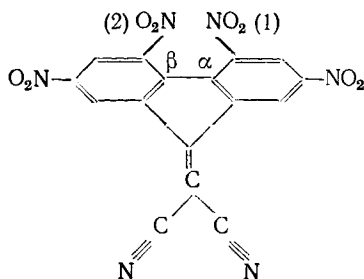
наибольший угол поворота колец $\varphi_{\text{C--C}}$ наблюдается в 2-нитро-4'-фтордифениле [137]⁶. В этом же соединении велик и угол поворота нитрогруппы (56°). В соединениях с *n*-нитрогруппами отмечается почти копланарное расположение нитрогрупп и бензольного кольца, т. е. конформация та же, что и для *n*-производных бензола. Например, в 4-нитродифениле угол поворота NO_2 -группы равен 2° , в 4,4'-динитродифениле 0 и 11° . Длина центральной связи $\text{C}_{\text{бенз}}\text{--C}_{\text{бенз}}$ в нитропроизводных дифенила такая же, как в дифениле ($1,49 \text{ \AA}$).

Пространственные затруднения в молекулах нитросоединений с конденсированными бензольными ядрами:



⁶ В недавно исследованной в газовой фазе 6,6'-динитродифенил-2,2'-дикарбоновой кислоте [140] угол поворота колец составляет 71° , угол поворота *o*-нитрогрупп — 30° .

приводят к большим углам поворота нитрогрупп относительно плоскости ядра и деформациям внешних валентных углов [135]. Например, в 1,5-динитронафталине нитрогруппы повернуты на 49° , в 9,10-динитроантрацене на 64° и т. п. В 1,8-динитронафталине пространственные затруднения вызывают поворот нитрогрупп на 43° от плоскости ядра, выход атомов азота из этой плоскости на $0,4 \text{ \AA}$ и деформацию валентных углов NCC на $\sim 3^\circ$. Близость расположения нитрогрупп (1) и (2) в молекуле 9-дицианметилена-2,4,5,7-тетранитрофлюорена [142] приводит к повороту этих групп на 35° и к увеличению углов α и β до 123 и 134° соответственно

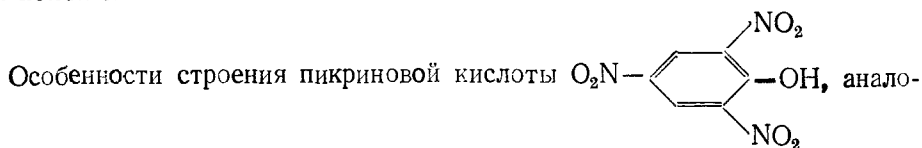


Таким образом, при анализе строения молекул полиядерных нитросоединений необходимо учитывать пространственные факторы, которые часто играют определяющую роль в геометрии этого класса соединений.

Незамещенные и замещенные полинитросоединения образуют ряд комплексов с ароматическими углеводородами, хингидроном, иодароматическими углеводородами [143]. Кристаллохимии молекулярных донорно-акцепторных π -комплексов, в том числе комплексов *сим*-тринитробензола, посвящен обзор [144]. Согласно рентгеноструктурным данным, при комплексообразовании не происходит, или почти не происходит, нарушения геометрии молекул донора и акцептора. Во всех π -комплексах *сим*-тринитробензола его бензольное кольцо плоское в пределах ошибок эксперимента, но в некоторых комплексах, как, например, в комплексе с ацетилдиленом [68], имеются небольшие отклонения двух атомов углерода от средней плоскости бензольного кольца. Атомы азота также находятся практически в плоскости кольца. Нитрогруппы, как правило, повернуты на небольшие углы (в среднем на 4° , максимально на 18°), причем эти углы определяются стерическими эффектами, требованиями упаковки, взаимодействием донора и акцептора и т. п.

Основные геометрические параметры *сим*-тринитробензола в комплексах, такие как $r(\text{C}-\text{N})$, $r(\text{C}\cdots\text{C})$, $\angle \text{ONO}$, $\angle \text{CCC}$ (по наиболее точным экспериментальным данным) [54], не меняются в зависимости от донора. Существенный разброс в значениях $r(\text{N}=\text{O})$ может быть связан со значительными тепловыми колебаниями нитрогруппы.

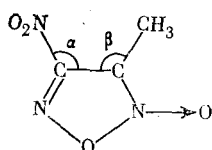
В случае комплексов замещенных тринитробензола к указанным выше факторам, влияющим на величину поворота нитрогруппы относительно плоскости бензольного кольца, добавляется влияние заместителя, причем, как правило, для нитрогрупп, находящихся в *о*-положении к заместителю, угол поворота значительно больше, чем для нитрогрупп в *п*-положении.



гичные наблюдаемым для *о*-нитрофенолов и обусловленные образованием внутримолекулярной водородной связи, сохраняются в ее π -комплексах. Донорами в этих комплексах являются антрацен [145], пиридин [146], 1-бром-2-аминонафталин [61].

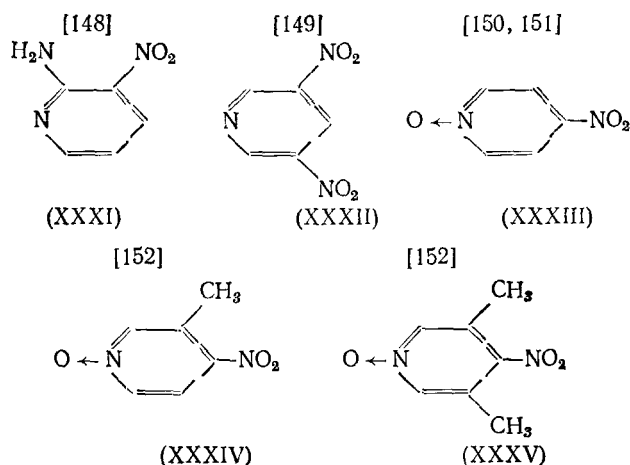
3. Гетероциклические и элементоорганические нитросоединения

Исследованные гетероциклические нитросоединения довольно разнообразны. В 3-метил-4-нитрофуроксане [147] нитрогруппа непосредственно связана с пятичленным кольцом:



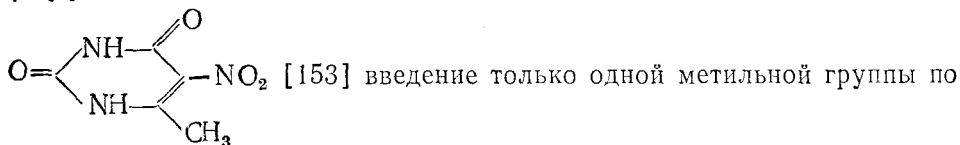
Близкое расположение NO_2 - и CH_3 -групп приводит к конформационным искажениям: $\angle \alpha = 125,7^\circ$, $\angle \beta = 135,3^\circ$, $\angle \varphi_{\text{NO}_2} = 17^\circ$. Гетероциклическое кольцо плоское, с искаженными валентными углами. Параметры CNO_2 -группы такие же, как в ароматических нитросоединениях.

Наиболее подробно исследованы структуры производных нитропиридина:

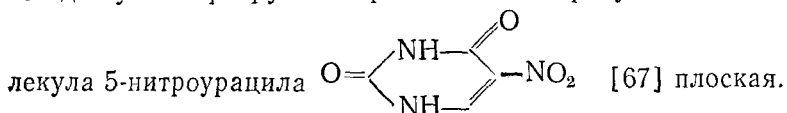


В молекуле 2-амино-3-нитропиридина (XXXI), где нитрогруппа находится по соседству с аминогруппой, можно отметить уменьшение $r(\text{C}-\text{NH}_2)$ до 1,336 Å, подобное найденному для нитроароматических аминов, и небольшое сокращение длины связи $\text{C}-\text{NO}_2$ до 1,440 Å. Связь $\text{C}_{\text{NH}_2}-\text{C}_{\text{NO}_2}$ в пиридиновом кольце (1,412 Å) несколько удлинена по сравнению с другими связями кольца (1,33—1,39 Å); аминогруппа плоская. В молекуле имеется внутримолекулярная водородная связь $\text{NH} \dots \text{ON}$, а в кристалле молекулы связаны межмолекулярными водородными связями $\text{NH} \dots \text{N}_{\text{кольцо}}$.

Молекулы 3,5-динитропиридина (XXXII) и *n*-нитропиридин-*N*-оксида (XXXIII) плоские. В отличие от (XXXIII) молекулы производных *n*-нитропиридин-*N*-оксида (XXXIV) и (XXXV) неплоские. В (XXXIV) поворот нитрогруппы, соседней с CH_3 -группой, невелик ($\sim 17^\circ$). В (XXXV) две метильные группы находятся в *орто*-положении к NO_2 -группе, а угол φ_{NO_2} увеличен до $\sim 50^\circ$. Интересно, что в 5-нитро-6-метилурациле

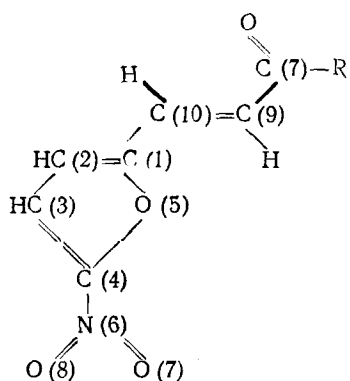


соседству с нитрогруппой приводит к повороту последней на $\sim 40^\circ$. Молекула 5-нитурацила

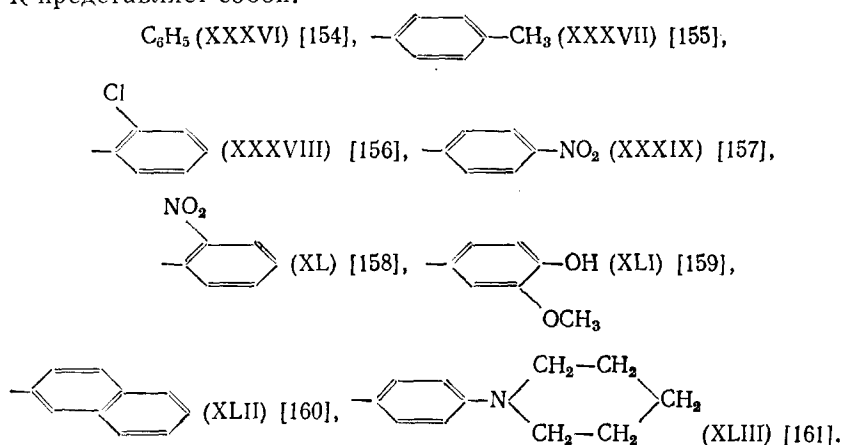


Таким образом, в рассмотренных гетероциклических нитросоединениях влияние гетероцикла практически не сказывается на параметрах CNO₂-группы: они такие же, как для ароматических нитросоединений.

В серии работ [154—161] исследована структура нитрофуранилпропенов общей формулы:



где R представляет собой:

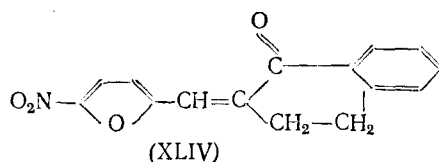


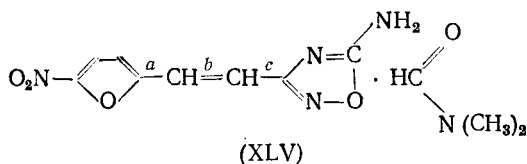
В CNO₂-группе, связанной с фурановым кольцом, связь C—NO₂ (1,42 Å) короче, чем в ароматических нитросоединениях, в среднем на 0,05 Å. Отмечается небольшая неравноценность углов CNO, выходящая, однако, за пределы ошибок эксперимента, причем $\angle \text{C}(4)\text{N}(6)\text{O}(7)$ больше $\angle \text{C}(4)\text{N}(6)\text{O}(8)$ на 2—3°. Внешние углы нитрогруппы с фурановым кольцом $\text{C}(3)\text{C}(4)\text{N}(6)$ и $\text{O}(5)\text{C}(4)\text{N}(6)$ равны соответственно 130 и 117°. В целом параметры фуранового кольца в рассматриваемых соединениях немного отличаются от найденных для молекулы фурана в газовой фазе [3], а симметрия кольца C_2 нарушена.

Фрагмент имеет в большинстве соединений

цисоидную конфигурацию. Молекулы (XXXVI), (XXXVII), (XXXIX), (XLII) плоские. Неплоскостность молекул (XXXVIII), (XL), (XLI) и (XLIII) возникает только в заместителе R.

В рассмотренную серию работ входит также исследование молекулы (XLIV) [162]

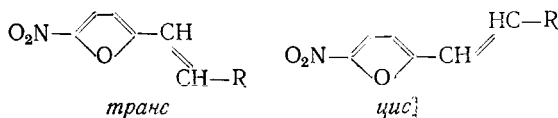




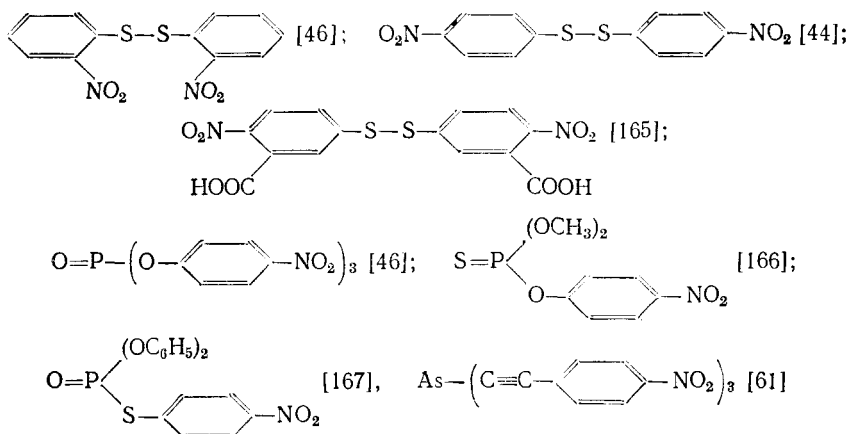
Параметры нитрофуранового фрагмента в (XLIV) и (XLV) аналогичны обсужденным выше. В плоской молекуле транс-5-амино-3-[2-(4-нитро-2-фурил)винил]-1,2,4-оксадиазола в комплексе (XLV) связи *a*, *b*, *c* имеют транс-конфигурацию.

Строение производных 2-винил-5-нитрофурана $O_2N-C_4H_3O-CH=CHR$,

где $R=SO_2C_6H_4Cl$, $SO_2C_6H_4CH_3$, $N(CH_3)_2$, изучено в работе [164]. Отмечено, что конформация этих соединений зависит от природы заместителя *R*: транс-строение предпочтительно для соединений, имеющих электроноакцепторные заместители, цис-строение — для соединений с электронодонорными заместителями.



Структурные данные для элементоорганических нитросоединений ограничены. Исследованы следующие нитросоединения производных серы, фосфора и мышьяка:



В нитроароматической части не наблюдается никаких существенных отклонений от общих закономерностей строения ароматических нитросоединений.

4. Анионы ароматических нитросоединений

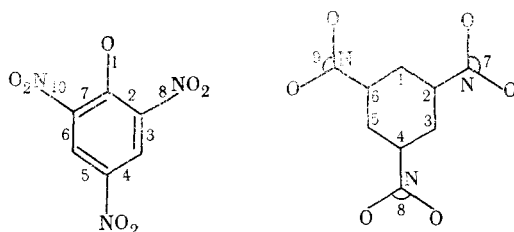
В нитроароматических анионах наблюдаются изменения геометрических параметров нитроароматического фрагмента по сравнению с нейтральными молекулами. Так, в ряде анионов имеет место увеличение длин связей $N=O$ и уменьшение углов ONO до значений $<120^\circ$. Укорочение связи $C-NO_2$ на $0,05-0,07 \text{ \AA}$ отмечается в пикратах, фенолятах, солях Мейзенгеймера и в некоторых других анионах. Авторы работы [168] считают, что уменьшение длины этой связи зависит от более сильного взаимодействия между NO_2 -группой и кольцом. Углы $CC_{NO_2}C$ в ароматическом кольце анионов 4-окси-5,7-динитрофуразана [168] и соответствующей соли Мейзенгеймера при одной из нитрогрупп не увеличены, как обычно, а уменьшены до $118,5^\circ$, что, вероятно, связано с влия-

нием фуразанового кольца [169]. В этих соединениях обе нитрогруппы практически копланарны с кольцом, несмотря на присутствие *орто*-заместителя.

В работе [134] проводится анализ данных по длинам связей и валентным углам в нитрофенолятах и пикратах, он показывает существенное изменение геометрии бензольного кольца в анионе: связи $C\cdots C$ типа 2 и 7 удлинены до 1,45 Å, а угол CCC между этими связями уменьшен до 112° , изменены также $r(C-O)$ и $r(C-NO_2)$ (табл. 10).

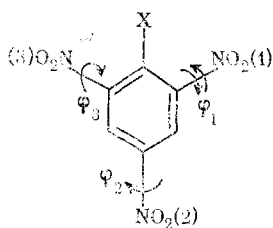
Таблица 10

Средневзвешенные значения параметров в нитрофенолятах и пикратах (усреднение по 12 молекулам)



Тип связи	r , Å	Тип угла	\angle , град	Тип связи	r , Å	Тип угла	\angle , град
1	1,248	1	111,8	6	1,370	6	124,1
2	1,451	2	123,8	7	1,444	7	121,6
3	1,373	3	119,6	8	1,452	8	122,6
4	1,380	4	121,2	9	1,445	9	120,7
5	1,384	5	119,3	10	1,443		

Интересная конформационная особенность замечена при сравнении углов поворота нитрогрупп в пикрилгалогенидах и их комплексах и пикратах [170]. Оказалось, что в некоторых из указанных соединений, в частности, в пикратах калия и аммония, нитрогруппы в положениях 1 и 3 вращаются в одном направлении, молекулы имеют симметрию C_2 при $\varphi_1 = \varphi_3$. В других соединениях, например, в комплексах бромистого пикрила с флюорантеном и пиреном нитрогруппы (1) и (3) вращаются в противоположных направлениях, и симметрия молекул C_s .



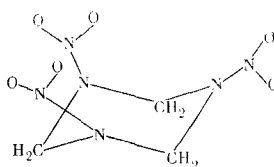
Сравнивая анионы алифатических и ароматических нитросоединений, можно отметить, что геометрия анионов алифатических нитросоединений в целом больше изменена по сравнению с нейтральными молекулами.

5. N-Нитро- и O-нитросоединения

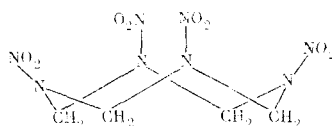
В кристаллической фазе исследован ряд N-нитро- и O-нитросоединений, среди которых главное место занимают циклические нитрамыны (табл. 11).

Длины связей (Å) и валентные углы (град) нитроаминных групп в молекулах циклических нитраминов *

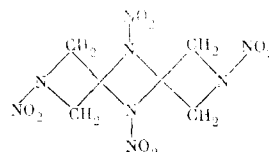
Молекула	$r(\text{N}=\text{O})$	$r(\text{N}-\text{N})$	$r(\text{N}-\text{C})$	$\angle \text{ONO}$	$\angle \text{CNC}$
Гексоген (XLVI) [171]	1,201 (5); 1,205 (5) 1,203 (5) 1,207 (5) 1,209 (5); 1,233 (4)	1,398 (3) 1,392 (3) 1,351 (3)	1,440 (4); 1,458 (4) 1,443 (4); 1,468 (4) 1,450 (4); 1,464 (4)	125,5 (0,4) 125,7 (0,4) 125,0 (0,3)	114,8 (0,2) 114,6 (0,2) 115,1 (0,2)
α -Октоген (XLVIIa) [54]	1,215 (13); 1,238 (13) 1,225 (10); 1,235 (10)	1,354 (10) 1,367 (12)	1,445 (13); 1,450 (14) 1,447 (13); 1,470 (14)	125 (2) 125 (2)	124 (1) 120 (4)
β -Октоген (XLVIIб) [56]	1,222 (8); 1,233 (8) 1,204 (8); 1,210 (8)	1,354 (5) 1,373 (5)	1,448 (7); 1,471 (6) 1,437 (6); 1,455 (6)	125,9 (0,6) 126,7 (0,5)	122,4 (0,4) 123,8 (0,4)
δ -Октоген [172]	1,210 (25); 1,250 (15) 1,240 (12); 1,187 (23) 1,245 (23) 1,212 (23)	1,355 (23) 1,363 (20) 1,346 (25)	1,470 (23); 1,485 (19) 1,472 (12); 1,461 (21) 1,445 (24); 1,473 (12)	126,0 (1,8) 121,3 (1,7) 122,7 (1,9)	121,5 (1,4) 116,6 (1,5) 119,3 (1,5)
Октоген в комплексе с ДМФА [173]	1,201 (21); 1,113 (21) 1,225 (4); 1,222 (3)	1,392 (12) 1,363 (4)	1,500 (20); 1,442 (25) 1,450 (4); 1,458 (3)	ср. 125,2 (0,3)	119,6 (0,8) 123,8 (0,2)
(XLVIII) [174]	1,220 (4); 1,217 (4) 1,221 (2); 1,232 (2)	1,377 (4) 1,352 (2)	1,459 (4); 1,453 (4) 1,481 (2); 1,461 (2)	124,4 (0,1)	119,7 (0,3) 122,4 (0,4)
(XLIX) [175]	1,232 (2); 1,235 (2) 1,225 (2); 1,223 (2)	1,347 (2) 1,386 (2)	1,485 (2); 1,493 (2) 1,485 (2); 1,490 (2)	123,9 (0,2) 124,3 (0,2)	118,2 (0,1) 113,2 (0,2)
Средние значения	1,221	1,367	1,463	124,9	119,3

* Каждая строка таблицы соответствует одной из CNNO_2 -групп.

(XLVI)



(XLVIIa)



(XLVIIb)

Шестичленное кольцо молекулы гексогена (XLVI) имеет конформацию «кресла» с двумя связями $\text{N}-\text{N}$ (1,41 Å), почти параллельными друг другу и приблизительно перпендикулярными средней плоскости атомов кольца; третья связь $\text{N}-\text{N}$ (1,35 Å) находится в этой плоскости. Симметрия молекулы C_1 . Углы выхода связей $\text{N}-\text{N}$ из плоскости CNC (γ) равны 21,5; 33,0 и 32,4°. Заметим, что в растворе молекула гексогена имеет симметрию C_3 , $\gamma = 0^\circ$ [176].

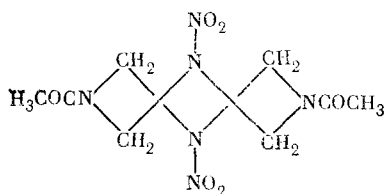
Для октогена (XLVII) известны четыре кристаллические модификации α , β , γ и δ . К настоящему времени определена структура α -, β - и δ -октогена. Для молекулы α -октогена (XLVIIa) установлена конформация «короны». Две нитраминные группы имеют экваториальную, две другие — аксиальную ориентацию. Плоскости соседних нитраминных групп почти перпендикулярны друг другу. Двугранные углы CNNO составляют 4 и 10° .

Кристаллическая структура β -октогена (XLVIIб) впервые исследована методом рентгеноструктурного анализа в 1955 г. [56] и уточнена

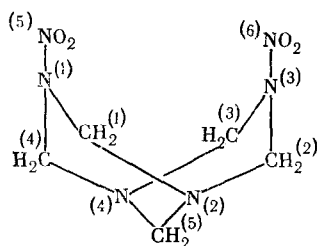
в 1963 г. [54]. В 1970 г. кристаллическая структура β -октогена изучена нейтронографически [46]. Установлено, что восьмичленное кольцо этого соединения имеет конфигурацию «скрученного кресла». Фрагменты молекулы CNNO_2 почти плоские (двугранные углы CNNO равны 0 и 10°). Углы выхода связей N—N из плоскостей CNC составляют 4 и 17° . Две соседние нитраминные группы лежат во взаимно перпендикулярных плоскостях. В метиленовых группах плоскость HCH перпендикулярна плоскости NCN . Все атомы водорода находятся близко к соседним кислородным атомам, некоторые из них образуют внутри- и межмолекулярные водородные связи типа $\text{CH} \cdots \text{O}$.

Молекула δ -октогена по форме напоминает молекулу α -октогена. Группы $\text{C}_2\text{N—NO}_2$ почти плоские; четыре углеродных атома кольца лежат в одной плоскости; ось, перпендикулярная этой плоскости, является осью второго порядка (заметим, что молекула α -октогена имеет кристаллографическую симметрию C_2). Исследование комплекса октогена с ДМФА [174] показало, что в нем молекула октогена имеет кристаллографическую симметрию C_2 и подобна по форме молекулам α - и δ -модификаций. Она характеризуется значениями параметров, которые сравнимы с найденными для α -, β - и δ -октогенов. Нитраминные группы почти плоские.

В работе [175] определена структура 1,5-диацетил-3,7-динитро-1,3,5,7-тетраазабициклооктана (XLVIII).



(XLVIII)



(XLIX)

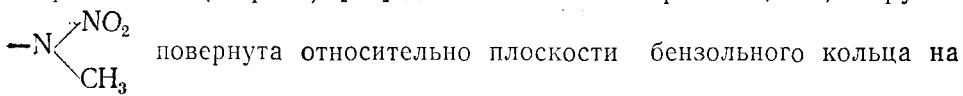
Как и для β -октогена, установлена та же молекулярная симметрия C_4 и конформация «скрученного кресла». Атомы C и O группы COCH_3 и группа NO_2 лежат в одной плоскости с атомами азота, к которым они присоединены. Длины связей и валентные углы в молекуле (XLIII) близки к найденным для α -, β - и δ -октогена.

Циклический нитрамин 3,7-динитро-1,3,5,7-тетраазабицикло [3,3,1]-нонан (XLIX) [176] является промежуточным в синтезе октогена и гексогена. В молекуле этого соединения имеется восьмичленное C, N -кольцо октогена и шестичленное C, N -кольцо гексогена. Две NNO_2 -группы — плоские. Двугранные углы между плоскостями NNO_2 и CNN составляют 26 и 34° . Молекула имеет приблизительную плоскость симметрии, проходящую через атомы $\text{N}(5)$, $\text{N}(1)$, $\text{C}(5)$, $\text{N}(3)$, $\text{N}(6)$. В структурном отношении молекула имеет большее сходство с гексогеном, чем октогеном. Из табл. 11 видно, что связи C—N в нитраминных группах соединения (XLIX) на 0,02—0,05 Å длиннее, чем в октогене и гексогене. Углы CNC , составляющие в среднем $115,6^\circ$, значительно меньше соответствующих углов в октогене, но согласуются с углами в гексогене.

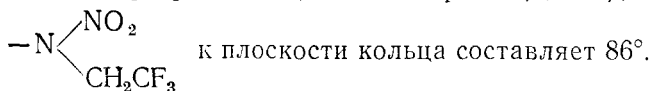
Имеется ряд структурных данных для нитраминов с открытой цепью: NH_2NO_2 [56], $(\text{CH}_3)_2\text{NNO}_2$ [56], $\text{O}_2\text{NNHCH}_2\text{CH}_2\text{NHNO}_2$ [61]. Структуры нитрамина и диметилнитрамина изучены с невысокой точностью. Молекула NH_2NO_2 в кристалле в отличие от газовой фазы плоская. Диметилнитрамин имеет в кристаллическом состоянии такую же плоскую конфигурацию молекулы, как и в газе, но длина связи N—N значительно меньше (1,25(5) Å). В молекуле N, N' -динитроэтилендиамина группы CNHNO_2 плоские, но в целом молекула неплоская с двугранным углом 84° между плоскостями CCN и CNN . Длина связи N—N равна 1,301(4) Å.

Плоская конфигурация связей аминного азота характерна для двух N -производных тетранитроанилина (табл. 9). В N -метил- $\text{N}, 2, 4, 6$ -тетра-

нитроанилине (тетриле) [67] длина связи N—N равна 1,35 Å, а группа

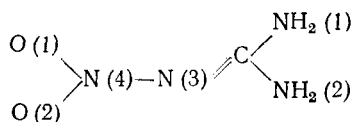


65°. Связь N—N в молекуле N,N-(β,β,β-трифторэтил)-N,2,4,6-тетранитроанилина [44] длиннее, чем в тетриле (1,41 Å), а угол поворота группы



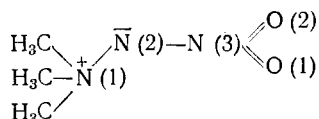
В молекуле 2,2'-динитратэтиленнитрамина $\text{O}_2\text{NN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2)_2$ [177] плоскостность группы $\begin{array}{c} \text{—C} \\ \diagup \\ \text{N—NO}_2 \\ \diagdown \\ \text{—C} \end{array}$ с $r(\text{N—N}) = 1,357(5)$ Å установлена рентгеноструктурным методом. Другие параметры этой молекулы обсуждаются далее.

Изучены также структуры ряда N-нитросоединений, не относящихся к нитраминам. Молекула нитрогуанидина [56]



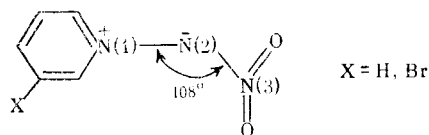
является плоской с длиной связи N—N, равной 1,35(1) Å. Стерические препятствия, возникающие между атомами N(1) и O(1), приводят к увеличению валентных углов O(1)N(4)N(3) и N(1)CN(3) до 124 и 129° соответственно. Величины остальных углов не отклоняются от обычных значений.

В работе [178] изучена структура триметиламмонийнитроамидата, относящегося к илидам. Длина связи N(1)—N(2) (1,47(1) Å) в этой молекуле близка к найденной в гидразине (1,45 Å), т. е. эта связь является одинарной.



В то же время во фрагменте N—NO₂ длины связей имеют необычные значения: $r(\text{N—NO}_2) = 1,32(1)$ Å (длиннее, чем двойная связь N=N (1,25 Å), но короче связи N—N в нитраминах); длина связи N=O (1,26(1) Å) несколько превышает обычные для NO₂-группы значения. Авторы [178] считают, что это происходит за счет значительной делокализации заряда в нитрогруппе. Двугранный угол N(1)N(2)N(3)O(1) составляет ~0°.

В 1974 г. большой группой исследователей опубликованы структурные данные для двух представителей гетероциклических N-нитроимидов — пиридин-1-нитроимида и его бромпроизводного [179].

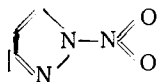


В этих соединениях система $\text{N}^+ \text{—N}^- \text{—NO}_2$ почти плоская, и двугранный угол с плоскостью кольца составляет 72° для незамещенного и 78° для бромзамещенного пиридин-1-нитроимида. Длины связей составляют: связь N(1)—N(2) N(2)—N(3) N=O. По сравнению с системой

$r, \text{Å}$	1,42	1,34	1,25
---------------	------	------	------

$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \text{—N}^- \text{—NO}_2$ имеется значительное укорочение связи N(1)—N(2), удлинение связи N(3)—N(4) и уменьшение $\angle \text{NNN}$. Заметим, что длина

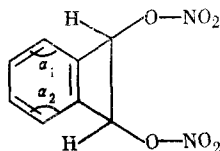
связи N(2)—N(3) в этом соединении близка к $r(\text{N—N})$ в циклических нитраминах. N-Нитропиразол [180] также относится к соединениям, содержащим связь N—NO₂



Молекула плоская; длина связи N—NO₂ (1,399 Å) и угол ONO (128,5°) несколько увеличены по сравнению со средними значениями этих параметров в кристаллических нитраминах. Связи пиразольного кольца N—C (1,364 Å), N=C (1,315 Å), C=C (1,341 Å) и C—C (1,407 Å) отличаются от соответствующих связей в незамещенном пиразоле [3] на 0,01—0,03 Å.

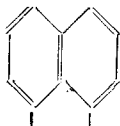
Рентгеноструктурные данные для O-нитросоединений немногочисленны. В исследованном в работе [177] соединении O₂NN(CH₂CH₂ONO₂)₂ присутствуют одновременно группы N—NO₂ и O—NO₂ с длинами связей 1,357(5) и 1,399(6) Å соответственно. Угол O=N=O в нитроксигруппе (~130°) значительно больше, чем в нитроаминной группе (125°). Атомы молекулы расположены в трех плоскостях: в одной находятся атомы нитраминной группы O₂N—N—C, в двух других — атомы групп CONO₂.

Изучены две кристаллические модификации тетранитрата пентаэритрита C(CH₂ONO₂)₄ — низко- [54] и высокотемпературная [181]. Геометрические параметры группы CONO₂ обеих форм близки к соответствующим параметрам молекулы CH₃ONO₂. Рентгеноструктурный анализ подтвердил, что высококипящий изомер 1,2-динитрата бензциклобутена [46] имеет *цис*-конфигурацию:



Интересной особенностью структуры этого соединения является уменьшение двух углов в бензольном кольце (α_1 и α_2) до 115°. Подобные деформации углов отмечены и для других бензциклобутеновых соединений. Связь, общая для двух колец (1,363 Å), укорочена на ~0,02 Å по сравнению со средним значением (C—C)_{бенз.}, равным 1,383 Å. Длина связи C(1)—C(2) в циклобутеновом кольце равна 1,561(5) Å. Нитратные группы плоские, они повернуты относительно плоскости кольца на 53 и 71°.

Сходное строение имеет динитрат *цис*-аценафтен-1,2-диола



O₂NO—CH—CH—ONO₂. Плоские нитрокислые группы в этом соединении наклонены к плоскости углеродного ядра на 62 и 72°.

В заключение данного раздела следует отметить, что в исследованных циклических нитраминах конфигурация связей атома азота плоская или близкая к плоской. Средние значения параметров приведены ниже (r , Å; \angle , град):

$r(\text{N=O})$	$r(\text{N—N})$	$r(\text{N—C})$	$\angle\text{ONO}$	$\angle\text{CNC}$
1,221	1,367	1,463	124,9	119,3

В эфирах азотной кислоты нитратные группы $\text{C}-\text{O}(1)-\text{N} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O}(2) \\ \searrow \text{O}(3) \end{smallmatrix}$, как правило, плоские со средними значениями параметров:

$r(\text{N}=\text{O})$	$r(\text{N}-\text{O}(1))$	$r(\text{C}-\text{O})$	$\angle \text{O}(2)\text{NO}(3)$	$\angle \text{O}(1)\text{NO}(2)$	$\angle \text{O}(1)\text{NO}(3)$
1,20	1,40	1,45	130	117	112

Различие в величине углов $\text{O}(1)\text{N}=\text{O}$, выходящее за пределы ошибок эксперимента, объясняют стерическим отталкиванием атома C и $\text{O}(2)$.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совместное рассмотрение данных по нитросоединениям показывает, что отчетливо наблюдается изменение геометрии группы NO_2 в молекулах различных классов соединений. Длины связей $\text{N}=\text{O}$ изменяются в интервале 1,20—1,24 Å со средним значением 1,22 Å, валентные углы ONO — в интервале 123—133° со средним значением ~128°. Минимальные углы ONO наблюдаются в молекулах ароматических нитросоединений и нитраминов, максимальные — в молекулах алифатических и алициклических нитросоединений. Это, по-видимому, связано с тем, что в ароматических нитросоединениях и нитраминах с NO_2 -группой соединены атомы углерода или аминного азота с плоской системой связей. Стремление к общей плоской конфигурации NO_2 группы и связанных с ней групп в этих молекулах создаст стерические напряжения, которые ведут к уменьшению угла ONO .

Анализ структурных данных по алифатическим и ароматическим нитросоединениям приводит к выводу о том, что длины связей $\text{C}-\text{N}$ в молекулах алифатических соединений (среднее значение 1,51 Å) на 0,03—0,04 Å больше, чем в молекулах ароматических соединений (среднее значение 1,47 Å). Подобные изменения наблюдаются и для длин связей

$\text{C}-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{R} \end{smallmatrix}$. Длины связей $\begin{smallmatrix} \nearrow \\ \searrow \end{smallmatrix} \text{C}-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{R} \end{smallmatrix}$ больше, чем $\begin{smallmatrix} \nearrow \\ \searrow \end{smallmatrix} \text{C}-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{R} \end{smallmatrix}$ (или $\begin{smallmatrix} \nearrow \\ \searrow \end{smallmatrix} \text{C}-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{R} \end{smallmatrix}$) на 0,03 Å. Ранее, когда имелись лишь ограниченные данные о

строении нитросоединений, отмечалось равенство длин разных типов связей $\begin{smallmatrix} \nearrow \\ \searrow \end{smallmatrix} \text{C}-\text{NO}_2$ и $\begin{smallmatrix} \nearrow \\ \searrow \end{smallmatrix} \text{C}-\text{NO}_2$ [36]. В настоящее время такой вывод следует считать ошибочным.

Статистический анализ длин связей $\text{C}-\text{N}$ и валентных углов ONO указывает на корреляцию между этими величинами. С увеличением валентного угла ONO длина связи $\text{C}-\text{N}$, как правило, увеличивается.

Плоская конформация нитраминов и ароматических нитросоединений, в которых не имеется значительных стерических взаимодействий, подтверждает представление о сопряжении нитрогруппы с amino- и фенильной группой. Это подтверждается и тем, что атом аминного азота обладает плоской конфигурацией связей в отличие от пирамидальной конфигурации связей в простейших аминах. В ароматических нитросоединениях наблюдаются эффекты передачи влияния через бензольное кольцо в пара-положение. Стерические взаимодействия ведут к нарушению плос-

костной конформации фрагментов $\begin{smallmatrix} \nearrow \\ \searrow \end{smallmatrix} \text{N}-\text{N} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ и $\begin{smallmatrix} \nearrow \\ \searrow \end{smallmatrix} \text{C}-\text{N} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$. Следует отметить, что в настоящее время не найдено изменения длины связи $\begin{smallmatrix} \nearrow \\ \searrow \end{smallmatrix} \text{C}-\text{N} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ с изменением угла поворота вокруг связи $\text{C}-\text{N}$.

В алифатических соединениях NO_2 -группа также оказывает влияние на соседние связи, но его характер несколько иной. Конформация молекул алифатических нитросоединений в большей степени зависит от вида

групп, присоединенных к атому углерода, и от числа нитрогрупп. Для более глубокого понимания закономерностей геометрического строения молекул нитросоединений необходимы систематически направленные исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bird G. R., Baird J. C., Jache A. W., Hodgeson J. A., Curl R. F., Jr., Kinkle A. C., Bransford J. W., Rastrup-Andersen J., Rosental J. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 3378.
2. Hedberg K. Trans. Amer. Crystallogr. Ass., 1966, v. 2, № 1, p. 79.
3. Вилков Л. В., Мاستрюков В. С., Садова Н. И. Определение геометрического строения свободных молекул. Л.: Химия, 1978, с. 224.
4. Brittain A. H., Cox A. P., Kuczkowski R. L. Trans. Faraday Soc., 1969, v. 65, p. 1963.
5. McClelland B. W., Gundersen G., Hedberg K. J. Chem. Phys., 1978, v. 56, p. 4541.
6. Акишин П. А., Вилков Л. В., Росоловский В. Я. Ж. структ. химии, 1960, т. 1, с. 5.
7. Cox A. P., Riveros J. M. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 3106.
8. Legon A. C., Millen D. J. J. Chem. Soc., 1968, A, p. 1736.
9. Millen D. J., Sinnott K. M. Ibid., 1958, p. 350.
10. Tyler J. K. J. Mol. Spectrosc., 1963, v. 11, p. 39.
11. Harcourt R. D. J. Mol. Struct., 1971, v. 9, p. 221.
12. Садова Н. И., Слепнев Г. Е., Тарасенко Н. А., Зенкин А. А., Вилков Л. В., Шишков И. Ф., Панкрушев Ю. А. Ж. структ. химии, 1977, т. 18, с. 865.
13. Cox A. P., Waring S. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1972, v. 68, p. 1060.
14. Садова Н. И., Вилков Л. В., Анфилова Т. М. Ж. структ. химии, 1972, т. 13, с. 763.
15. Попик Н. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1976, 132 с.
16. Tolles W. M., Handelman E. E., Gwinn W. D. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 3019.
17. Karle I. L., Karle J. Ibid., 1962, v. 36, p. 1969.
18. Knudsen R. E., George C. F., Karle J. Ibid., 1966, v. 44, p. 2334.
19. Krishnaji G. K., Pandey. Indian J. Pure Appl. Phys., 1970, v. 8, № 5, p. 261.
20. Nösberger P., Bauder A., Günthard H. Chem. Phys., 1973, v. 1, p. 426.
21. Mochel A. R., Britt Ch. O., Boggs J. E. J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 3221.
22. Садова Н. И., Слепнев Г. Е., Вилков Л. В. Ж. структ. химии, 1977, т. 18, с. 382.
23. Садова Н. И., Попик Н. И., Вилков Л. В. Там же, 1976, т. 17, с. 298.
24. Sadcva N. I., Popik N. I., Vilkov L. V. J. Mol. Struct., 1976, v. 31, p. 399.
25. Вилков Л. В., Голубинский А. В., Мастрюков В. С., Садова Н. И., Хайкин Л. С., Харгиттай И. В кн.: Современные проблемы физической химии. М.: МГУ, 1980, т. 11, с. 59.
26. Stosick A. J. J. Am. Chem. Soc., 1939, v. 61, p. 1127.
27. Tannenbaum E., Meyers R. J., Gwinn W. D. J. Chem. Phys., 1956, v. 25, p. 42.
28. Landolt-Börnstein. Ed. Hellwege K.-H., Hellwege A. M. Berlin: Springer — Verlag, 1976, B. 11/7, S. 393.
29. Dakhis M. I., Levin A. A., Shlyapochnikov V. A. J. Mol. Struct. 1972, v. 14, p. 321.
30. Пивина Т. С., Захарян Р. З., Кизин А. Н., Авакян В. Г., Шляпочников В. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, с. 68.
31. Hög J. H., Nygaard L., Sørensen G. O. J. Mol. Struct., 1971, v. 7, № 1—2, p. 111.
32. Hög J. H. Dissertation on Ph. D., Copenhagen: University, 1971, 129 p.
33. Садова Н. И., Пенионжkevич Н. П., Попик Н. И., Вилков Л. В. Ж. структ. химии, 1979, т. 20, с. 603.
34. Садова Н. И., Пенионжkevич Н. П., Вилков Л. В. Там же, 1976, т. 17, с. 753.
35. Садова Н. И., Пенионжkevич Н. П., Вилков Л. В. Там же, 1976, т. 17, с. 1122.
36. Химия нитро- и нитрозогрупп. Ред. Фойер Г. М.: Мир, 1972, с. 536.
37. Пенионжkevич Н. П., Садова Н. И., Вилков Л. В. Ж. структ. химии, 1979, т. 20, с. 527.
38. Дашевский В. Г., Стручков Ю. Т., Акоюн З. А. Там же, 1966, т. 7, с. 594.
39. Vilkov L. V., Penionzkevich N. P., Brunvoll J., Hargittai I. J. Mol. Struct., 1978, v. 43, p. 109.
40. Stolevik R., Rademacher P. Acta Chem. Scand., 1969, v. 23, p. 672.
41. Садова Н. И., Вилков Л. В., Шишков И. Ф. Тезисы II Всесоюзн. совещ. по органической кристаллохимии. Звенигород, 1978, с. 99.
42. Тарасенко Н. А., Вилков Л. В., Слепнев Г. Е., Панкрушев Ю. А. Ж. структ. химии, 1977, т. 18, с. 953.
43. Cox A. P., Waring S. Trans. Faraday Soc., 1971, v. 67, p. 3441.
44. Structure Reports. Sect. B. Publ. for the International Union of Crystallography, 1969, v. 34, p. 645.
45. Kokkou S. C., Rentzeperis P. J. Acta Cryst., 1975, v. 31, № 12, p. 2793.
46. Structure Reports. for 1940—1970. Sect. B. Publ. for the International Union of Crystallography, Utrecht: N. V. A. Oosthoeks Uitgevers Mij. 1956—1974., v. 35, p. 957.
47. Marr H. E. III, Kruger G. J., Stewart J. M. Acta Cryst., 1977, v. B33, p. 2886.
48. Beintema J. Ibid., 1976, v. B. 32, p. 1631.
49. Schenk H., Benci P. Ibid., 1972, v. B 28, p. 538.
50. Eljehail F. E., Zajac W. W., Hazel J. P., De Titta G. Ibid., 1977, v. B 33, p. 1962.
51. De Boer J. J., Bright D. Ibid., 1975, v. B 31 p. 2342.
52. Ferguson G. Marsh W. C., Restivo J., Lloyd D. J. Chem. Soc., Perkin, Trans. II, 1975, p. 998.
53. Гидаснов Б. В., Григорьева Н. В., Марголис Н. В., Макаренко Г. В., Попов Е. И., Селиванов В. Ф. Ж. структ. химии, 1971, т. 12, с. 1117.

54. Molecular Structure and Dimensions. Publ. for Crystallographic Data Centre Cambridge and the International Union of Crystallography, 1972, v. A1, p. 571.
55. Kaffory M., Dunitz J. D. Acta Cryst., 1976, v. B 32, p. 1.
56. Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. Ed. Sutton L. E. Special Publication № 11. London: The Chemical Society, 1958; Special Publication № 18. London: The Chemical Society, 1965.
57. Григорьева Н. В., Марголис Н. В., Целинский И. В., Мельников В. В., Макаренко Г. В. Ж. структ. химии, 1974, т. 15, с. 724.
58. Chow Y. M., Britton D. Acta Cryst. 1974, v. B 30, p. 147.
59. Klewe B. Acta Chem. Scand., 1972, v. 26, p. 1921.
60. Björnstad H. J., Klewe B. Ibid., 1972, v. 26, p. 1874.
61. Structure Reports. Sect. B. Publ. for the International Union of Crystallography, 1968, v. 33, p. 580.
62. Klewe B. Acta Chem. Scand., 1972, v. 26, p. 1049.
63. Григорьева Н. В., Марголис Н. В., Целинский И. В., Мельников В. В., Макаренко Г. В. Ж. структ. химии, 1971, т. 12, № 4, с. 739.
64. Франк-Каменецкая О. В., Григорьева Н. В., Марголис Н. В., Целинский И. В. Ж. структ. химии, 1974, т. 15, с. 946.
65. Klewe B., Ramsay S. Acta Chem. Scand., 1972, v. 26, p. 1058.
66. Григорьева Н. В., Марголис Н. В., Целинский И. В., Мельников В. В., Макаренко Г. В. Ж. структ. химии, 1971, т. 12, с. 938.
67. Structural Reports. Sect. B. Publ. for International Union of Crystallography, 1967, v. 32, p. 518.
68. Ibid., 1966, v. 31, p. 481.
69. Barve J. V., Pant L. M. Acta Cryst., 1971, v. B 27, p. 1158.
70. Гатилов Ю. В., Бокий Н. Г., Стручков Ю. Т. Ж. структ. химии, 1975, т. 16, с. 702.
71. Iwasaki F., Kowano I. Acta Cryst., 1978, v. B 34, p. 1286.
72. Kawai R., Kashino S., Haisa M. Ibid., 1976, v. B 32, p. 1972.
73. Maeda H. Cryst. Struct. Commun., 1976, v. 5, № 2, p. 173.
74. Pandarese F., Ungaretti L., Coda A. Acta Cryst., 1975, v. B 31, p. 2671.
75. Guttormson R., Robertson B. E. Ibid., 1972, v. B 28, p. 3646.
76. Coiro V. M., Mazza F., Mignucci G. Ibid., 1974, v. B. 30, p. 2607.
77. Harata K. Ibid., 1976, v. B 32, p. 1932.
78. Brehm L., Watson K. J. Ibid., 1972, B 28, p. 3646.
79. Declercq J. P., German G., Meersche H. Ibid., 1975, v. B 31, p. 2894.
80. Bachechi F., Zambonelli L. Ibid., 1978, v. B 31, p. 2499.
81. Kim J. K. S., Boyko E. R., Carpenter G. B. Ibid., 1973, v. B 29, p. 1141.
82. Dhaneshwar N. N., Tavale S. S., Pant L. M. Ibid., 1974, v. B 30, p. 583.
83. Dhaneshwar N. N., Kulkarni A. G., Tavale S. S., Pant L. M. Ibid., 1975, v. B 31, p. 1978.
84. Colapierto M., Domenicano A. Ibid., 1977, v. B 33, p. 2240.
85. Cheng P. T., Nyburg S. C. Ibid., 1978, v. B 34, p. 3001.
86. Stezowski J. Ibid., 1976, v. B 32, p. 2257.
87. Brisse F., Beauchamp A., Richer J.-C. Ibid., 1976, v. B 32, p. 2128.
88. Itai A., Iitaka I., Nagai U., Kamo J. Ibid., 1976, v. B 32, p. 1553.
89. Silvertown J. V., Milne G. W. A., Eaton P. E., Nyi K., Temme G. H. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 7429.
90. Fujimori K., Tsukihara T., Kalsube J., Yamamoto Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, v. 45, p. 1564.
91. Di Rienzo F., Domenicano A., Serantoni E. F. Acta Cryst., 1977, v. B 33, p. 3854.
92. Higashi T., Osaki K. Ibid., 1977, v. B 33, p. 2337.
93. Iwasaki F., Kawono I. Ibid., 1977, v. B 33, p. 2455.
94. Andersen E. K., Andersen I. Ibid., 1975, v. B 31, p. 387.
95. Neustadt R. J., Cagle F. W., jr. Ibid., 1975, v. B 31, p. 2127.
96. Iwasaki F., Sato M., Aihara A. Ibid., 1977, v. B 32, p. 102.
97. Sax M., Rodrigues M., Blank G., Wood M. K., Fletcher J. Ibid., 1976, v. B 32, p. 1953.
98. Mil H., de Kok A. J., Romers C. Ibid., 1975, v. B 31, p. 1535.
99. De Kok A. J., Romers C., Hoogendorp J. Ibid., 1975, v. B 31, p. 2818.
100. De Kok A. J., Roomsma F., Romers C. Ibid., 1976, v. B 32, p. 2492.
101. Carlisle C. H., Lindley R. F. Ibid., 1976, v. B 32, p. 2653.
102. Harlow R. L., Simonsen S. H., Pfuger C. E., Sames M. P. Ibid., 1974, v. B 30, p. 2264.
103. Choi C. S., Abel J. E. Ibid., 1972, v. B 28, p. 193.
104. Bryden J. H. Ibid. 1972, v. B 28, p. 1357.
105. Willis J. S., Stewart I. M., Ammon H. L., Preston H. S., Gluyas R. E., Harris P. M. Ibid., 1971, v. B 27, p. 786.
106. Graeber E. J., Morosin B. Ibid. 1974, v. B 30, p. 310.
107. Carter O. L., McPhail A. T., Sim G. A. J. Chem. Soc., 1966, A, p. 822.
108. Domenicano A., Vacicago A., Coulson C. A. Acta Cryst., 1975, v. B 31, p. 221.
109. Звонкова Э. В. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 907.
110. Пенионжкевич Н. П., Садова Н. И., Вилков Л. В. Ж. структ. химии, 1979, т. 20, с. 598.
111. Holden J. R., Dickinson C. J. Chem. Phys., 1977, v. 81, p. 1505.
112. Tonaka I., Iwasaki F., Aihara A. A. Acta Cryst., 1974, v. B 30, p. 1546.
113. Trueblood K. M., Goldish E., Donohue J. Ibid., 1961, v. 14, p. 1009.
114. Williams D. E. J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 4280.
115. Coppens P. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 2523.

116. *Howen J. R., Dickinson C. J.* Phys. Chem., 1969, v. 73, p. 1199.
117. *Trotter J.* Canad. J. Chem., 1959, v. 37, p. 905.
118. *Trotter J.* Tetrahedron, 1960, v. 8, p. 13.
119. *Dhaneshwar N. N., Tavale S. S., Pant L. M.* Acta Cryst., 1978, v. B 34, p. 2507.
120. *Hughes D. L., Trotter J.* J. Chem. Soc., 1971, A, p. 2181.
121. *Skapiski A. C., Stevenson J. L.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, p. 1197.
122. *Chiaroni A.* Acta Cryst., 1971, v. B 27, p. 448.
123. *Delugeard Y., Messenger J. C.* Ibid., 1975, v. B 31, p. 2809.
124. *Mathew M., Palenik G. J.* Ibid., 1974, v. B 30 p. 2381.
125. *Batail P., Louër M., Grandjean D., Dudrange F., Michaud C.* Ibid., 1976, v. B 32, p. 2780.
126. *Brown J. N., Towns R. L.* Ibid., 1977, v. B 33, p. 148.
127. *Towns R. L., Brown J. N., Teller R. G., Giam C. S.* Cryst. Struct. Commun., 1974, v. 3, p. 677.
128. *Towns R. L., Brown J. N., Giam C. S.* Ibid., 1975, v. 4, p. 543.
129. *Holden J. R., Dickinson C., Bock C. M. J.* Phys. Chem., 1972, v. 76, p. 3597.
130. *Batail P., Granjean D., Dudrange F., Michaud C.* Acta Cryst., 1974, v. B 31, p. 1367.
131. *Batail P., Granjean D., Dudrange F., Michaud C.* Ibid., 1974, v. B 30, p. 2653.
132. *Christoph G. G., Fleisher E. B.* Ibid., 1973, v. B 29, p. 121.
133. *Kagawa T., Kawai R., Kashino S., Haisa M.* Ibid., 1976, v. B 32, p. 3171.
134. *Hough E.* Ibid., 1976, v. B 32, p. 1154.
135. *Авоян Р. Л., Стручков Ю. Т., Дашевский В. Г.* Ж. структ. химии, 1966, т. 7, с. 289.
136. *Casalone G., Gavezotti A., Simonetta M. J.* Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, p. 342.
137. *Hamor M. J., Hamor T. A.* Acta Cryst., 1978, v. B 34, p. 2994.
138. *Fallon L., Ammon H. L. J.* Cryst. Mol. Struct., 1974, v. 4, p. 63.
139. *Sutherland H. H., Hogg J. H. C.* Acta Cryst., 1974, v. B 30, p. 1562.
140. *Novikov V. P., Popik M. V., Vilkov L. V., Migachev G. I., Dyumaev K. M. J.* Mol. Struct., 1979, v. 53, p. 211.
141. *Holden J. R., Dickinson C.* Chem. Commun., 1969, p. 144.
142. *Silverman J., Yannoni N. F., Krukonis A. P.* Acta Cryst., 1974, v. 30, p. 1474.
143. *Эндрюс Л. Дж., Кифер Р. М.* Молекулярные комплексы в органической химии. М.: Мир, 1967, с. 207.
144. *Звонкова З. В., Булгаровская И. В.* В кн.: Итоги науки и техники, сер. Кристаллохимия. М.: ВИНТИ, 1972, с. 144.
145. *Herbstein F. H., Kaftory M.* Acta Cryst., 1976, v. B 32, p. 387.
146. *Talukdar A. N., Chaudhuri B.* Ibid., 1976, v. B 32, p. 803.
147. *Caderon A. F., Freer A. A.* Ibid., 1974, v. B 30, p. 354.
148. *Destro R., Pilati T., Simonetta M.* Ibid., 1975, v. B 31, p. 2883.
149. *Destro R., Pilati T., Simonetta M.* Ibid., 1974, v. B 30, p. 2071.
150. *Wang Y., Blessing R. U., Ross F. K., Coppens P.* Ibid., 1976, v. B 32, p. 572.
151. *Coppens P., Lehmann N. S.* Ibid., 1976, v. B 32, p. 1777.
152. *Shiro M., Yamakawa M., Kubota T.* Ibid., 1977, v. B 33, p. 1549.
153. *Parthasarathy P., Srikrishnan T.* Ibid., 1977, v. B 33, p. 1749.
154. *Carpy A., Leger J. M., Nuhlich A.* Cryst. Struct. Commun., 1978, v. 7, p. 187.
155. *Carpy A., Leger J. M., Montagut M., Nuhlich A.* Ibid., 1977, v. 6 p. 741.
156. *Carpy A., Leger J. M., Nuhlich A.* Ibid., 1978, v. 7 p. 195.
157. *Carpy A., Leger J. M., Nuhlich A.* Ibid., 1978, v. 7, p. 199.
158. *Carpy A., Leger J. M., Nuhlich A.* Ibid., 1978, v. 7, p. 361.
159. *Carpy A., Leger J. M., Nuhlich C.* Ibid., 1978, v. 7, p. 203.
160. *Carpy A., Leger J. M., Nuhlich A.* Ibid., 1978, v. 7, p. 191.
161. *Carpy A., Leger J. M., Nuhlich A.* Ibid., 1978, v. 7, p. 207.
162. *Carpy A., Leger J. M., Nuhlich A.* Ibid., 1978, v. 7, p. 211.
163. *Howe D.-B., Robinson C. H., Amzel L. M.* Acta Cryst., 1977, v. B 33, p. 2353.
164. *Куса А., Польнова Т. Н., Порай-Кошиц М. А., Ковач Я.* Докл. АН СССР, 1979, т. 245, с. 397.
165. *Shefter E., Kalman T. K. J.* Chem. Soc., 1969D, p. 1027.
166. *Mazhar-ul-Hogue, Caughlan C. H. J.* Chem. Commun., 1967, p. 202.
167. *Gitany R., McEwen R. C. J.* Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1974, p. 57.
168. *Mathew G. G., Palenik G. J.* Acta Cryst., 1971, v. B 27, p. 1388.
169. *Mathew G. G., Palenik G. J.* Ibid., 1971, v. B 27, p. 314.
170. *Herbstein F. H., Kaftory M.* Ibid., 1975, v. B 31, p. 60.
171. *Choi C. S., Prince E.* Ibid., 1972, v. B 28, p. 2857.
172. *Cobbledick R. E., Small R. W. H.* Acta Cryst., 1974, v. B 30, p. 1918.
173. *Cobbledick R. E., Small R. W. H.* Ibid., 1975, v. B 31, p. 2805.
174. *Santro A., Choi C. S., Abel J. E.* Ibid., 1975, v. B 31, p. 2126.
175. *Choi C. S., Bulusu S.* Ibid., 1974, v. B 30, p. 1576.
176. *Filhol A., Clement C., Forel M.-T. J.* Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 2056.
177. *Helpenny J., Small R. W. H.* Acta Cryst., 1978, v. B. 34, p. 3452.
178. *Cameron A. F., Hair N. J., Morris D. G. J.* Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, p. 1071.
179. *Arria J., Deschamps J., Duke J. R. C., Epszajn J., Katrizky A. R., Lunt E., Mitchell J. W., Rizvi S., Roch C.* Tetrahedron Letters, 1974, p. 3865.
180. *Tarimei C., Schemp E.* Acta Cryst., 1977, v. B 33, p. 240.
181. *Cady H., Larson A.* Ibid., 1975, v. B 31, p. 1864.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Химический факультет