

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 12

ДЕКАБРЬ 1992 г.

ТОМ 61

МОСКВА
«НАУКА»

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В ЯНВАРЕ 1932 ГОДА
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.63 + 547.23

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ СТЕРЕОХИМИИ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

© 1992 г.

Садова Н.И., Хайкин Л.С., Вилков Л.В.

В обзоре систематизированы данные о геометрии свободных молекул, содержащих атом азота. Наибольшее внимание уделено аминам со связью азот–металл, нитросоединениям и комплексным соединениям. Дан анализ применимости различных концепций связи электронного строения и геометрии молекул.

Библиография – 193 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение.....	2129
II. Аминопроизводные.....	2130
III. Имино-, карбодиимило- и азинопроизводные	2140
IV. Нитросоединения.....	2143
V. Комплексные соединения азота.....	2156
VI. Заключение.....	2166

I. ВВЕДЕНИЕ

Стереохимия соединений азота богата различными видами валентных состояний атома азота, типами связей азота и других элементов. Вопросам систематизации данных по геометрии молекул в газовой фазе и выявления структурных закономерностей посвящено много работ [1–8]. В настоящем обзоре мы ограничились лишь несколькими классами соединений азота, для которых систематизировали данные, большей частью не вошедшие в упомянутые работы.

Основой для анализа послужили два выпуска справочника [9], в которых приводятся результаты электронографических (ГЭ) и микроволновых (МВ) исследований структуры молекул в газовой фазе по 1985 г. включительно, и оригинальные публикации за последующие годы. Для приведенных в тексте значений параметров используются следующие размерности: длины связей в ангстремах (\AA), валентные и двугранные углы в градусах. В скобках даются их экспериментальные ошибки в последних значащих цифрах.

В связи с использованием различных методов исследования структуры геометрические параметры, в частности длины связей, имеют несколько различный физический смысл из-за небольшого, как правило, в пределах $\sim 0,01 \text{ \AA}$, влияния колебательных поправок (см., например, [2]).

Геометрические параметры молекул алкиламинов

Соединение	N—C, Å	C—N—C, град	Метод*, тип параметра	Ссылки
CH ₃ NH ₂	1,472(3)	—	ГЭ + МВ, r_g	[10]
(CH ₃) ₂ NH	1,455(6); 1,462(7)	111,8(8) 112,2(5)	ГЭ, r_a МВ, r_s	[11] [12]
(CH ₃) ₃ N	1,458(4)	110,9(6)	ГЭ, r_α	[13]
(CF ₃) ₃ N	1,426(6)	117,9(4)	ГЭ, r_0^α	[14]
C ₂ H ₅ NH ₂	1,470(10) <i>транс</i> 1,475(10) <i>гоши</i>	—	ГЭ + ВП + НР, r_g	[15]
(CH ₃) ₃ CNH ₂	1,493(6)	—	ГЭ, r_g	[16]
CH ₂ CH ₂ CHNH ₂	1,452(7)	—	МВ, r_s	[17]
(CH ₃) ₂ NC ₂ H ₅	1,452(6)	111,3(10)	ГЭ, r_a	[18]
CH ₂ [N(CH ₃) ₂] ₂	1,449(4)	110,7(10)	ГЭ, r_α	[19]
[(CH ₃) ₂ CH] ₂ NH	1,470(4)	120,1(10)	ГЭ + КС + ММ, r_g	[20]
[(CH ₃) ₃ C] ₂ NH	1,467(15)	135(3)	ГЭ, r_a	[21]
(CH ₃) ₃ CNHCH ₂ CH ₃	1,476(1) (C') 1,465(1)	117,6(11)	ГЭ + КС + НР, r_g	[22]
(CF ₃ CF ₂ CF ₂) ₃ N	1,459(8)	120,0(2)	ГЭ, r_g	[23]

*Принятые обозначения: ГЭ — газовая электронография, МВ — микроволновая спектроскопия, ВП — вращательные постоянные, НР — неэмпирические расчеты, КС — колебательная спектроскопия, ММ — молекулярная механика.

II. АМИНОПРОИЗВОДНЫЕ

1. Амины с углеводородными заместителями и галогенами

При рассмотрении строения аминов основное внимание обычно уделяется геометрии аминного фрагмента, т. е. конфигурации связей атома азота и длине связей «азот-заместитель».

Геометрические параметры ряда алкиламинов представлены в табл. 1. Конфигурация связей атома азота в аммиаке и метиламинах пирамидальная. Замещение атомов водорода в NH₃ на CH₃-группы приводит к увеличению среднего валентного угла α_N на ~3°:

Амин	NH ₃	CH ₃ NH ₂	(CH ₃) ₂ NH	(CH ₃) ₃ N
$\bar{\alpha}_N$, град	106,7	110	108,6	110,9

В ряду метиламинов имеется тенденция к уменьшению длины связи N—C при переходе от первичного амина к третичному. Эта тенденция намечается и в ряду алкиламинов с более сложными заместителями, таких как C₂H₅NH₂ (N—C 1,472(10) Å) и C₂H₅N(CH₃)₂ (N—C 1,452(6) Å).

Если при переходе от CH₃NH₂ к C₂H₅NH₂ длина связи N—C не меняется, то наличие объемного *трем*-бутильного заместителя в (CH₃)₃CNH₂ ведет к удлинению связи N—C до 1,493(6) Å.

Замена электронодонорных CH₃-групп в молекуле trimетиламина на электроно-акцепторные CF₃-группы приводит к уплощению конфигурации атома азота (углы CNC составляют 117,9(4)°). При этом связи N—C (1,426(6) Å) укорочены по сравнению со связями N—C в метиламинах.

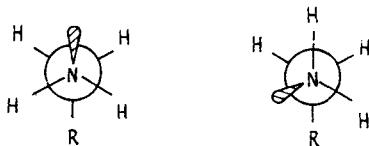
При переходе от (CH₃)₃N к (CF₃CF₂CF₂)₃N конфигурация связей атома азота становится полностью плоской с углом CNC 120,0(2)°, при этом связь N—C удлиняется на ~0,03 Å.

Стерические взаимодействия между *трем*-бутильными группами в молекуле

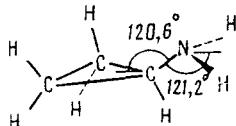
$\text{HN}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ приводят к увеличению угла CNC до $135(3)^\circ$ по сравнению с аналогичным углом CNC ($120,1(10)^\circ$) в $\text{NH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$, что свидетельствует о большем стерическом отталкивании *трем-бутильных* групп по сравнению с изопропильными.

Таким образом, конфигурация связей атома аминного азота в алкиламинах зависит от типа заместителя и пространственных факторов.

При исследовании строения более сложных алифатических аминов, таких как $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHNH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$ [24], $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_5$, $\text{NH}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$, $\text{NH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$, $\text{CH}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, подробно рассматриваются также конформации молекул, в частности поворотная изомерия вокруг связи $\text{N}-\text{C}$. Показано, например, что этиламин представляет собой смесь *гош-* и *транс*-изомеров ($\sim 1:1$), причем ΔH (*гош-транс*) = 306(200) кал/моль



В циклопропиламине аминогруппа находится в шахматной «перпендикулярной» конформации по отношению к циклопропановому колычу¹.

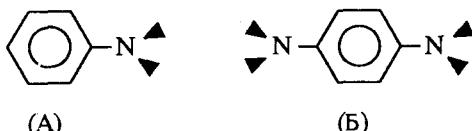


Конформации молекул вторичных аминов характеризуются двумя углами поворота вокруг связей $\text{N}-\text{C}$. Для молекулы $\text{NH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ эти углы одинаковы и составляют $52(4)^\circ$, в то время как в $\text{NH}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ *трем-бутильные* группы повернуты относительно связи $\text{N}-\text{C}$ несколько иным образом (19° и 30°), а оси симметрии этих групп отклоняются от направления связей $\text{N}-\text{C}$ на $2,5 \pm 1,5^\circ$.

Геометрические параметры ряда галогенаминов даны в табл. 2. Отличительной чертой галогенаминов по сравнению с аммиаком и метиламинами является уменьшение валентных углов XNX и XNY , а, следовательно, и среднего валентного угла у атома азота.

В ряду фтораминов $\text{CF}_3\text{NF}_2-(\text{CF}_3)_2\text{NF}-(\text{CF}_3)_3\text{N}$ (табл. 1, 2) наблюдается систематическое укорочение связей $\text{N}-\text{C}$.

Конфигурация связей атома азота в ароматических аминах чувствительна к влиянию заместителей. Молекула анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (A), согласно микроволновым данным, неплоская [34]. Угол выхода связи $\text{N}-\text{C}_{\text{аром}}$ из плоскости NX_2 (Φ) составляет $37,5^\circ$, а угол HHN равен 113° , что свидетельствует о пирамидальности связей атома азота.



В родственной анилину молекуле *n*-диаминобензола (Б) [35] угол Φ , характеризующий пирамидальность связей атома азота, несколько больше ($43(4)^\circ$), чем в

¹ Понятие «перпендикулярная» конформация означает, по определению авторов исследования, что неподеленная пара электронов атома азота находится над трехчленным циклом и проектируется на биссектрису угла ССС.

Таблица 2

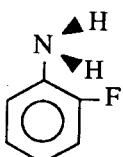
Геометрические параметры молекул галогенаминов

Соединение		Длины связей, Å		Валентные углы, град	Метод, тип параметра	Ссылки
NF ₃	N—F	1,365(2)	FNF	102,4(3)	MB, r_e	[25]
NH ₂ F	N—F	1,400(2)	FNH	99,8(2)	MB, r_s	[26]
	N—H	1,026(2)	HNH	102,9(2)		
NF ₂ Cl	N—F	1,382(9)	FNF	103(1)	ГЭ, r_a	[27]
	N—Cl	1,730(8)	FNCI	105(1)		
NF ₂ CF ₃	N—F	1,371(4)	FNF	105,3(5)	ГЭ + MB, r_{av}	[28]
	C—N	1,476(5)	CNF	104,1(7)	r	
NF(CF ₃) ₂	N—F	1,378(12)	CNC	116,6(6)	ГЭ, r_α^0	[28]
	C—N	1,446(4)	CNF	104,8(7)		
NCl ₃	N—Cl	1,754(2)	CINCI	107,8(4)	MB, r_s	[29]
	N—Cl	1,759(2)	CINCI	107,1(5)	ГЭ, r_g	[30]
NCl ₂ CH ₃	N—Cl	1,74(2)	CINCI	108(2)	ГЭ	[9]
	C—N	(1,47)*	CNCI	109(2)		
NC(CH ₃) ₂	N—Cl	1,749(1)	CNCI	108,0(1)	MB, r_0	[31]
	C—N	1,476(1)	CNC	(110,7)*		
NHCICH ₃	N—Cl	1,750(3)	CINC	109,4(2)	MB, r_s	[32]
	C—N	1,474(5)	CINH	102,8(2)		
NH ₂ Cl	N—Cl	1,748(1)	CINH	103,7(3)	MB, r_s	[33]
	N—H	1,017(5)	HNH	107(2)		

*Принятое значение.

анилине ($37,5^\circ$), а конформация молекулы (Б) подобна конформации анилина. Из других геометрических параметров этих молекул следует отметить длины связей N—C (1,402(2)) Å в (А) и 1,424(5) Å в (Б)) и валентные углы $\angle C_NH_2C$ (119,4(2)° в (А) и 119,8(2)° в (Б)). Длина связи N—C в ариламинах значительно уменьшена по сравнению с таковой в алкил- и галогеналкиламинах. Деформация валентного угла в бензольном кольце при атоме аминного азота незначительна.

Имеются МВ-данные, характеризующие конфигурацию связей атома аминного азота в молекулах *o*-, *m*- и *n*-X₆H₄NH₂ (X = F [36–38], Cl [39–41]), *n*-FC₆H₄NHCH₃ [42], C₆H₅NHCH₃ [43, 44] и C₆H₅N(CH₃)₂ [45]². Однако полные структуры этих молекул не были определены. Отмечается, что из всех фторзамещенных анилинов *o*-FC₆H₄NH₂ [36] имеет параметры, характеризующие геометрию аминогруппы, наиболее близкие к таковым для незамещенного анилина, далее следует *m*-FC₆H₄NH₂ [37], наибольшие отклонения наблюдаются для *n*-FC₆H₄NH₂ [38]. Авторы [36] предполагают, что из-за возможности образования внутримолекулярной водородной связи H...F молекула *o*-FC₆H₄NH₂, вероятно, имеет конформацию, отличную от конформации анилина.



² Молекула C₆H₅N(CH₃)₂ была также изучена электронографически [46], но точность определения параметров невысока.

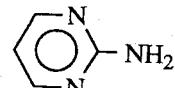
При замене одного или двух атомов Н в аминогруппе *n*-FC₆H₄NH₂ на CH₃-группу конфигурация связей атома азота существенно уплощается.

Молекула	C ₆ H ₅ NH ₂	<i>m</i> -FC ₆ H ₄ NH ₂	<i>n</i> -FC ₆ H ₄ NH ₂	<i>n</i> -FC ₆ H ₄ NHCH ₃	<i>n</i> -FC ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂
Угол HNX, град (X = = H, CH ₃)	113,1(2)	115,0	112	115,6	114
Угол выхода связи N—C _{аром} Φ, град	37,5(2)	36,2	46,4	18,3	27

В ряду хлорзамещенных анилинов при переходе от *o*-ClC₆H₄NH₂ [39] к *n*-ClC₆H₄NH₂ [41] угол Φ, характеризующий пирамидальность связей атома азота, увеличивается от 34,5 до 41,4°.

Рассмотрим строение еще двух ариламинов (C₆H₅)₃N [47] и C₆H₅NCH₂CH₂ [48]. В молекуле трифениламина валентные углы у атома азота составляют 116(2)°, т.е. конфигурация связей атома азота существенно уплощена, как и в N-фторметиламинах, а в молекуле N-фенилэтиленимина атом азота, жестко зафиксированный в цикле, имеет пирамидальное строение, угол выхода связи N—C_{аром} из плоскости трехчленного цикла составляет ~ 55°. Конформация молекулы C₆H₅NCH₂CH₂ близка к конформации анилина и диметиланилина. Однако следует отметить, что электроно-графические исследования молекул (C₆H₅)₃N и C₆H₅NCH₂CH₂ были выполнены в 60-е годы с невысокой для настоящего времени точностью.

С точки зрения стереохимии к ариламинам близок 2-аминопирилидин



[49]. Молекула этого соединения более плоская, чем молекула анилина, угол выхода связи N—C_{аром} из плоскости NH₂-группы составляет 27°. Длина связи N_{амин}—C (1,33(1) Å) укорочена по сравнению с таковой C₆H₅NH₂.

Таким образом, конфигурация связей атома азота в ариламинах меняется от пирамидальной до почти плоской в зависимости от заместителей у атома азота и частично от заместителей в бензольном кольце.

Сравнение алифатических и ароматических аминов показывает, что $r(N—C)_{\text{алиф}} > r(N—C)_{\text{аром}}$ и $\bar{\alpha}_N$ (алиф.) < $\bar{\alpha}_N$ (аром.) ($\bar{\alpha}_N$ — среднее значение валентного угла атома азота).

Енамины типа R¹R²N—CR³=CR⁴R⁵ практически не изучены в газовой фазе. В микроволновом исследовании виниламина CH₂=CHNH₂ [50] полную структуру определить не удалось. При ряде допущений получены лишь с большими погрешностями только значения длины связи N—C (1,397(30) Å), и угла C=C—N (125,2(20)°), а также угол между связью N—C и продолжением биссектрисы угла HNH ($\theta = 34(5)$ °).

Отдельный класс соединений составляют амиды карбоновых кислот RC(O)NH₂ и их производные. Центральный фрагмент в молекулах амидов содержит связь N—C(O). Знание геометрии этого фрагмента имеет большое значение для установления строения пептидной группы в полипептидах.

Геометрия молекул простейших амидов исследовалась спектроскопическими и дифракционными методами и изучена достаточно подробно. Установлено, что атом азота в группе >NC(O) имеет плоскую конфигурацию связей. Длина связи N—C(O) короче связи N—CH₃ на ~ 0,1 Å. Длины связей молекул в газовой фазе и в кристалле различаются: в газовой фазе связь N—C(O) на 0,07 Å длиннее, а связь C=O на ~ 0,4 Å короче, чем в кристалле.

Подробно изложение данных по строению амидов в газовой фазе дано в книге Наумова В.А. и Китаевой О.Н. [51].

2. Мономерные аминопроизводные металлов

Электронографические исследования, проведенные в основном на рубеже второй половины 80-х годов, дают материал для обобщения особенностей геометрического строения мономерных аминопроизводных металлов, главным образом соединений с низким координационным числом (КЧ) атома металла.

Большая часть этих данных относится к соединениям с двухкоординированными атомами металлов II (*s*-элементы Be и Mg; *d*-элементы Zn, Cd, Hg) и VII—VIII групп (*d*-элементы Mn, Fe, Co), а также к соединениям с *p*-элементами IV группы Ge, Sn и Pb (табл. 3). Кроме того, имеются данные об аминопроизводных трехкоординированных Sc, La, Ce и Pr (*d*-элементов III группы и лантаноидов), а также о тетрааминопроизводных Ti, Zr и V, пентааминопроизводном Ta и гексааминопроизводном W (*d*-элементов IV—VI групп, табл. 4).

Двухкоординированное состояние не характерно для атомов более легких металлов II группы. Их аминопроизводные обычно склонны к ассоциации с образованием мостиковых систем, и КЧ атома металла при этом может достигать четырех и больше. В исследованных производных устойчивость двухкоординированных состояний атомов этих металлов обеспечивает большой объем заместителей N[SiMe₃]₂. Только атомы Hg отличаются отсутствием способности слишком расширять свою координационную сферу. Для объяснения такого различия координационных свойств в случае *d*-элементов II группы предлагается следующий механизм [61]. Если атомы азота образуют σ -связи с $sd_{\frac{1}{2}}$ -гибридными орбиталами двухкоординированных атомов этих элементов, то в случае атома Hg, вследствие близости $6s$ - и $5d$ -энергетических уровней, имеет место более полное смешивание, способствующее упрочнению связей Hg—N, по сравнению со связями Zn—N или Cd—N. При образовании же аддуктов степень смешивания *s*- и *d*-орбиталей атома Hg уменьшается, первичные

Таблица 3

Параметры (r_a) мономерных аминопроизводных двухкоординированных атомов металлов, полученные методом газовой электронографии

Молекула	Длины связей, Å		Валентные углы, град			Ссылки
	Э—N	N—Y	N≡N	ЭNY	YNY	

II группа

Be[N(SiMe ₃) ₂] ₂	1,562(24)	1,722(7)	180	115,4(4)	129,2(7)	[52]
Mg[N(SiMe ₃) ₂] ₂	1,91(3)	1,703(6)	180	114,0(12)	132(2)	[53]
Zn[N(SiMe ₃) ₂] ₂	1,824(14)	1,728(7)	180	114,8(10)	130,4(20)	[54]
Cd[N(SiMe ₃) ₂] ₂	2,03(2)	1,727(7)	180	114,0(6)	132,0(12)	[55]
Hg[N(SiMe ₃) ₂] ₂	2,01(2)	1,732(9)	180	116,0(10)	128(2)	[56]

VII—VIII группы

Mn[N(SiMe ₃) ₂] ₂	1,95(2)	1,718(6)	180	114,0(6)	132,1(12)	[57]
Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂	1,84(2)	1,723(5)	180	114,4(5)	131,2(10)	[57]
Co[N(SiMe ₃) ₂] ₂	1,84(2)	1,730(7)	180	114,7(7)	130,6(14)	[57]

IV группа

Ge[N(SiMe ₃) ₂] ₂	1,89(1)	1,743(6)	101(2)	121,1(7)	117,8	[58]
Sn[N(SiMe ₃) ₂] ₂	2,089(10)	1,74	96,0	117,3	125,4	[59]
Sn(NMe ₂) ₂ *	1,996(4)	1,483(3)	95(1)	118,1(3)	123,8	[60]
Pb[N(SiMe ₃) ₂] ₂	2,20(2)	1,75(1)	91(2)	119,6(8)	120,8	[58]

*Приведен параметр r_g .

Таблица 4

Параметры мономерных аминопроизводных металлов с координационным числом от трех до шести, полученные методом газовой электронографии

Молекула	Параметр	Длины связей, Å		Валентные углы, град			Ссылки
		Э—N	N—Y	NЭN	ЭNY	YNY	
III группа							
Sc[N(SiMe ₃) ₂] ₃	<i>r</i> _a	2,02(3)	1,715(8)	119,5(15)	116(1)	128(2)	[65]
La[N(SiMe ₃) ₂] ₃	<i>r</i> _a	2,36(3)	1,692(13)	110(3)		128(4)	[66]
Ce[N(SiMe ₃) ₂] ₃	<i>r</i> _a	2,33(4)	1,696(15)	112(3)	{ 108(2) <i>анти</i> 123(2) <i>син</i>	129(4)	[67]
Pr[N(SiMe ₃) ₂] ₃	<i>r</i> _a	2,31(4)	1,705(15)	113(3)	{ 108(2) <i>анти</i> 123(2) <i>син</i>	129(4)	[67]
IV группа							
Ti(NMe ₂) ₄	<i>r</i> _a	1,917(3)	1,461(2)	{ 114,2(17) 2-кп 107,2(9) 4-кп	124,3(3)	111,3	[68]
Zr(NMe ₂) ₄	<i>r</i> _g	2,071(11)	1,461(4)	{ 110,5(25) 4-кп 107,4(48) 2-кп	124,3(6)	111,3(12)	[69]
V—VI группы							
V(NMe ₂) ₄	<i>r</i> _a	1,879(4)	1,457(3)	{ 114,1(1) 4-кп 100,6(5) 2-кп	123,2(3)	113,6	[68]
Ta(NMe ₂) ₅	<i>r</i> _g	1,922(12)акс 2,034(12)баз	1,461(11)	{ 114,1(35)акс.-баз. 75,5(2)баз.		110,7(40)	[70]
W(NMe ₂) ₆	<i>r</i> _g	2,035(5)	1,453(4)	{ 180 90	125,6(4)	108,9(8)	[71]

Примечание. Префиксы: *анти*- и *син*- использованы для характеристики взаимного расположения SiMe₃-групп и атома металла Э относительно плоскости N₃ в триаминопроизводных Ce и Pr; акс. и баз. обозначают аксиальную и базальные связи Ta—N в молекуле пентакис(диметиламино)тантала и валентные углы между ними; 2-кп. и 4-кп. — двукратные и четырехкратные валентные углы NЭN в тетрааминопроизводных Ti, Zr и V (симметрия S₄); отличие между ними в том, что в плоскостях двукратных углов лежит ось S₄.

связи Hg—N ослабляются, а выигрыша энергии за счет дополнительной координации атомом металла, вероятно, не происходит, т.е. структура аддукта оказывается неустойчивой.

Присутствие объемных заместителей не менее существенно, по-видимому, и для стабилизации мономерных структур с двухкоординированными *d*-атомами Mn, Fe или Co и с *p*-элементами IV группы. Склонность этих соединений к ассоциации проявляется в образовании димеров как в кристалле, так и в газовой фазе. Газообразная структура одного из них — димера аминопроизводного олова(II) $\{Sn[NMe_2]_2\}_2$ — будет рассмотрена в разделе V.

Для атомов металлов III группы — Sc, La и лантаноидов — обычными являются КЧ 7, 8, 9, а с небольшими бидентантными лигандами типа нитратной группы возможны даже КЧ 10 и 12. Для стабилизации достаточно редких трехкоординированных состояний атомов этих элементов решающее значение также имеет объемность лигандов $N(SiMe_3)_2$.

а) Аминопроизводные *s*- и *d*-элементов II группы и *d*-элементов VII—VIII групп

Важными особенностями, общими для этих соединений, являются линейность фрагмента N—Э—N, плоская конфигурация связей аминного азота и ортогональное расположение двух пар концевых заместителей SiMe₃ в устойчивой молекулярной форме.

Для структур *d*-элементов II группы (Zn, Cd и Hg) первые две из этих особенностей следуют также из анализа колебательных спектров растворов [62] и УФ-спектров газовой фазы [63]. Однако спектральные данные не позволяют сделать выбор между ортогональной (D_{2d}) и плоской затененной (D_{2h}) конформациями остова Si₂N—Э—NSi₂. Результаты электронографических исследований однозначно свидетельствуют о D_{2d} симметрии равновесной формы. При этом имеет место торсионное движение большой амплитуды вокруг линейной цепочки N—Э—N. Высота потенциальных барьеров (V_2) в плоском переходном состоянии D_{2h} , полученная для аминопроизводных Mg, Zn, Cd и Hg, относительно невелика (соответственно, 3(1), 2,5(1,5), 1—2 и 2(1) ккал/моль) и практически неизменна, по крайней мере, в случае производных *d*-элементов.

Причиной возникновения барьера вращения в данном случае могло бы быть наличие дативных π -связей во фрагменте N—Э—N, ван-дер-ваальсовых взаимодействий между лигандами или комбинации этих факторов. Расчеты силового поля на основе колебательных спектров [62] показывают, что связи Э—N в рассматриваемых молекулах должны быть в существенной степени одинарными. В то же время, если принять, что в процессе внутреннего вращения остаются неизменными остальные (помимо угла вращения), геометрические параметры, то в плоской форме D_{2h} кратчайшие из расстояний между Me-группами хотя и уменьшаются по сравнению с таковыми в равновесной форме D_{2d} , но все же остаются больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. Поэтому существование барьера внутреннего вращения скорее можно было бы объяснить эффектами дативного π -взаимодействия, а не стерическими причинами. Хотя эти электронные эффекты очень малы, по-видимому, в данном случае, они ответственны за стабилизацию линейной формы фрагмента N—Э—N.

В качестве геометрического критерия кратности связей металл—азот можно рассмотреть разности между их длиной и длиной соответствующих связей металл—хлор.

	Be	Mg	Zn	Cd	Hg	Cl
$r(\text{Э—Cl})$, Å	1,75	2,18	2,06	2,21	2,25	1,99
$r(\text{Э—N})$, Å	1,56	1,91	1,82	2,03	2,01	1,76
Δ , Å	0,19	0,27	0,24	0,18	0,24	0,23

Так как атомы азота и хлора имеют одинаковые электроотрицательности, должны быть одинаковы и полярные поправки для соответствующих связей с металлом. Тогда, учитывая малую точность определения длин связей Be—Cl, Be—N, Cd—Cl,

$\text{Cd}-\text{N}$ и $\text{Hg}-\text{N}$, можно сказать, что эффект замены атома хлора атомом азота остается практически постоянным, а сами изменения Δ отнести к разности ковалентных радиусов атомов хлора и азота. Для хлоридов металлов трудно предполагать существенную кратность связей металл—хлор, так как атом хлора не может быть сильным донором электронов для атома металла.

Если исходить из общего принципа увеличения атомного радиуса при переходе от более легкого к более тяжелому элементу в группе, то в изменениях длин связей $\mathcal{E}-\text{N}$ в соединениях элементов II группы имеются две аномальные точки (табл. 3): при переходе от s -атома Mg к d -атому Zn и при переходе от атома Cd к атому Hg. Так, связь $\text{Mg}-\text{N}$ на $0,35 \text{ \AA}$ длиннее связи $\text{Be}-\text{N}$, а связь $\text{Cd}-\text{N}$ на $0,2 \text{ \AA}$ длиннее связи $\text{Zn}-\text{N}$. Однако длина связи $\text{Zn}-\text{N}$ благодаря значительному увеличению эффективного заряда ядра атома Zn, имеющего заполненную d -оболочку, оказывается меньше длины связи $\text{Mg}-\text{N}$ на $\sim 0,1 \text{ \AA}$. В свою очередь связь $\text{Hg}-\text{N}$ незначительно отличается по длине от связи $\text{Cd}-\text{N}$, что, по-видимому, объясняется сочетанием эффектов d -сжатия, f -сжатия и релятивистского сжатия.

Относительно короткая связь $\text{Be}-\text{N}$, возможно, является следствием некоторого усиления дативного π -взаимодействия, если принять во внимание малый радиус атома Be и его достаточно высокую акцепторную активность. В совокупности с увеличением межлигандных взаимодействий это должно привести к повышению барьера внутреннего вращения в молекуле $\text{Be}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ по сравнению с аминами остальных металлов II группы.

В соединениях металлов VII—VIII групп IV периода изменение длин связей $\mathcal{E}-\text{N}$ соответствует уменьшению атомного радиуса при переходе от более легкого к более тяжелому элементу. При этом характерно, что длина связи $\text{Mn}-\text{N}$ в пределах больших экспериментальных погрешностей все еще приближается к длине связи $\text{Mg}-\text{N}$, тогда как длины связей $\text{Fe}-\text{N}$ и $\text{Co}-\text{N}$ уже практически не отличаются от длины связи $\text{Zn}-\text{N}$.

Что касается параметров лигандов $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, то связи $\text{Si}-\text{N}$ в некоторых из рассмотренных соединений укорачиваются, тогда как в других их длина мало отличается от найденной в молекуле $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ ($r_a = 1,738(5) \text{ \AA}$ [64]). Наблюдаемые укорочения связей $\text{Si}-\text{N}$ обычно связывают с ростом полярности соответствующих связей $\mathcal{E}-\text{N}$, что приводит к усилинию дативного π -взаимодействия между атомами N и Si. Изменения валентных углов SiNSi в рассмотренных аминах металлов по сравнению с $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ ($131,3(15)^\circ$) незначительны. Большая величина этого угла, характерная для таких аминов, в данном случае определяется, по-видимому, главным образом внутрилигандными стерическими факторами. Сопоставление рассмотренных данных с димерными структурами аминопроизводных Mn и Co в кристалле показывает, что димеризация сопровождается значительным удлинением концевых связей $\mathcal{E}-\text{N}$ и уменьшением валентных углов $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ в концевых лигандах на $\sim 10^\circ$.

б) Структуры с двухкоординированными атомами p -элементов IV группы

Выше уже отмечалось, что использование объемных заместителей $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ позволяет получать более устойчивые мономерные соединения с двухкоординированными атомами Ge, Sn или Pb как в газовой фазе, так и в кристалле. При замещении $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -групп в производном $\text{Sn}(\text{II})$ на NMe_2 содержание мономера в газовой фазе уменьшается до $76 \pm 1\%$.

В отличие от аминопроизводных металлов II и VII—VIII групп для мономеров p -элементов IV группы характерны нелинейные фрагменты $\text{N}-\mathcal{E}-\text{N}$ (табл. 3). Вместе с тем плоская конфигурация связей аминного азота сохраняется. Обе плоскости NY_2 практически перпендикулярны плоскости $\text{N}\mathcal{E}\text{N}$.

Валентные углы NEN не превышают 101° . Они монотонно уменьшаются с ростом атомного номера Э, что характерно и для многих других соединений элементов главных подгрупп. Это соответствует известному правилу Бента, согласно которому при

увеличении разности электроотрицательностей атома Э и заместителя растет δ -характер несвязывающих србиталей атома Э. Возможно также, что определенную роль при этом играют межлигандные стерические отталкивания, ослабевающие в случае более длинных связей Э—N. Однако стерические эффекты, вероятно, в большей мере влияют именно на длину связей Э—N. Так, в молекуле $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ связь Sn—N почти на 0,1 Å короче, чем в молекуле $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, тогда как валентные углы NSnN в обеих молекулах практически одинаковы. Найденная для производных Ge и Sn разница в длинах связей Э(II)—N и Э(IV)—N вдвое меньше этой величины (см. табл. 3 и [2]). Если сравнивать молекулы $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ и $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$, то связь Sn—N в первой из них лишь на $\sim 0,05$ Å короче, чем во второй. В целом изменение длин связей Э(II)—N в рассматриваемых структурах отражает последовательное увеличение атомного радиуса при переходе от более легкого к более тяжелому элементу.

В кристаллической фазе длины связей Э—N мономеров практически такие же, как в молекулах в газовой фазе, в то время как углы NЭN увеличиваются на 10° и больше и становятся менее чувствительными к природе атома Э. Это, вероятно, связано с происходящим в кристалле изменением ориентации лигантов, так как реализующаяся в газовой фазе форма молекулы не благоприятствует эффективности упаковки. В результате этого изменения возникают более близкие внутримолекулярные контакты, а вызванное напряжение компенсируется раскрытием угла NЭN. Относительная легкость изменения ориентации $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -групп при переходе из газовой фазы в кристаллическую может свидетельствовать о пологости потенциальной функции внутреннего вращения.

в) Аминопроизводные d -элементов III группы и лантаноидов

Согласно рентгенографическим данным аминопроизводные элементов III группы состава Э $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ являются мономерами. Все соединения Э $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ можно подразделить на две группы, различающиеся конфигурацией фрагментов ЭN₃. Такое разделение соответствует также особенностям электронного строения атома металла. Производные p -элементов (Al, Ga, In, Tl) имеют плоскую форму остова ЭN₃ и симметрию D_3 для молекулы в целом. В исследованных производных d -элементов III группы и лантаноидов конфигурация ЭN₃-фрагмента пирамidalная с валентными углами NЭN, равными 115,5 (Sc), 117,8(1) (Nd) и 116,6° (Eu).

При переходе в газовую фазу в конфигурации окружения атомов d -элементов III группы и лантаноидов происходят значительные изменения (табл. 4).

По электронографическим данным в производном Sc конфигурация фрагмента ScN₃ становится практически плоской, тогда как в производных La, Ce и Pr (ближайших соседей Nd по периодической таблице) пирамидальность фрагмента ЭN₃ проявляется в гораздо большей степени, чем в кристалле. Измерения дипольных моментов и ИК-спектры также свидетельствуют о существовании в растворе молекул с плоским фрагментом ScN₃ [72], а колебательные спектры производных лантаноидов Pr и Nd подтверждают, что их структуры являются неплоскими как в кристалле, так и в газовой фазе, и в растворах [73]. Найденные в кристалле значения валентных углов NЭN очень близки друг к другу и, возможно, определяют молекулярную форму, наиболее благоприятную для кристаллической упаковки. Относительная легкость, с которой происходят изменения этих углов при изменениях состояния вещества, по-видимому, свидетельствует о пологой форме потенциальных функций инверсионного движения центрального атома Э в таких системах.

Пирамидальность конфигурации фрагмента ScN₃, возникающая в твердой фазе вследствие эффектов сил кристаллической упаковки, сопровождается также изменением геометрии лигандов. Значительно больше становится длина связей Si—N (1,751(2) Å), а угол SiNSi существенно уменьшается ($121,6(4)^\circ$). Можно предположить, что эти изменения определяются отталкивательными контактами Me...Me соседних групп N(SiMe₃)₂.

Следствием стерических требований очень объемных лигандов $N(SiMe_3)_2$ может быть их пропеллерообразная конфигурация, найденная в газовой фазе, как по отношению к плоскому фрагменту EN_3 в $\text{Sc}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (угол вращения $55(2)^\circ$), так и к пирамидальному EN_3 -фрагменту в производных Ce ($42(5)^\circ$) и Pr ($47(5)^\circ$). В кристаллической фазе конфигурация практически не изменяется, а величина угла вращения составляет $\sim 50^\circ$.

г) Аминопроизводные d -элементов IV—VI групп

Устойчивость мономерных структур производных d -элементов IV—VI групп уменьшается при переходе от более легкого к более тяжелому элементу группы, что обычно связывают с изменением ковалентных радиусов. Исследования бензольных растворов аминопроизводных Ti и Zr показали, в частности, что если молекулы $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ в растворе присутствуют в мономерной форме, то в случае $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ существует равновесная смесь мономер—димер.

Многие производные тантала и вольфрама в высших состояниях окисления также существуют в виде бинарных или псевдобинарных соединений. Поэтому данные о строении устойчивых мономерных аминопроизводных этих элементов вызывают большой интерес. Исследование строения $\text{V}(\text{NMe}_2)_4$ важно также с точки зрения влияния изменения конфигурации электронной оболочки центрального атома на структуру при переходе от d^0 -соединений Ti и Zr к d^1 -соединению V .

Одна из наиболее показательных характеристик состояния атомов аминного азота — конфигурация связей — во всех исследованных структурах найдена практически плоской (табл. 4), что, по-видимому, определяется $p_\pi-d_\pi$ -взаимодействиями атома азота с атомом металла. В то же время изменения ковалентного радиуса атомов металла, а также координационного числа последних, могут существенно сказываться на форме потенциальной функции веерно-инверсионного движения аминогруппы, влияя на степень ее пологости благодаря стерическим эффектам.

Ковалентный радиус атома Zr ($1,45 \text{ \AA}$) значительно больше, чем атомов Ti ($1,32 \text{ \AA}$) или W ($1,30 \text{ \AA}$). О большей пологости потенциальной функции инверсии аминогруппы в молекуле $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ по сравнению с $\text{W}(\text{NMe}_2)_6$ свидетельствует заметное увеличение средней амплитуды колебаний для расстояния Zr...C ($0,162(8) \text{ \AA}$) по сравнению с W...C ($0,085(1) \text{ \AA}$), тогда как амплитуда колебаний для расстояний C...C в обеих молекулах практически одинаковы.

Найденное различие в длинах связей Zr—N и Ti—N ($0,154 \text{ \AA}$) хорошо соответствует разности приведенных выше ковалентных радиусов. В то же время для связей Zr—N и W—N подобная разность, полученная из эксперимента ($0,036 \text{ \AA}$), много меньше оцененной. Следовательно, реальный радиус атома W в молекуле $\text{W}(\text{NMe}_2)_6$ недооценивается, и возможной причиной отклонения являются межлигандные стерические взаимодействия. Следует отметить, что длина связи W—N в газовой фазе ($2,035(5) \text{ \AA}$) хорошо согласуется с найденной в кристаллическом $\text{W}(\text{NMe}_2)_6$ ($2,032(25) \text{ \AA}$ [71]). Сама молекула $\text{W}(\text{NMe}_2)_6$ в обеих фазах имеет одинаковую симметрию остова T_h , который содержит ортогональные плоские фрагменты $\text{C}_2\text{N—W—NC}_2$ с линейными цепочками N—W—N .

Молекулярные структуры исследованных тетрааминопроизводных Ti , Zr и V имеют симметрию S_4 . Конфигурация фрагмента EN_3 в них отклоняется от симметрии T_d , что особенно заметно в соединении V . Это подтверждают также спектральные данные [74]. Двугранные углы $\text{N}\text{Э}\text{N}$, характеризующие поворот плоскости аминогруппы относительно плоскости $\text{N}\text{Э}\text{N}$, содержащей ось S_4 , изменяются в этих структурах от $51(1)$ (Ti) до $69(9)$ (Zr) и $71(2)^\circ$ (V).

С увеличением радиуса центрального атома металла при переходе от Ti к Zr , возможно, сопряжено несколько меньшее отличие валентных углов NZrN от тетраэдрического ($109,47^\circ$). Как отмечают авторы исследования [69], отклонение симметрии

остова молекулы $Zr(NMe_2)_4$ от T_d нельзя считать статистически значимым. Возможно, также, если судить по большой погрешности определения валентных углов фрагмента ZrN_4 и по отсутствию влияния изменений этих углов (в пределах $\pm 2^\circ$) на величину остальных параметров, что фрагмент ZrN_4 является в достаточной степени нежестким и легко деформируемым.

Представляют интерес результаты рентгенографического исследования диамагнитной d^2 -структурой $Mo(NMe_2)_4$ [75]. Кристаллическая ячейка содержит две независимые молекулы, имеющие близкую к D_{2d} симметрию (угол N—Mo—N—C $\sim 90^\circ$). Величина углов NMoN в этих молекулах изменяется, однако, совершенно произвольно от 107,3(2) до 112,5(2) $^\circ$ (ср. величина 109,5(19) $^\circ$), т.е. определяется главным образом межмолекулярными силами. Влияние электронной конфигурации d^2 центрального атома Mo на структуру $Mo(NMe_2)_4$, по-видимому, менее существенно.

Вывод о деформационных колебаниях большой амплитуды в осте EN_4 тетрааминопроизводных Ti, Zr и V, по мнению авторов [68, 69], подтверждается также значительной величиной средних амплитуд колебаний, полученных для расстояний N...N (0,22(3), 0,14(3) и 0,19(4) Å, соответственно в производных Ti, V и Zr). Однако большая экспериментальная погрешность скорее объективно отражает то обстоятельство, что вклад расстояний N...N в дифракционную картину слишком мал на фоне более сильных или многочисленных вкладов Э...С, С...С и N...С и, следовательно, определяется ненадежно.

Это же обстоятельство, по-видимому, лишает смысла обсуждение полученных различий в соотношениях между величинами двухкратных и четырехкратных валентных углов NЭN в рассматриваемых производных (см. табл. 4), в том числе и с точки зрения возможного влияния изменения конфигурации электронной оболочки центрального атома.

Молекула $Ta(NMe_2)_5$ имеет симметрию C_{2v} , причем фрагмент TaN_5 образует исаженную квадратную пирамиду. Особенность структуры состоит в том, что аксиальная связь Ta—N на 0,1 Å короче базальных связей.

III. ИМИНО-, КАРБОДИИМИДО- И АЗИНОПРОИЗВОДНЫЕ

В иминопроизводных (табл. 5) длина связи N=C относительно мало изменяется под влиянием заместителей. Однако валентный угол атома азота существенно увеличивается при переходе от молекулы $FN=CF_2$ к $CIN=CCl_2$ и далее к $Me_3CN=CH-CH=NCMe_3$ из-за значительных стерических взаимодействий.

Карбодиимины (табл. 6) имеют кумуленовый тип связей атома углерода и поэтому связи N=C в них короче, чем в иминах. Значительное увеличение валентного угла X—N=C (X = Si, Ge, P) по сравнению с таковым в иминах может быть обусловлено стерическими и электронными эффектами присоединения к атому азота гетероатомов Si, Ge и P. Интересно отметить, что при переходе к более объемным $SiMe_3$ - и $GeMe_3$ -заместителям угол X—N=C становится несколько меньше, чем в SiH_3 - и GeH_3 -производных. Следовательно, рассмотренное увеличение валентных углов Si—N=C и Ge—N=C вызвано, по-видимому, стереоэлектронными эффектами атомов Si и Ge.

Кумуленовая система связей в аллене $H_2C=C=CH_2$ имеет симметрию D_{2d} с диэдрическим углом H—C=C=C—H 90° . Однако в производных карбодиимида расположение концевых групп характеризуется значительно меньшим диэдрическим углом. Для изучения этой особенности требуются более систематические исследования и квантовохимические расчеты.

Азинопроизводные (табл. 7) представляют собой диеновые системы, т.е. классические сопряженные системы двойных связей. Подобно тому, как это имеет место в производных бутадиена, в них наблюдается укорочение центральной связи N—N по сравнению с таковой в гидразине (1,449(2) Å [88]). Однако укорочение связи N—N в молекуле формальдазина $H_2C=N-N=CH_2$ ($\sim 0,05$ Å) меньше сокращения связи C—C в бутадиене по сравнению с этаном (0,07 Å [2]). Это может быть объяснено меньшим

Таблица 5

Микроволновые и электропографические данные для иминопроизводных

Молекула	Метод	Параметр	N=C, Å	X—N=C, град	Ссылки
HN=CH ₂	МВ	r_g	1,273	110,4	[76]
FN=CF ₂	МВ + ГЭ	r_a^0	1,274(6)	107,9(2)	[77]
CIN=CCl ₂	ГЭ	r_a^0	1,266(5)	117,1(4)	[78]
Me ₃ CN=CH—CH=NMe ₃	ГЭ	r_a	1,283(6)	122,8(15)	[79]

Таблица 6

Электропографические данные (r_a) для производных карбодинимида

Молекула	N=C, Å	X—N=C, град	τ , град*	Ссылки
H ₃ SiN=C=NSiH ₃	1,206(5)	150,6(12)**	—	[80]
Me ₃ SiN=C=NSiMe ₃	1,216(4)	142,0(11)	44(2)	[81]
H ₃ GeN=C=NGeH ₃	1,184(9)	138,0(5)	75	[82]
Me ₃ GeN=C=NGeMe ₃	1,219(5)	131,4(9)	59(4)	[81]
F ₂ PN=C=NPF ₂	1,240(5)	132,8(5)	55	[83]

*Двугранный угол между плоскостями XNC и CNX.

**Авторы [80] предполагают, что равновесное значение валентного угла Si—N=C равно 180° и поэтому фрагмент Si—N=C=N—Si — линейный.

Таблица 7

Электропографические данные для азинопроизводных

Молекула	Параметр	Длины связей, Å		Углы, град		Ссылки
		N=C	N—N	N—N=C	C=N—N=C	
H ₂ C=N—N=CH ₂	r_g	1,280(2)	1,402(4)	114,5(4)	180*	[84]
F ₂ C=N—N=CF ₂	r_a	1,264(7)	1,421(12)	112,7(9)	153(5)**	[85]
Cl ₂ C=N—N=CCl ₂	r_g	1,267(4)	1,389(9)	117,3(10)	139(7)*	[84]
Br ₂ C=N—N=CBr ₂	r_g	1,274(10)	1,381(23)	117,4(27)	121(9)*	[84]
MeH ₂ N—N=CHMe	r_a	1,277(4)	1,436(12)	110,5(7)	160—180**	[86]
F ₃ C—C=N—N=C—CF ₃	r_a	1,257(11)	1,349(19)	121,9(7)	52,4	[87]
		F ₂ C—CF ₂ —CF ₂				

*Приведена величина диэдрического угла в минимуме потенциальной функции внутреннего вращения (угол 180° соответствует плоской *anti*-форме). В случае H₂C=N—N=CH₂ расчетом МП2/6-31ГФ** [84] найден еще один менее глубокий минимум при угле C=N—N=C ~ 90° (см. текст).

**Приведена эффективная величина, обусловленная усреднением по кротильному колебанию большой амплитуды относительно связи N—N (см. текст).

координационным числом атома N. Экспериментальные средние значения длины связей N—N (r_g , r_a) в ряду галогенозамещенных формальдазина (табл. 7) найдены с достаточно большой погрешностью, что не позволяет проследить закономерность их изменения.

Неэмпирические квантовохимические расчеты в приближении Хартри—Фока с базисами 6-31ГФ** [85] и 6-31ГФ* [84] свидетельствуют о последовательном укорочении этой связи в равновесных *транс*- или близких к ней конформациях формальдазина и его тетрафтор- и тетрахлорпроизводных (соответственно, от 1,40 к 1,39 и 1,37 Å).

Согласно этим расчетам, изменение длины связи N—N в процессе внутреннего вращения составляет 0,04 Å. При этом в случае формальдазина длина связи N—N минимальна в *гомо*-форме (1,37 Å), а в предрасполагающих к сопряжению плоских *цис*- и *транс*-формах возрастает до 1,41 и 1,40 Å, тогда как в галогенозамещенных монотонное изменение происходит от наименьшей величины в *цис*-форме к наибольшей в *транс*-форме.

Большой интерес вызывает конформация C=N—N=C. Данные эксперимента и расчетов хорошо согласуются в том, что потенциальные функции внутреннего вращения формальдазина и его галогенозамещенных имеют достаточно пологую поверхность в широкой области близ *транс*-формы и высокий барьер в *цис*-положении. Высота барьера составляет 14,6 ккал/моль для молекулы формальдазина (расчет МП2/6-31ГФ**), 14,2 и 26,5 ккал/моль для тетрафтор- и тетрахлорпроизводных (МП2/6-31ГФ*/6-31ГФ*) [84]. Расчет на уровне Хартри—Фока дает величину барьера лишь на 2 ккал/моль выше. Эти значения в 2—3 раза больше полученных расчетами на уровне Хартри—Фока значений для высот барьеров в бутадиене, глиоксале и их фторпроизводных (см. [85] и ссылки в ней). Форма потенциальной кривой в пологой области, положение и число минимумов на ней в существенной степени зависит от присутствующих в молекуле заместителей. Так, для молекулы формальдазина помимо основного минимума, отвечающего плоской *транс*-форме, неэмпирический расчет [84] дает также слабый минимум в области *гомо*-формы (диэдрический угол C=N—N=C составляет ~ 90°) с энергией на 0,75 ккал/моль выше. При этом барьер перехода от *транс*-к *гомо*-форме очень низок и составляет лишь 0,85 ккал/моль.

В отличие от этого в молекуле F₂C=N—N=CF₂, согласно расчетам [84], минимум, отвечающий *транс*-положению, является единственным. Электронографическое исследование фторзамещенного формальдазина [85] дает для угла C=N—N=C эффективную величину 153(5)°, обусловленную усреднением по крутильному колебанию большой амплитуды. Такая неплоскость средней конфигурации связана с тем, что равновесная *транс*-форма имеет плоскость симметрии. При крутильных колебаниях поворот на один и тот же угол в разные стороны от плоскости симметрии приводит к двум эквивалентным конфигурациям. Таким образом, усреднение по конфигурациям, которое получается при анализе электронографического эксперимента без учета колебания большой амплитуды (в рамках так называемой статической модели), приводит к эффективной неплоской конфигурации молекулы.

Потенциальная функция внутреннего вращения молекулы Cl₂C=N—N=CCl₂ имеет минимум в области *гомо*-формы. Экспериментальная величина диэдрического угла C=N—N=C в положении минимума (139(7)°), полученная в рамках анализа с учетом крутильного колебания большой амплитуды (при использовании так называемой динамической модели), хорошо согласуется со значением, полученным в результате квантовохимического расчета [84]. Оценка высоты барьера в переходном состоянии, отвечающем плоской *транс*-форме, не превышает однако 0,1 ккал/моль.

В молекуле Br₂C=N—N=CBr₂ по электронографическим данным высота барьера вращения в плоской *транс*-форме (1,4(12) ккал/моль) должна быть значительно выше, чем в хлорном аналоге, а минимуму потенциальной функции в *гомо*-положении соответствует большее отклонение от *транс*-формы (121(9)°).

По-видимому, в *транс*-конформациях Cl- и Br-производных формальдазина возникают значительные стерические отталкивания между атомами Cl или Br и находящимися в *цис*-положении к ним неподеленными парами атомов N. О важности стерических факторов свидетельствует найденное расчетами [84, 85] заметное увеличение валентных углов N—N=C при переходе от *транс*- к *цис*-форме для формальдазина и его тетрафтор- и тетрахлорпроизводных (соответственно на 10, 15 и 20°).

IV. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Различают С-, N- и O-нитросоединения с группами CNO_2 , NNO_2 , ONO_2 соответственно. Структурные данные по нитросоединениям, полученные вплоть до 1979 г., обобщены в обзоре [89]. В настоящем обзоре приведены результаты изучения строения молекул всех трех типов нитросоединений, опубликованные за последние годы. Из С-нитросоединений наибольшее внимание уделено исследованию ароматических галоген- и полинитробензолов, а также нитродифенилов.

1. Ароматические С-нитросоединения

Основные геометрические параметры ряда производных нитробензола в газовой фазе приведены в табл. 8.

Геометрия ароматических нитросоединений, как отмечалось ранее [4, 5, 90], обусловлена взаимным влиянием в системе «нитрогруппа—бензольное кольцо—заместитель». Дальнейшие исследования подтверждают этот вывод.

Для всех соединений данного типа характерна деформация бензольного кольца под влиянием нитрогруппы и заместителей (Cl , Br , I , CH_3). Присоединение электроноакцепторных групп к бензольному кольцу приводит к увеличению валентного угла *инсо*-атома углерода [90, 91]. Наиболее заметно это проявляется в пара- и мета-замещенных нитробензолах. В молекулах 1-хлор- и 1-бром-2,6-динитробензолов именно нитрогруппы ответственны за деформацию бензольного кольца, влияние атомов хлора и брома незначительно. Более четко конкурирующее влияние нитрогруппы и атомов хлора(брома) проявляется в *сим*-тригалогенитробензолах. К сожалению, ошибки эксперимента не позволяют более детально обсуждать этот вопрос.

Наибольшая деформация бензольного кольца наблюдается в молекуле *сим*- $\text{C}_6(\text{CH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$, где электронакцепторные группы NO_2 и электронодонорные группы CH_3 взаимно дополняют друг друга. Это видно из сопоставления данных табл. 9.

В ряде ароматических нитросоединений, приведенных в табл. 8, длины связей $\text{C}=\text{C}$ в бензольном кольце меньше, чем в незамещенном бензоле. Это относится к *o*-хлор- и *o*-бромнитробензолам (ранее такая особенность отмечалась и для *сим*-тринитро- и *n*-динитробензолов [111]). Однако в *сим*- $\text{C}_6\text{Cl}_3(\text{NO}_2)_3$, где точность определения относительно высокая, сокращение связи $\text{C}=\text{C}$ отсутствует (в несимметричных нитроизвестных можно предполагать некоторую неравнозначность связей $\text{C}=\text{C}$, но определить ее экспериментально методом газовой электронографии практически невозможно). Средняя длина связи $\text{C}=\text{C}$ в нитробензолах не зависит от числа NO_2 -групп.

Анализ параметров нитрогруппы показывает, что разброс в длинах связей $\text{N}=\text{O}$ (среднее значение 1,228 Å) не превышает 0,015 Å. Среднее значение угла ONO составляет 125°, но величины этого угла в ряду производных нитробензола различаются довольно значительно.

Длины связей $\text{C}-\text{NO}_2$ определены с довольно большими ошибками. Среднее значение $r(\text{C}-\text{NO}_2)$ составляет 1,47 Å. Из-за относительно больших ошибок в определении $r(\text{C}-\text{NO}_2)$ и малых ее изменений трудно выявить влияние заместителей на длину этой связи, а также установить зависимость $r(\text{C}-\text{NO}_2)$ от угла поворота нитрогруппы. Из данных по изменениям $r(\text{C}-\text{N})$ и угла Φ_{NO_2} для галогенитробензолов (табл. 8) следует, что определенной зависимости между ними нет.

На рис. 1 показана зависимость длины связи $\text{C}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) для различных положений заместителя X в галогенитробензолах.

Под влиянием нитрогруппы в молекулах хлорнитробензолов наблюдается некоторое укорочение связи $\text{C}-\text{Cl}$ в орто- и пара-замещенных нитропроизводных по сравнению с хлорбензолом (1,737(6) Å [112]). В *m*-хлорнитробензоле такого укорочения связи $\text{C}-\text{Cl}$ нет.

Сокращение связи $\text{C}-\text{Cl}$ в *o*-хлорнитробензолов подтверждается также данными

Таблица 8

Основные геометрические параметры молекул ряда ароматических нитросоединений в газовой фазе по данным метода газовой электронографии (r_g -структуря)

Соединение	Длины связей, Å				Валентные углы, град			Φ_{NO_2} , град	Ссылки
	C=C	C-N	N=O	C-X*	ONO	CC _N C	CC _X C		
C ₆ H ₅ NO ₂	1,399(3)	1,486(4)	1,223(3)	—	125,3(2)	123,4(3)	—	13(1)	[92]
<i>o</i> -ClC ₆ H ₄ NO ₂	1,387(2)	1,462(12)	1,226(2)	1,721(3)	123,6(10)	121,4(12)	121,7(7)	34(3)	[93]
<i>m</i> -ClC ₆ H ₄ NO ₂	1,388(3)	1,442(10)	1,243(3)	1,746(6)	122,6(10)	123,0(15)	121,5(12)	13(6)	[94]
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄ NO ₂	1,388(4)	1,469(19)	1,233(4)	1,710(7)	123,2(16)	122,6(12)	120,4(10)	19(5)	[95]
2,6-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ Cl	1,395(3)	1,447(4)	1,229(2)	1,712(5)	123,0(3)	121,6(4)	118,9(6)	54(1)	[96]
1,3,5-Cl ₃ -2,6-(NO ₂) ₂ C ₆ H	1,400(6)	1,469(15)	1,228(7)	1,705(6)	129,2(30)	120,9(14)	119,7(5)	65(1)	[97]
<i>сим</i> -C ₆ Cl ₃ (NO ₂) ₃	1,399(3)	1,464(6)	1,217(2)	1,699(4)	131,4(24)	120,6(5)	119,4(15)	79(1)	[98]
<i>o</i> -BrC ₆ H ₄ NO ₂	1,386(3)	1,494(14)	1,218(3)	1,894(6)	128,6(15)	120,4(24)	119,6(12)	43(3)	[99]
<i>m</i> -BrC ₆ H ₄ NO ₂	1,394(3)	1,448(14)	1,238(3)	1,865(8)	121,8(14)	121,4(15)	121,4(10)	25(5)	[99]
<i>n</i> -BrC ₆ H ₄ NO ₂	1,399(3)	1,455(12)	1,240(4)	1,895(7)	125,0(7)	121,6(6)	122,6(6)	19(3)	[100]
2,6-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ Br	1,393(3)	1,468(9)	1,229(3)	1,899(9)	125,6(9)	122,7(9)	117,1(12)	58(3)	[99]
<i>сим</i> -C ₆ Br ₃ (NO ₂) ₃	1,402(7)	1,455(16)	1,242(5)	1,886(6)	133,8(20)	121,6(11)	118,4(11)	77(1)	[101]
<i>o</i> -IC ₆ H ₄ NO ₂	1,398(3)	1,472(22)	1,238(4)	2,096(10)	122,4(9)	122,3(14)	118,6(11)	60(4)	[102]
<i>m</i> -IC ₆ H ₄ NO ₂	1,392(2)	1,490(17)	1,227(3)	2,100(9)	124,0(5)	124,0(10)	121,9(7)	14(5)	[102]
<i>n</i> -IC ₆ H ₄ NO ₂	1,397(2)	1,459(14)	1,229(2)	2,103(8)	122,4(6)	122,2(6)	122,2(4)	16(1)	[103]
<i>сим</i> -C ₆ (CH ₃) ₃ (NO ₂) ₃	1,397(2)	1,487(8)	1,221(2)	1,482(11)	126,8(6)	123,5(8)	116,5(8)	72(1)	[104]
<i>сим</i> -C ₆ (OH) ₃ (NO ₂) ₃	(1,393)	1,491(7)	1,231(3)	1,371(7)	124,9(8)	120,0(11)	118,4(6)	12(7)	[105]
<i>o</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ SeBr	1,396(6)	1,466(24)	1,229(8)	1,917(11)	124,8(6)	123,7(6)	—	0	[106]
<i>o</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ SCl	1,397(3)	1,459(9)	1,229(3)	1,776(5)	125,1(40)	123,0(3)	—	0	[107]

*X — заместитель, отличный от NO₂-группы (X = Cl, Br, I, CH₃, OH, SeBr, SCl).

Валентные углы CC_XC (град) в молекулах $\text{C}_6\text{X}_3(\text{NO}_2)_3$ и $\text{C}_6\text{H}_3\text{X}_3$

X	$\text{C}_6\text{X}_3(\text{NO}_2)_3$	Ссылки	$\text{C}_6\text{H}_3\text{X}_3$	Ссылки	
Cl	119,4(5)	[120, 6(5)]*	[98]	122,0(2)	[108]
Br	118,4(11)	[121,6(11)]	[101]	120,4(8)	[109]
CH_3	116,5(8)	[123,5(8)]	[104]	118,2(2)	[110]
NO_2	—	—	—	123,0(9)	[111]

* В квадратных скобках приведены значения углов $\text{CC}_{\text{NO}_2}\text{C}$.

для 1-хлор-2,6-динитробензола, сим-трихлорнитробензола и 1,3,5-трихлор-2,6-динитробензола.

В о- и *n*-бромнитробензолах длины связи C–Br практически совпадают с длиной этой связи в бромбензole (1,899(3) Å) [113]. Это подтверждается также данными для 1-бром-2,6-динитробензола. Самая короткая связь C–Br найдена экспериментально в *m*-Br $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, что не соответствует тенденции, обнаруженной для других молекул и результатам расчетов *ab initio* [102].

Для иоднитробензолов изменения длин связей C–I очень малы. Как и в случае связи C–Br, здесь не наблюдается влияние нитрогруппы, находящейся в орто- или пара-положении, на длину связи C–I.

На рис. 1 приведены также результаты расчетов *ab initio* молекул фтор-, хлор-, бром- и иоднитробензолов. Самые большие изменения длин связей C–X получены для фторнитробензолов, а самые малые — для иоднитробензолов.

Влияние нитрогрупп на длины связей C–Cl, C–Br и C–CH₃ (в Å) интересно проследить, сопоставляя данные, полученные для симметричных 1,3,5-производных:

	C–Cl	C–Br	C–CH ₃
1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{X}_3$	1,734(2)	1,877(4)	1,509(2)
1,3,5- $\text{C}_6(\text{NO}_2)_3\text{X}_3$	1,699(4)	1,886(6)	1,482(11)

Сравнение показывает, что связи C–Cl и C–CH₃ укорачиваются при переходе к нитро- производным. Для связи C–Br из-за относительно больших ошибок эксперимента это различие статистически незначимо.

Для молекулы нитробензола потенциал внутреннего вращения NO₂-группы, согласно микроволновым данным [114], имеет минимум при $\Phi_{\text{NO}_2} = 0^\circ$, т.е. при плоской конфигурации молекулы. Барьер вращения составляет 2,9 ккал/моль. Электронографическое исследование позволяет определить среднее значение двугранного угла между плоскостями бензольного кольца и нитрогруппы, которое для $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ не совпадает с равновесным, а равно 13° [92]. Такая же ситуация, по-видимому, имеет место для мета- и пара-производных нитробензола; где минимум потенциала внутреннего вращения NO₂-группы соответствует 0°, а неплоские конформации, определенные электронографически, связаны с крутильными колебаниями нитрогрупп. Учет этих колебаний приводит к плоским равновесным моделям с барьером вращения $V_2 \sim 4-5$ ккал/моль [115].

В молекулах орто-производных нитробензола имеются значительные стерические затруднения, и равновесные конфигурации являются существенно неплоскими. Поэтому можно предполагать, что в орто-динитропроизводных и 1-галоген-2,6-динитропроизводных экспериментально определенные конформации близки к равновесным.

В сим-тринитрозамещенных бензолах $\text{C}_6(\text{NO}_2)_3\text{X}_3$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3$) средние двугранные углы составляют ~80°. Если равновесная конфигурация отвечает углу $\Phi_{\text{NO}_2} = 90^\circ$, то можно ожидать, что колебательные эффекты будут нарушать высокую симметрию равновесной конфигурации, приводя к уменьшению двугранного угла Φ_{NO_2} .

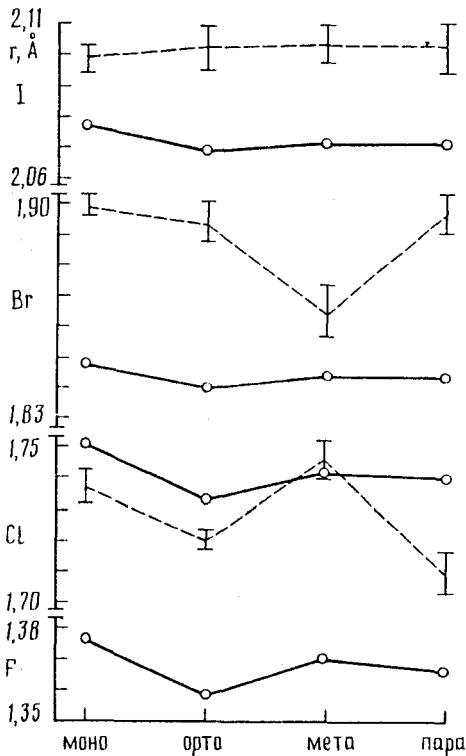


Рис. 1. Зависимость экспериментально определенной длины связи $r_g(\text{C}-\text{X})$ (пунктирная линия) и соответствующей длины связи $r_e(\text{C}-\text{X})$ (сплошная линия), полученной из неэмпирических расчетов, от положения X в галогенитробензоле. В расчетах использованы следующие базисы: 6-31ГФ для $\text{X}=\text{F}$, 3-21ГФ* для $\text{X}=\text{Cl}$ и ОСТ-3ГФ* для $\text{X}=\text{Br}$ и I соответственно. Обозначение «моно» относится к галогенбензолу, «ортто», «мета» и «пара» – к положению заместителя $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ в галогенитробензоле

Таким образом, орто-замещенные нитробензолы являются стерически «перегруженными» молекулами, а наибольшие стерические напряжения возникают в симтиазамещенных нитробензолах.

Определяющим фактором, уменьшающим стерические напряжения, является поворот нитрогрупп на угол ϕ . Сопоставление кратчайших расстояний $\text{Cl} \dots \text{O}$, $\text{Br} \dots \text{O}$, $\text{CH}_3 \dots \text{O}$ и соответственно $\text{Cl} \dots \text{N}$, $\text{Br} \dots \text{N}$ и $\text{CH}_3 \dots \text{N}$ с суммами ван-дер-ваальсовых радиусов в случае сим-гексазамещенных нитробензолов показывает, что расстояния между несвязанными атомами $\text{X} \dots \text{O}$ близки к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов, в то время как расстояния $\text{X} \dots \text{N}$ значительно меньше соответствующей суммы.

Молекулы o -(NO₂)C₆H₄SCl и o -(NO₂)C₆H₄SeBr являются плоскими с межъядерными расстояниями O...S (2,36 Å) и O...Se (2,39 Å), укороченными по сравнению с суммами ван-дер-ваальсовых радиусов (3,13 Å (O...S) и 3,30 Å (O...Se)). Плоские конформации этих молекул, в которых атомы S и Se сближаются с NO₂-группой, могут быть результатом сопряжения неподеленных пар S и Se с электронной системой нитрогруппы (система «донор—бензольное кольцо—акцептор»), а также внутримолекулярной координации этих атомов кислородом нитрогруппы.

Плоская конформация определена также для молекулы C₆(OH)₃(NO₂)₃. Этот результат совпадает с полученными ранее данными для молекул o -нитрофенолов в кристаллической фазе, в которых предполагается внутримолекулярная водородная связь. По аналогии можно ожидать наличие связи такого рода и для молекул в газовой фазе.

Геометрические параметры молекул нитропроизводных дифенила, дифенила и нитробензола

Параметры						
	ГЭ [122]	PCA [120]	ГЭ [121]	ГЭ [123]	ГЭ [117]	ГЭ [92]

Длины связей, Å

$\text{C}-\text{C}$	1,499(27)	1,499(16)	1,481(36)	1,507(39)	1,509(4)	—
$\text{C}=\text{C}$	1,402(2)	1,393(20)	1,395(3)	1,394(2)	1,400(5)	1,399(2)
$\text{C}-\text{N}$	1,479(8)	1,532(22)	1,466*	1,482(17)	—	1,486(2)
$\text{N}=\text{O}$	1,223(6)	1,201(18)	1,207(13)	1,220(5)	—	1,223(2)
Углы, град.						
ONO	125,4(6)	128,6(24)	123,8(15)	127,8(9)	—	125,4(2)
$\text{CC}_\text{N}^\text{C}$	123,6(15)	126,9(16)	123,8*	124,8(6)	—	123,4(2)
$\Phi_{\text{C}-\text{C}}$	50,3(51)	32,7	64,8(51)	87,2(83)	44,4(12)	—
Φ_{NO_2}	-25,0(48)	10,0(13)	-64,1(70)	-24,8(75)	—	13,3(10)

* Фиксированы в согласии с экспериментом.

Расстояние $r(\text{O}_{\text{NO}_2}\dots\text{H}_{\text{OH}})$, равное 1,55(5) Å, между соседними NO_2 - и OH -группами значительно сокращено по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Н и О (2,45 Å), а угол О–Н...О составляет 116°.

По нитропроизводным дифенила имеются весьма немногочисленные структурные данные, относящиеся в основном к кристаллам. До недавнего времени только одно соединение, 6,6'-динитродифенил-2,2'-дикарбоновая кислота, было изучено в газовой фазе [116].

Характерной особенностью молекул нитропроизводных дифенила, как и незамещенного дифенила [117], является поворот одного бензольного кольца относительно другого вокруг центральной связи $\text{C}-\text{C}$. Так в «свободной» молекуле 6,6'-динитродифенил-2,2'-дикарбоновой кислоты угол поворота колец $\Phi_{\text{C}-\text{C}}$ составляет 71°, а угол поворота нитрогруппы Φ_{NO_2} равен 30°.

Из исследованных нитропроизводных дифенила в кристалле наибольший угол поворота колец (86°) наблюдается в 2-нитрононафтодифениле [118]. В этом соединении имеет место также значительный поворот нитрогруппы (56°). В соединениях с нитрогруппами в пара-положениях (4-нитродифениле [119] и 4,4'-динитродифениле [120]) отмечается почти копланарное расположение этих групп и бензольного кольца, т. е. их конформация аналогична пара-производным бензола. Длина центральной связи $\text{C}-\text{C}$ в нитропроизводных дифенила в пределах ошибки эксперимента близка к длине связи в незамещенном дифениле (1,49 Å).

В настоящее время выполнена серия работ [121—123], в которых проведено электронографическое исследование нескольких производных дифенила: 4,4'-динитродифенила, 2-нитродифенила и 2,2'-динитро-4,4'-дихлордифенила.

Полученные результаты в сопоставлении с данными для дифенила и нитробензола приведены в табл. 10. Для 4,4'-динитродифенила проведено также сравнение электронографических данных с данными рентгеноструктурного анализа.

Эти результаты дополняют и подтверждают геометрические особенности строения нитродифенилов, отмеченные ранее. В частности, сопоставляя величины углов поворота $\Phi_{\text{C}-\text{C}}$ можно отметить, что введение нитрозаместителей в пара-положение к центральной связи $\text{C}-\text{C}$ не оказывает статистически значимого влияния на конформацию дифенильного фрагмента.

В то же время введение NO_2 -группы в орто-положение к связи $\text{C}-\text{C}$ приводит к увеличению на 20° угла поворота бензольных колец друг относительно друга (~ 65°),

по сравнению с незамещенным дифенилом. Максимальное значение угла φ_{C-C} наблюдается в 2,2'-динитро-4,4'-дихлордифениле (87°), т.е. в наиболее стерически напряженной молекуле.

Основное отличие структурных параметров 4,4'- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ в свободной молекуле и в кристалле наблюдается в величине центрального торсионного угла φ_{C-C} . Остальные структурные параметры сопоставимы в пределах ошибок. Такой же вывод был сделан ранее при сопоставлении геометрии незамещенного дифенила в газовой фазе и кристалле.

Как и в случае монозамещенных производных бензола, присоединение нитрогруппы к кольцу дифенила приводит к увеличению эндоциклического угла при атоме углерода, связанном с нитрогруппой, по сравнению с тригональным значением.

2. N-нитрамины (N-нитросоединения)

В N-нитраминах непосредственно взаимодействуют электронодонорная аминогруппа и электроноакцепторная нитрогруппа. Геометрия молекул этих соединений существенно зависит от заместителей у атома аминного азота [89]. Речь идет в первую очередь об изменениях длин связей N-N и пирамидальности аминного азота.

Однако несмотря на достаточно большое число экспериментальных исследований N-нитраминов [89] до сих пор не было четкого представления о закономерностях их строения и энергетических параметрах внутримолекулярных движений инверсии атома аминного азота и внутреннего вращения вокруг связи N-N. Структурные методы не позволяют решать многие проблемы и часто их результаты бывает трудно интерпретировать однозначно.

а) Неэмпирические квантовохимические расчеты N-нитраминов

В настоящее время для систематического изучения этих важных для теоретической и практической химии соединений имеется возможность эффективно использовать еще один мощный инструмент — квантовохимические расчеты. В связи с этим представляют интерес результаты расчетов пяти N-нитраминов H_2NNO_2 , MeNHNO_2 , CINHNO_2 , MeNCINO_2 и Me_2NNO_2 [124, 125], выполненных ограниченным методом Хартри—Фока (ОХФ) и с учетом электронной корреляции по теории возмущений Меллера—Плессета второго порядка (МП2). При этом использован стандартный базисный набор 6-31ГФ*, хорошо зарекомендовавший себя ранее в аналогичных исследованиях [8, 126—128].

Многие структурные параметры аминопроизводных, в том числе валентные углы атома N, воспроизводятся с этим базисом в пределах экспериментальной погрешности их определения уже на уровне ОХФ. Учет электронной корреляции в приближении МП2 в существенной мере снимает расхождения с экспериментом в длинах кратных и соседних с ними связей. Однако одновременно возникает некоторая переоценка пирамидальности аминного азота.

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о проявляющейся тенденции согласованного изменения геометрических параметров в зависимости от эффективной электроотрицательности заместителей у атома аминного азота. С ростом электроотрицательности заместителей, т.е. с уменьшением электронодонорных свойств замещенной аминогруппы, происходит удлинение связи N-N, укорочение связи N=O, возрастает пирамидальность конфигурации связей атома азота аминного типа, а также неплоскость нитрогруппы. Все это можно рассматривать как следствие уменьшения $p-\pi$ -сопряжения между неподеленной парой электронов аминного атома N и π -системой группы NO_2 .

Сказанное наглядно демонстрируют представленные на рис. 2 графики изменения

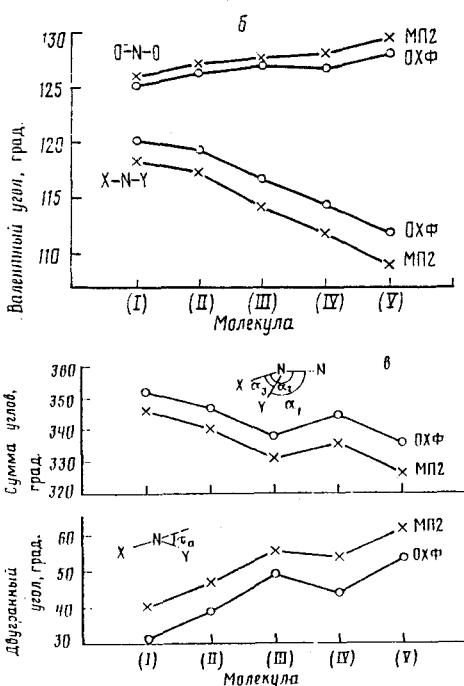
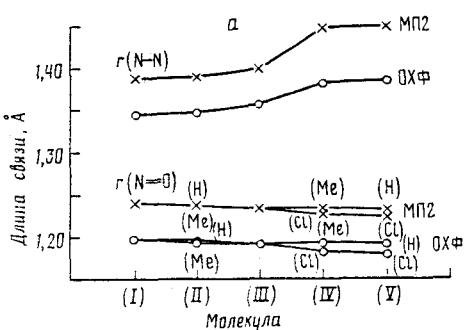


Рис. 2. Влияние изменения электроотрицательности заместителей аминного азота на длины связей $\text{N}-\text{N}$ и $\text{N}-\text{O}$ (а), величины валентных углов ONO и XNY (б) и пирамидальность конфигурации аминного азота (изменения диэдрического угла между плоскостями NNX и NNY (τ_a) и суммы валентных углов атома азота ($\Sigma\alpha_N$) (в) в N -нитраминах (I)–(V) по данным расчетов ОХФ/6-31ГФ* и МП2/6-31ГФ*

геометрических параметров, дискретные точки на осях абсцисс которых соответствуют расположению соединений в порядке возрастания электроотрицательности заместителей: Me_2NNO_2 (I), MeNHNO_2 (II), H_2NNO_2 (III), MeNCINO_2 (IV) и CINHNO_2 (V). Наибольшая разница в длинах связей $\text{N}-\text{N}$ (до 0,06 \AA) имеет место при переходе от молекулы (I) к (V) (табл. 11).

Интересно, что с ростом электроотрицательности заместителей X и Y у аминного азота валентные углы ONO и XNY изменяются синхронно, но в противоположные стороны от значения 120° : величина угла ONO возрастает с ростом электроотрицательности заместителей X и Y (это может быть связано с изменением распределения электронной плотности при укорочении связей $\text{N}-\text{O}$), а угла XNY — убывает.

Систематическое увеличение двугранного угла τ_a между плоскостями NNX и NNY и одновременное уменьшение суммы валентных углов атома N аминного типа, наряду с изменениями угла XNY , позволяют сделать заключение об увеличении пирамидальности аминного атома азота с ростом электроотрицательности заместителей.

Следует отметить, что в отличие от экспериментальных данных (табл. 12) расчет дает для всех рассмотренных молекул пирамидальную конфигурацию связей атома азота аминного типа. Таким образом, взаимодействие аминного азота с нитрогруппой, в отличие от других функциональных групп (ацильная группа, нитрозогруппа [126—128]), не приводит к плоской конфигурации связей аминного азота в равновесном состоянии молекул.

Отклонение от плоской конфигурации атома азота нитрогруппы определяется углом выхода связи $\text{N}-\text{N}$ из плоскости ONO (β), изменение которого, как оказалось, происходит практически пропорционально изменению длины связи $\text{N}-\text{N}$. На рис. 3 показана зависимость величины угла β от $r(\text{N}-\text{N})$ для исследованных N -нитраминов. Она хорошо согласуется с концепцией $p-\pi$ -сопряжения: чем больше сопряжение и чем короче становится связь $\text{N}-\text{N}$, тем больше уплощена конфигурация связей атома азота нитрогруппы. Для угла выхода связи $\text{N}-\text{N}$ из плоскости аминного атома азота XNY столь же простая зависимость не получается. Это может свидетельствовать о значительном влиянии изменения стерических факторов на конфигурацию аминной группы.

Таблица 11

Длина связей N–N в N-нитраминах по экспериментальным данным и результатам неэмпирических квантовохимических расчетов для равновесных структур (РС) и переходных состояний инверсии ($\Pi C_{\text{инв}}$) аминогруппы и внутреннего вращения (ΠC_b) (в Å)

Молекула	Эксперимент				Расчет ОХФ/6-31ГФ* [124, 125]			Расчет МП2/6-31ГФ* [124, 125]		
	метод	параметр	$r(\text{N–N})$	ссылки	РС	$\Pi C_{\text{инв}}$	ΠC_b	РС	$\Pi C_{\text{инв}}$	ΠC_b
Me ₂ NNO ₂	ГЭ	r_a	1,382(3)	[129]	1,344	1,326	1,424	1,387	1,359	1,463
MeNHNO ₂	ГЭ	r_a	1,381(6)	[130]	1,346	1,325	1,422	1,389	1,358	1,463
H ₂ NNO ₂	МВ	r_0	1,427(2)	[131]	1,356	1,327	1,421	1,399	1,361	1,462
	МВ	r_0	1,381	[130]						
MeNCINO ₂	ГЭ	r_a	1,469(5)	[130]	1,381	1,343	1,442	1,447	1,379	1,506
CINHNO ₂	—	—	—	—	1,384	1,341	1,440	1,449	1,380	1,511
MeN(NO ₂) ₂	ГЭ	r_a	1,480(5)	[132]						

Таблица 12

Двугранный угол NNX/NNY в N-нитраминах (τ_a , в град) по экспериментальным данным и по результатам неэмпирических квантовохимических расчетов равновесных структур (РС) и переходных состояний внутреннего вращения (ΠC_b)

Молекула	Эксперимент			Расчет ОХФ/6-31ГФ* [124, 125]			Расчет МП2/6-31ГФ* [124, 125]		
	метод	τ_a	ссылки	РС	ΠC_b	РС	ΠC_b		
Me ₂ NNO ₂	ГЭ	0	[129]	31,2	56,1	40,4	60,7		
MeNHNO ₂	ГЭ	Не определено	[130]	39,1	62,5	47,0	66,0		
H ₂ NNO ₂	МВ	53,0	[131]	49,1	67,2	55,5	71,9		
	МВ	45,0	[130]						
MeNCINO ₂	ГЭ	51,4	[130]	44,1	59,2	53,8	64,4		
CINHNO ₂	—	—	—	53,6	67,2	61,7	72,3		

Для характеристики потенциальной функции выхода связи N–N из плоскости нитрогруппы была проведена оптимизация геометрии молекул Me₂NNO₂, MeNHNO₂ и CINHNO₂ при фиксированной плоской конфигурации фрагмента NNO₂. Полные энергии оптимизированных моделей возросли по сравнению с равновесной формой. Показательно, что во всех случаях отсутствовали мнимые частоты нормальных колебаний. Это позволяет считать, что плоская форма нитрогруппы в исследуемых N-нитраминах не соответствует переходным состояниям. В диссертации Корделла [133] для молекулы Me₂NNO₂ получена потенциальная кривая выхода связи N–N из плоскости ONO, которая имеет единственный минимум при угле отклонения связи N–N от плоскости нитрогруппы, равном 1,2°, и может быть аппроксимирована функцией, близкой к гармонической. Таким образом, рассмотренное движение является веерным колебанием.

Анализ результатов расчета переходных состояний процессов инверсии аминогруппы ($\Pi C_{\text{инв}}$) и внутреннего вращения вокруг связи N–N (ΠC_b) приводит к следующему важному выводу. Уплощение конфигурации связей аминного азота в процессе инверсии и отклонение структуры молекулы от равновесной формы в процессе внутреннего вращения сопровождаются заметным изменением остальных геометрических параметров. Особенно значительны изменения длин связей N–N, возрастающих в ΠC_b на 0,06–0,08 Å по сравнению с равновесными формами (см. табл. 11).

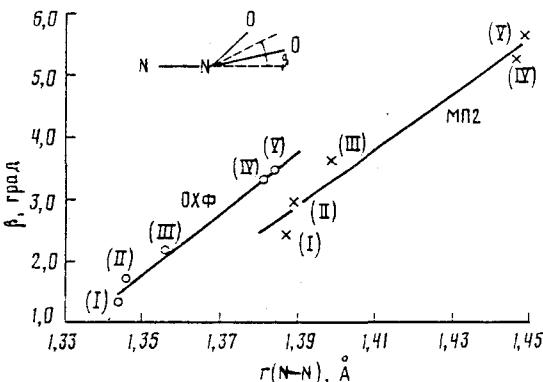


Рис. 3. Зависимость между длиной связи N-N и углом выхода связи N-N из плоскости ONO(β_n) в N-нитраминах (I)–(V) по данным расчетов ОХФ/6-31ГФ* и МП2/6-31ГФ*

Кроме того, для переходного состояния инверсии характерны укорочение связи N-N, увеличение валентного угла XNY и некоторое удлинение связей N-O, а для переходного состояния внутреннего вращения — значительное увеличение пирамидальности конфигурации аминного азота (см. табл. 12) и укорочение связей N-O.

Согласно приближенным представлениям, плоское переходное состояние инверсии аминогруппы должно способствовать усилиению $p-\pi$ -сопряжения, и, наоборот, перпендикулярная форма переходного состояния внутреннего вращения неблагоприятна для такого взаимодействия. В связи с этим интересно, что рассмотренные релаксационные изменения длины связи N-N и остальных параметров в процессе инверсии или внутреннего вращения происходят согласованно и в соответствии с концепцией $p-\pi$ -сопряжения. Более того, наблюдаемая в данном случае согласованность изменения параметров при внутримолекулярных движениях, по-видимому, имеет общую основу с рассмотренными выше изменениями параметров тех же структур вследствие влияния электроотрицательности заместителей на распределение электронной плотности.

В отличие от равновесных форм молекул (I)–(V), где длины связей N-N последовательно изменяются в зависимости от степени сопряжения, в ПС_{инв} и ПС_в длины этих связей практически определяет лишь наличие или отсутствие Cl-заместителя.

Графики, представленные на рис. 4, характеризуют зависимость высоты барьеров инверсии (V_u) и вращения (V_v) в N-нитраминах (I)–(V) от электроотрицательности заместителей у аминного азота. Оба метода расчета — ОХФ и МП2 — отражают одну и ту же тенденцию изменения как для V_u , так и для V_v , причем для V_v расчет ОХФ дает большие значения, чем МП2, а для V_u — наоборот. Полученная расчетом МП2 высота барьера инверсии в молекуле H₂NNO₂ (3,1 ккал/моль) хорошо воспроизводит экспериментальное значение 2,7 ккал/моль [135]. Надо отметить, что последнее является единственной пока энергетической характеристикой внутримолекулярных движений в молекулах N-нитраминов, найденной из эксперимента.

Из полученных данных следует, что чем выше пирамидальность аминогруппы в равновесном состоянии молекулы, тем выше барьер пирамидальной инверсии и в общем ниже барьер внутреннего вращения вокруг связи N-N [8]. Однако зависимость в случае барьера вращения более сложная. Это может отражать изменения вклада стерических факторов в потенциал вращения. Все оценки барьеров инверсии аминного азота лежат в пределах 0,4—6,0 ккал/моль (для сравнения барьер инверсии в аммиаке 5,8, в цианамиде 2,0 и в диэтилхлорамине 10,3 ккал/моль [134—136]). Барьеры внутреннего вращения в N-нитраминах составляют 6—13 ккал/моль, что в 1,5—2 раза ниже, чем в амивах и N-нитрозаминах [127, 128, 137—140].

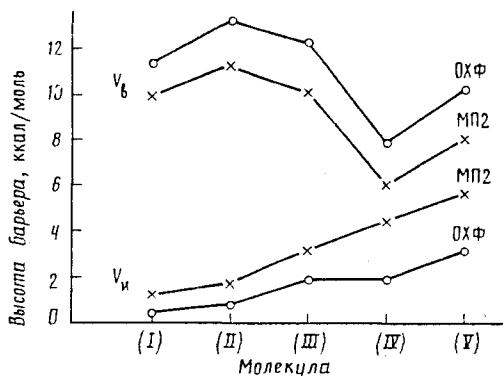


Рис. 4. Изменения высоты барьера инверсии аминного азота (V_i) и внутреннего вращения вокруг связи N-N (V_b) в N-нитраминах (I)–(V) по данным расчетов ОХФ/6-31ГФ* и МП2/6-31ГФ*

О наличии сопряжения в равновесных формах нитраминов, как и других аминопроизводных с ненасыщенными заместителями, может свидетельствовать уплощение пирамиды связей аминогруппы и укорочение связи N-N. Это сопровождается понижением барьера инверсии аминного азота и возрастанием барьера внутреннего вращения вокруг связи N-N. Однако эффект сопряжения в нитраминах менее выражен, чем в амидах и нитрозаминах [8]. Значительное изменение геометрических параметров в переходных состояниях по сравнению с равновесным может свидетельствовать об увеличении сопряжения в процессе инверсии и о нарушении p — π -сопряжения при вращении вокруг связи N-N.

Наконец отметим еще один интересный результат расчета. Инверсия атома азота аминного типа происходит согласованно с уплощением нитрогруппы. При фиксировании плоской конфигурации аминогруппы оптимизация остальных геометрических параметров неизменно приводит к плоской конфигурации связей атома азота в нитрогруппе. В равновесных же состояниях, как уже отмечалось, наблюдается небольшая пирамидальность конфигурации связей атома азота нитрогруппы, степень которой хорошо коррелирует с изменением длины связи N-N.

б) Данные электронографического эксперимента

Из работ по определению структуры простейших N-нитраминов в газовой фазе отметим исследования молекул $(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{NNO}_2$ и $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{NNO}_2$ (табл. 13), выполненные методом газовой электронографии. Для сравнения в табл. 13 приведены также параметры молекул $(\text{CH}_3)_2\text{NNO}_2$ и $(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CH}_3\text{NNO}_2$.

Во всех этих молекулах эффективная конфигурация атома аминного азота найдена плоской. Следует отметить, что угол CNC в этих молекулах значительно больше, чем в алкиламинах. Влияние атома Cl хлорметильных групп в $(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{NNO}_2$ и $(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CH}_3\text{NNO}_2$ на нитроаминный фрагмент незначительно.

При рассмотрении конформации представленных молекул следует отметить следующее. В молекуле $(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CH}_3\text{NNO}_2$ хлорметильная группа ориентирована таким образом, что плоскость C1CN примерно перпендикулярна плоскости CNC. Такая же ориентация CH_2Cl -группы наблюдается и в молекуле $(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{NNO}_2$, причем связи C-Cl находятся по разные стороны относительно плоскости C_2NNO_2 . Для молекулы $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{NNO}_2$ наиболее вероятна конформация с *транс*-расположением NO_2 -и $\text{CH}=\text{CH}_2$ -групп. Для этой молекулы не отмечено влияние сопряжения между винильным и нитроаминным фрагментами на геометрические параметры.

Таблица 13

Структурные параметры некоторых простейших N-нитраминов

Параметры	$\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{NNO}_2$ [141]	$(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{NNO}_2$ [142]	$(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CH}_3\text{NNO}_2$ [143]	$(\text{CH}_3)_2\text{NNO}_2$ [129]
Длины связей, Å				
N=O	1,213(3)	1,216(3)	1,212(2)	1,223(2)
N-N	1,385(8)	1,422(5)	1,424(5)	1,382(3)
C-N	1,432(15) (винил); 1,459(15) (метил)	1,443(4)	1,476(9)	1,460(3)
C-Cl	—	1,803(4)	1,809(4)	—
Углы, град				
ONO	128,0(21)	128,0(14)	127,5(10)	130,4(13)
NNC _{CH₃}	113,5(12)	116,3(4)	116,6(6)	116,2(3)
CNC	124,1(10)	124,8(9)	127,0(9)	127,6(6)
NCCl	—	111,6(5)	107,7(9)	—
Φ _{NO₂}	2(18)	2,6(15)	32,9(29)	0
Φ _{CH₂Cl}	—	10,8(17)	-4,3(18)	—

Таблица 14

Структурные параметры циклических N-нитраминов [144]

Параметры	RDX	DDCP	NP
Длины связей r_g, Å			
C-N	1,464(6)	1,483(8)	1,477(8)
N-N	1,413(5)	1,393(8)	1,363(4)
N=O	1,213(2)	1,226(2)	1,225(2)
Углы, град			
CNC	123,7(6)	109,7(17)	110,3(14)
NNC	116,3(5)	114,8(8)	116,0(11)
Σ _N [*]	356(3)	339,3	342,3
NCN	109,4(6)	109,7(17)	—
NCC	—	100,2(24)	99,6(4)
ONO	125,5(10)	128,2(18)	126,3(19)

*Сумма валентных углов у атома азота.

Данных о структуре циклических нитраминов в газовой фазе до недавнего времени не было. Сейчас имеются электронографические данные о строении 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазациклогексана [(CH₂NNO₂)₃, RDX], 1-3-динитро-1,3-диазациклопентана [CH₂(CH₂NNO₂)₂, DDCP] и N-нитропирролидина [(CH₂)₄NNO₂, NP] [144]. Эти молекулы интересны тем, что в их пяти- и шестичленных циклах возможности изменения эндоциклических углов ограничены, это может привести к существенным отклонениям от плоской конфигурации связей аминного азота. Кроме того, интересна и сама конформация циклов.

Результаты исследования (табл. 14) показали, что шестичленное кольцо в молекуле RDX имеет конформацию «кресло» с нитрогруппами в аксиальном положении. Принятая симметрия C₃ согласуется с экспериментальными данными.

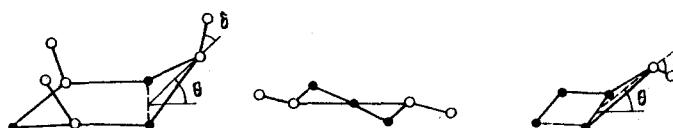


Таблица 15

Геометрические параметры О-нитросоединений $XONO_2$ ($X=H, NO_2, CH_2, CH_3, C_2H_5$)

Параметр	HONO ₂	O ₂ NONO ₂	CH ₃ ONO ₂	CH ₃ CH ₂ ONO ₂		
	МВ, r_0 [145]	ГЭ, r_α [146]	МВ, r_s [147]	ГЭ, r_g [148]	НР [148] ^{*1}	МВ [149] ^{*2}
Длины связей, Å						
C—O	—	—	1,437(5)	1,444(4)	1,447	1,430
C—C	—	—	—	1,520(4)	1,512	1,528
N—O	1,406(3)	1,492(4)	1,402(5)	1,406(4)	1,412	1,407
N=O'	1,203(3)	1,183(2) ^{*3}	1,208(5)	1,208(3) ^{*3}	1,219	1,215
N=O"	1,210(3)	—	1,205(5)	—	1,224	1,215
Валентные углы, град						
XON (X=H,N,C)	101,9(10)	111,8(6)	112,7(3)	113,0(6)	113,2	111,0
O=N=O	130,0	133,2(6)	129,5(5)	129,6(17)	129,9	131,0
O—N=O'	113,9(3)	113,4(4) ^{*3}	112,4(3)	112,2(10)	112,6	111,0
O—N=O"	116,1(3)	—	118,1(3)	118,2(7)	117,5	118,0
CCO	—	—	—	106,0(10)	104,7	109,5

*1Расчет ab initio, MP2/6-31 ГФ. *2Предполагаемая структура. *3Приведено среднее значение.

Конформация пятичленного кольца в DDCP — «полукресло» (при допущении симметрии молекулы C_2), а в NP — «конверт». В обеих молекулах DDCP и NP нитро-группы находятся в экваториальных положениях. Углы выхода связи N—N из плоскости CNC изменяются от $\sim 20^\circ$ в RDX до $\sim 40^\circ$ в DDCP и NP.

Сравнивая основные геометрические параметры в изученных циклических нитроаминах и в диметилнитрамине, можно отметить, что в пределах ошибки эксперимента углы CNN во всех четырех молекулах совпадают. В то же время угол CNC в RDX незначительно уменьшен по сравнению с аналогичным углом в $(CH_3)_2NNO_2$, а в DDCP и NP наблюдается его резкое уменьшение. Это ведет к изменению конфигурации связей аминного азота от почти плоской в диметилнитроамине к пирамидальной в пятичленных циклических молекулах DDCP и NP. Молекула RDX в этом ряду занимает промежуточное положение.

В рассматриваемых циклических нитраминах не проявляется тенденция к удлинению связи N—N с увеличением пирамидальности связей атома азота.

3. О-нитраты (О-нитросоединения)

Молекулярные структуры О-нитросоединений в газовой фазе менее изучены по сравнению со структурами С- и N-нитросоединений. Геометрические параметры молекул HONO₂, O₂NONO₂, CH₃ONO₂ и C₂H₅ONO₂ приведены в табл. 15.

Отличие в параметрах наблюдается только для молекулы N₂O₅. В этой молекуле две группы NO₂, соединенные через центральный атом кислорода совершают крутильные колебания большой амплитуды. Показано, что минимум потенциальной энергии соответствует равным торсионным углам $\tau_1 = \tau_2 \approx 30^\circ$ (отсчет ведется от плоской конформации). Торсионные движения коррелированы между собой таким образом, что увеличение одного из углов τ влечет за собой уменьшение другого угла.

Молекула азотной кислоты плоская. Для метил- и этилнитратов также характерно плоское строение остова

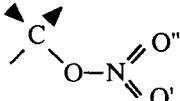


Таблица 16

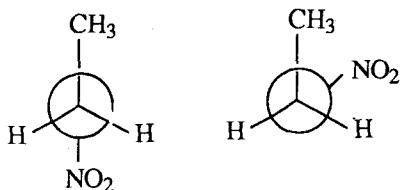
Геометрические параметры нитратов металлов

Соединение	N—O(1), Å	N=O(2), Å	O(1) NO(1'), град	Ссылки
RbNO ₃	1,252(3)*		115(6)	[150a]
CsNO ₃	1,252(5)*		117(5)	[150b]
TlNO ₃	1,254(8)*		114,(5)	[150b]
Cu(NO ₃) ₂	1,298(3)	1,205(5)	113,5(6)	[151]
Zr(NO ₃) ₄	1,284(7)	1,184(10)	—	[152]
Sn(NO ₃) ₄	1,281(5)	1,179(8)	—	[152]
CrO ₂ (NO ₃) ₂	1,254(4)	1,193(4)	112,2(4)	[153]
Be ₄ O(NO ₃) ₆	1,298(4)	1,185(5)	117,0(9)	[154]

* Приведено среднее значение длин связей N—O(1) и N=O(2).

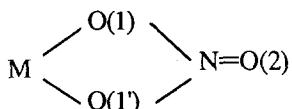
В HONO₂; CH₃ONO₂ и C₂H₅ONO₂ валентные углы O—N=O различны: угол O—N=O" больше угла O—N=O'. В метил- и этилнитратах разница в величинах этих углов составляет 6°.

Строение этилнитрата в газовой фазе изучалось методами газовой электронографии, МВ-, ИК- и КР-спектроскопии. По данным всех методов, этилнитрат является смесью двух поворотных форм — *транс* и *гош*, если рассматривать вращение вокруг связи C—O, причем *транс*-форма является более стабильной (на ~ 0,6 ккал/моль).



По данным ГЭ *гош*-форма составляет около 20%. Угол поворота вокруг связи C—O в этой форме равен примерно 100° (если за 0° принять угол поворота для *транс*-формы) [148].

Отдельную группу О-нитросоединений образуют нитраты металлов. Для нитратов одновалентных элементов MNO₃ (M = Cs, Rb, Tl) (табл. 16) в газовой фазе характерна бидентатная форма с плоской NO₃-группой и атомом металла, расположенным на биссектрисе угла O(1) NO(1')



Плоское строение фрагмента MONO₂ установлено также в нитратах меди Cu(NO₃)₂, циркония Zr(NO₃)₄ и олова Sn(NO₃)₄. В Cu(NO₃)₂ атом меди находится в плоском квадрате, образованном атомами кислорода двух бидентатных групп NO₃. Конфигурация лигандов вокруг центрального атома в тетранитратах Zn и Sn искаженная тетраэдрическая.

В молекуле CrO₂(NO₃)₂ (симметрия C₂) координация атома Cr наилучшим образом описывается искаженным октаэдром, так как бидентатные нитратные группы асимметрично связаны с атомом Cr. Группа Cr—O—NO₂ слегка неплоская с другим углом между плоскостями CrON и NO₂ ~16,(3)°. По видимому, имеется слабое торсионное движение около любой из одинарных связей в —O—NO₂-группах.

Структура Be₄O(NO₃)₆ слегка отклоняется от симметрии T_d, вероятно, за счет сложного внутримолекулярного движения.

В молекулах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$, $\text{CrO}_2(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Be}_4\text{O}(\text{NO}_3)_6$ удалось зафиксировать неравноценность связей N—O, причем связь N=O(2) на $\sim 0,1 \text{ \AA}$ короче N—O(1). В нитратах одновалентных металлов получено только среднее значение длины связи N—O. Валентные углы O(1) NO(1') в цикле меньше 120° .

V. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА

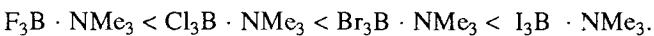
К настоящему времени накоплен большой и интересный материал о строении донорно-акцепторных соединений азота в газовой фазе. Значительная часть структурных данных относится к аддуктам типа $\text{Y}_3\text{Э} \leftarrow \text{NX}_3$, где Э — элемент третьей группы (B, Al, Ga). Принципиально новыми являются экспериментальные данные для комплексов с пиридином в газовой фазе, особенно в виду их малой устойчивости. В рассмотрение включены также димерные и тримерные амины элементов третьей группы, лития и олова(II), некоторые производные атранового типа с внутримолекулярной донорно-акцепторной связью.

Новый подход к выделению донорно-акцепторной связи в особый тип связи предложен А. Холандом [7]. Им показано на основе анализа различных физико-химических свойств (и в том числе геометрического строения), что донорно-акцепторная связь отличается от простой ковалентной связи.

1. Аддукты со связью азот—бор

В табл. 17 приводятся параметры комплексов $\text{Y}_3\text{B}\cdot\text{NX}_3$, исследованных в газовой фазе методами МВ-спектроскопии (r_s, r_0) и электронографии ($r_\alpha^0, r_\alpha, r_g, r_a$), в том числе при их совместном использовании. Следует отметить, что расхождения между данными этих двух методов могут быть весьма большими из-за различий физического смысла получаемых параметров. Так для одного из наиболее интересных параметров — длины связи NB — расхождения достигают $0,03 \text{ \AA}$, т.е. уровня структурных эффектов. Поэтому в последующем анализе мы будем стараться использовать сопоставимые величины.

При образовании аддукта неподеленная электронная пара атома азота частично переходит на вакантную орбиталь атома бора. Это сопровождается изменениями геометрии исходных мономеров, причем изменения молекулярных параметров акцептора BY_3 много больше, чем параметров донора NX_3 [6]. Нас прежде всего интересуют структурные особенности фрагмента NX_3 . Сделанное на рис. 5 сопоставление показывает, что участие молекулы триметиламина в комплексообразовании в качестве донора приводит к заметному удлинению связей N—C и уменьшению валентных углов CNC. При этом в аддуктах с тригалогенидами бора такие изменения растут в ряду



Аналогичная тенденция отмечается и в изменении параметров азотного фрагмента пиридинового цикла при комплексообразовании с тем лишь весьма существенным отличием, что внутрициклический валентный угол CNC не уменьшается, а возрастает.

Однако замена одних заместителей у атома бора на другие не оказывается столь же явно и систематически на длине связи N—B (рис. 5 и 6). В случае аддукта $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{NMe}_3$ связь N—B несколько увеличивается, тогда как в аналогичном аддукте с пиридином, наоборот, уменьшается по сравнению с остальными членами соответствующего ряда производных.

Хотя из микроволнового эксперимента не получено точное значение длины связи N—B в аддукте $\text{Me}_3\text{B} \cdot \text{NMe}_3$ (по косвенным соображениям она оценивается в $1,70$ — $1,80 \text{ \AA}$ [6]), имеющиеся данные позволяют предположить, что метильные заместители в аминогруппе вызывают укорочение связи N—B, в то время как те же заместители в акцепторном фрагменте приводят к ее удлинению (табл. 17).

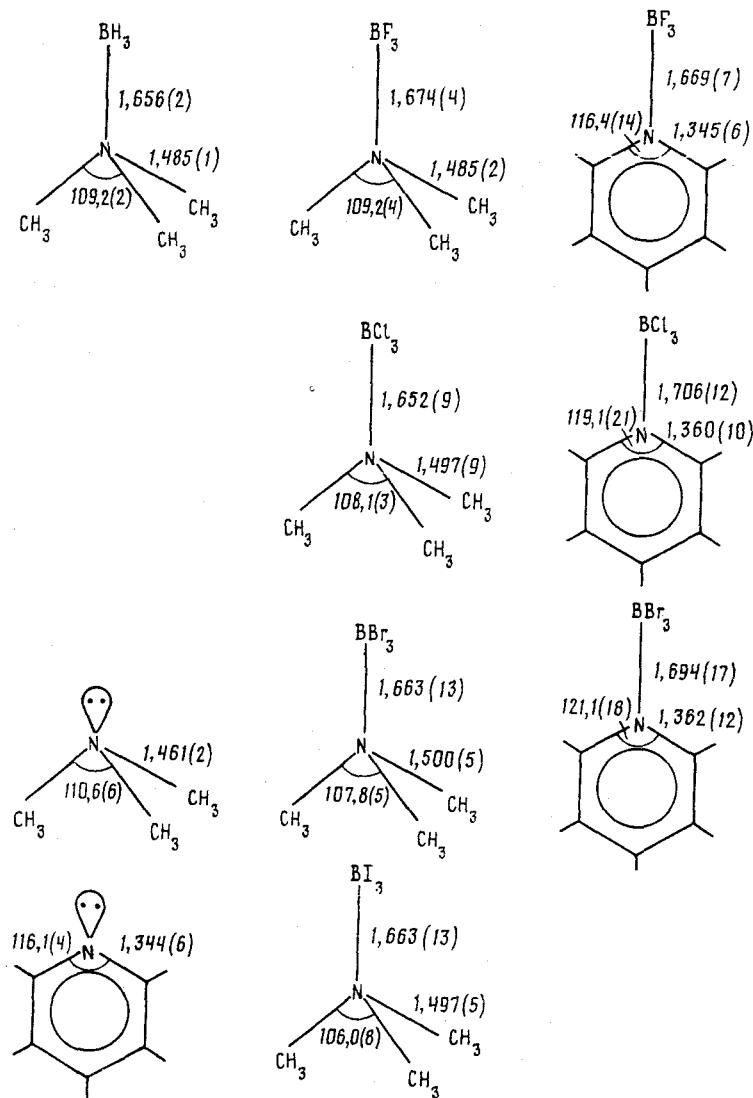


Рис. 5. Сопоставление параметров r_g -структуре свободных молекул триметиламина [13] и пиридина [169] и их борных аддуктов (см. табл. 17)

Геометрические параметры аддуктов типа $Y_3B \cdot NMe_3$ в кристаллической фазе значительно отличаются от таковых в газовой фазе. Длины связей $B-Y$ и $N-B$ становятся больше, а углы YBY и, самое главное, длина связи $N-B$ меньше, чем у молекул в газовой фазе. В случае связи $N-B$ различие достигает 0,05—0,10 Å [6]. Это показывает, что в кристалле степень переноса заряда существенно возрастает и донорно-акцепторная связь $N-B$ усиливается. В обеих фазах молекулы аддуктов $Y_3B \cdot NX_3$ имеют шахматную конформацию (симметрия C_{3v}).

В связи с возможностью внутреннего вращения вокруг связи $N-B$ большой интерес вызывает определение высот потенциальных барьеров. Помимо прочего эти параметры важны с точки зрения характеристики прочности дативной связи. Однако высота потенциальных барьеров в $Y_3B \cdot NX_3$ не может быть оценена из ИК- и КР-спектров, так как в этих спектрах торсионные колебания не активны. Поэтому большой интерес представляет возможность получения высот потенциальных

Аддукты со связью азот—бор

Таблица 17

Молекула	Пара- метры	Длины связей, Å		Валентные углы, град				Метод	Ссылки
		B-N	N-X	BNX	XNX	NBY	YBY		
H ₃ B-NH ₃	<i>r</i> _s	1,6576(16)	1,014(2)	110,28(14)	108,65(14)	104,69(11)	113,80(11)	МВ	[155]
	<i>r</i> ₀	1,6722(5)	1,0136(36)	109,85(23)	109,09(23)	104,53(15)	113,93(15)	МВ	[155]
H ₃ B-NMe ₃	<i>r</i> _s	1,638(10)	1,483(10)	107,9(10)		105,32(16)		МВ	[156, 157]
	<i>r</i> ₀	1,651(2)	1,482(1)		109,4(2)		113,4(4)		
Me ₃ B-NMe ₃	<i>r</i> _g	1,656(2)	1,485(1)		109,2(2)		112,8(4)	ГЭ+МВ	[158]
	<i>r</i> ₀	1,698*	1,470(1)	111,6(5)		108,0(15)		МВ	[159]
·FH ₂ B-NMe ₃	<i>r</i> ₀	1,633(6)	1,492(9)	109,5(10)		105,3(5)		МВ	[160]
			1,494(16)	(для CH ₃ в плоскости NBF)					
				110,1(5)		104,7(7)			
F ₃ B-NMe ₃	<i>r</i> ₀	1,636(4)	1,476(5)	110,4(3)	108,6(2)	106,3(2)	112,4(2)	МВ	[161]
	<i>r</i> ₀	1,669(4)	1,481(2)		109,4(4)		113,1(3)	ГЭ+МВ	[162]
Cl ₃ B-NMe ₃	<i>r</i> _g	1,674(4)	1,485(2)		109,2(4)		112,6(3)	ГЭ+МВ	[162]
	<i>r</i> _a	1,664(11)	1,468(10)		108,5(7)		113,1(9)	ГЭ	[163, 164]
	<i>r</i> ₀	1,650(9)	1,491(3)		108,3(3)		111,1(2)	ГЭ	[165]
	<i>r</i> _g	1,652(9)	1,497(3)		108,1(3)		110,9(2)	ГЭ	[165]
	<i>r</i> _a	1,659(6)	1,495(4)		108,7(5)		110,8(3)	ГЭ	[163, 164]
Br ₃ B-NMe ₃	<i>r</i> ₀	1,656(13)	1,483(5)		107,9(5)		110,4(3)	ГЭ	[165]
	<i>r</i> _g	1,663(13)	1,500(5)		107,8(5)		110,3(3)	ГЭ	[165]
I ₃ B-NMe ₃	<i>r</i> ₀	1,658(13)	1,488(5)		106,2(8)		108,9(4)	ГЭ	[166]
	<i>r</i> _g	1,663(13)	1,497(5)		106,0(8)		108,6(4)	ГЭ	[166]
F ₃ B · N 	<i>r</i> _g	1,669(7)	1,345(6)		<i>r</i> _a 116,4(14)		113,3(4)	ГЭ	[167, 168]
Cl ₃ B · N 	<i>r</i> _g	1,706(12)	1,360(10)		<i>r</i> _a 119,1(21)		112,5(3)	ГЭ	[168]
Br ₃ B · N 	<i>r</i> _g	1,694(17)	1,362(12)		<i>r</i> _a 121,1(18)		111,9(3)	ГЭ	[168]

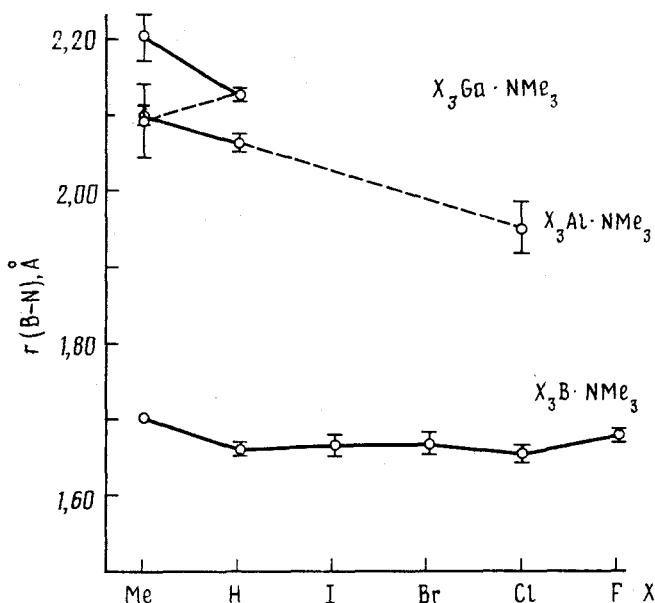


Рис. 6. Влияние замещения в акцепторной группе аддуктов $X_3\mathcal{E}\cdot\text{NMe}_3$ на длины связей $\mathcal{E}-\text{N}$ ($\mathcal{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}; X = \text{Me}, \text{H}, \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}$)

барьеров из анализа электронографических данных с использованием доступной спектральной информации. Результаты такого анализа, а в некоторых случаях микроволновые данные, приведены в табл. 18.

Из таблицы видно, что в молекулах $\text{Cl}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$ и $\text{Br}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$ барьеры вращения, по-видимому, выше, чем в остальных молекулах, хотя точность определения невысока. Изменение высоты барьеров, также как и изменение длины связи $\text{N}-\text{B}$, зависит скорее всего не только от электроотрицательности заместителей, но и от стерических факторов.

2. Аддукты со связями азот—алюминий, азот—галлий и азот—галоген

Структурные параметры донорно-акцепторных комплексов со связями $\text{N}-\text{Al}$ и $\text{N}-\text{Ga}$ (главным образом электронографические данные) приведены в табл. 19. Они более четко отражают закономерности, выявленные выше из анализа параметров их борных аналогов.

Таблица 18

Барьеры вращения вокруг дативной связи $\text{N}\rightarrow\text{B}$ в аддуктах $\text{Y}_3\text{B}\cdot\text{NX}_3$

Молекула	Высота барьера вращения, ккал/моль	Метод	Ссылка
$\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$	2,03	МВ	[155]
$\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$	3,4	МВ	[157]
	>5	ГЭ	[158]
$\text{F}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$	4,3(3)	ГЭ	[162]
	6,2	ГЭ	[164]
$\text{Cl}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$	18	ГЭ	[165]
	13,7	ГЭ	[164]
$\text{Br}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$	12	ГЭ	[165]
$\text{I}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$	3,5	ГЭ	[166]

Таблица 19

Аддукты со связями азот—алюминий, азот—галлий и азот—галоген

Молекула	Пара- метры	Длины связей, Å		Валентные углы, град				Метод	Ссылки
		Э—N	N—X	ЭNX	XNX	NЭY	YЭY		
Cl ₃ Al·NH ₃	<i>r</i> _a	1,996(19)				101,2	116,35(40)	ГЭ	[170, 171]
Br ₃ Al·NH ₃	<i>r</i> _a	1,997(19)	1,057(33)		114,5(40)	101,5	115,7(3)	ГЭ	[171, 172]
H ₃ Al·NMe ₃	<i>r</i> _a	2,063(8)	1,476(3)	109,0(3)		104,3(11)	114,1	ГЭ	[173]
Me ₃ Al·NMe ₃	<i>r</i> _a	2,099(10)	1,474(3)	109,3(4)		102,3(3)	115,6	ГЭ	[174]
Cl ₃ Al·NMe ₃	<i>r</i> _a	1,945(35)	1,516(12)	112,6(15)		104,9(7)	113,6	ГЭ	[175]
H ₃ Al·2NMe ₃	<i>r</i> _a	2,19(2)	1,483(5)	106,5(8)	112,6(8)			ГЭ	[176]
Cl ₃ Ga·NH ₃	<i>r</i> _a	2,057(11)	1,024(12)		114,3(12)	101,1	116,4(3)	ГЭ	[171, 177]
Br ₃ Ga·NH ₃	<i>r</i> _a	2,081(23)	1,061(33)		115,6(41)	100,8	116,1(3)	ГЭ	[171, 172]
H ₃ Ga·NMe ₃	<i>r</i> ₀	2,111(2)	1,476(20)	110(1)		102*		МВ	[178]
	<i>r</i> _a	2,124(7)	1,482(5)	109,9(5)		102*		ГЭ	[179]
Me ₃ Ga·NMe ₃	<i>r</i> _a	2,09(5)	1,484(8)	114,5(31)	104,0	99,3(22)	117,4	ГЭ	[180]
	<i>r</i> _a	2,20(3)	1,485(4)		109,6	101	116,7	ГЭ	[181]
Br ₂ ·NMe ₃	<i>r</i> _a	1,98(3)	1,67(2)		104(2)	112(3)	—	ГЭ	[182]
CF ₃ I·NMe ₃	<i>r</i> ₀	2,93(2)						МВ	[183]

*Принятое значение.

Из табл. 19 легко прослеживается тенденция к укорочению связи N-Al с ростом электроотрицательности лигандов при атоме Al в ряду Me < H < Cl (см. рис. 6). Увеличение акцепторной способности алюминиевого фрагмента приводит также к удлинению связей N-C донорного фрагмента NMe₃. В свою очередь, увеличение электроотрицательности заместителя при атоме N (Me < H) сопровождается удлинением связи N-Al, т.е. ее ослаблением из-за снижения донорной способности азотного фрагмента.

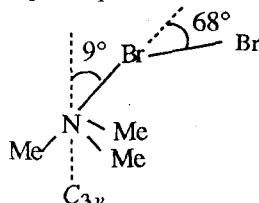
Характерной особенностью аддуктов со связями N-Al и N-Ga, отличающей их от аналогичных аддуктов со связью N-B, является то, что в результате комплексообразования в них происходит увеличение валентных углов CNC донорного фрагмента NMe₃ (ср. рис. 5). По-видимому, это вызвано тем, что общее увеличение длин связей N-Al и N-Ga по сравнению со связями N-B (на ~0,3–0,5 Å) приводит, во-первых, к ослаблению отталкивания между связывающими электронными парами донора и электронами, участвующими в образовании координационной связи и, во-вторых, к уменьшению стерических взаимодействий между лигандами донора и акцептора. В борных комплексах эти факторы более существенно влияют не только на длину связей N-B и валентные углы CNC, но и на параметры потенциальных функций внутреннего вращения. Подобные взаимодействия могут определять различия в рассмотренных нами выше структурных закономерностях для бор-азотных аддуктов с триметиламином и пиридином (см. рис. 5).

В противоречии с остальными данными, рассматриваемыми в этом разделе, находятся лишь результаты исследования молекулы Me₃Ga · NMe₃ [180, 181]. В этом соединении оба параметра, являющиеся ключевыми для характеристики структуры аддукта (длина связи N-Ga (2,09(5) Å) и валентный угол CNC (104,0°)), явно не отвечают рассмотренным выше закономерностям. Не вдаваясь в детали электронографического анализа, следует отметить, что такое отклонение вызвано в данном случае недостаточно определения длины связи N-Ga. Сложности в ее определении были связаны, по-видимому, с двумя факторами: 1) большой амплитудой колебаний для этого расстояния, что характерно для донорно-акцепторной связи, и 2) возможностью разложения вещества при нагревании в процессе электронографического эксперимента, поскольку дативные связи ослабляются при переходе к элементам нижней части III группы [6].

Интересно, что в сводке предварительных результатов структурного анализа [181] приведены, на наш взгляд, более оправданные значения этих параметров, а именно $r(N-Ga) = 2,20(3)$ Å и угол CNC 109,6°. В кристаллических Al- и Ga-аддуктах молекулярный остов также имеет симметрию C_{3v} , а связи N-Al и N-Ga, как и связи N-B, на ~0,1 Å короче, чем в молекулах в газовой фазе [6], что отражает увеличение степени переноса заряда.

При исследовании структуры двойного аддукта H₃Al · 2NMe₃ в газовой фазе не удалось получить информацию о форме молекулы, что вызвано, по-видимому, ее частичной диссоциацией. Найденная длина связи N-Al более чем на 0,1 Å превышает длину связи N-Al в аддукте 1:1.

Пока имеются лишь единичные данные об аддуктах триметиламина, в которых акцептором служит атом галогена. Конформация молекулы Br₂NMe₃ в газовой фазе значительно отличается от найденной в кристалле для I₂NMe₃ (симметрия C_{3v}). Ближайший к азоту атом Br на 9(2)° отклоняется от оси третьего порядка фрагмента NMe₃. Второй атом Br отклоняется от связи N-Br еще на 68(3)°.



3. Димеры и тримеры аминов некоторых непереходных элементов

Атрановые соединения

Дативные связи с участием атома азота в качестве донора способствуют стабилизации молекулярных структур производных некоторых непереходных элементов.

К числу таких структур относятся и *n*-мерные системы аминов. Строение некоторых из них исследовалось в газовой фазе (табл. 20).

Мономерные амины лития LiNR_2 с трехкоординированным атомом азота крайне редки. В большинстве случаев амины лития представляют собой *n*-мерные циклические системы, в которых ближайшие атомы Li соединены амидными мостиками с четырехкоординированным азотом. Согласно кристаллографическим данным, циклы $(\text{LiN})_2$, $(\text{LiN})_3$ и $(\text{LiN})_4$ неизменно оказываются плоскими [184, 185].

Единственные пока электронографические данные для димерного $[\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ в газовой фазе также свидетельствуют о плоской циклической системе. Молекула в целом имеет симметрию D_2 . Остовы мостиковых лигандов $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ расположены в плоскости, перпендикулярной плоскости цикла, а группы SiMe_3 каждого из лигандов находятся в шахматной конфигурации друг к другу. Интересно, что найденная в данном случае длина связи $\text{Li}-\text{N}$ не отличима от аналогичных расстояний в кристаллических тримерных и тетрамерных аминах лития ($1,97$ – $2,00$ Å [184, 185]), в то время как связи $\text{Li}-\text{N}$ в исследованных кристаллических димерах проявляют тенденцию к удлинению, по-видимому, благодаря присутствию дополнительных лигандов у атома Li.

Сопоставление электронографических данных с рентгенографическими показывает также, что внутрикольцевые валентные углы атома Li в большей степени, чем углы атома N, определяются размерами цикла. Так углы LiNLi изменяются при переходе от димеров к тетрамерам от 80 до 100° , тогда как углы NLiN – от 100 до $\sim 170^\circ$ [184, 185].

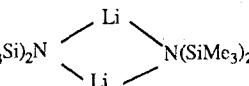
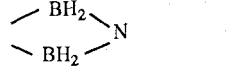
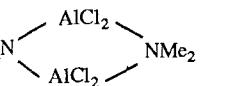
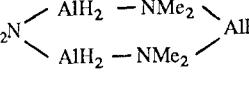
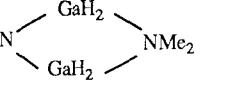
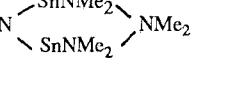
Следствием тетраэдрической координации атома N в димере $[\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ является некоторое укорочение связи N-Si по сравнению с длиной этой связи в молекуле $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$, (r_a 1,738(5) Å [64]). Величина угла SiNSi в димере амина Li практически не отличается от аналогичного валентного угла в $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ (131,3(15)° [64]).

Для всех элементов подгруппы бора циклические димеры типа $(\text{Me}_2\text{N}\text{ЭH}_2)_2$ оказались более характерными, чем мономерные структуры $\text{Me}_2\text{N}=\text{ЭH}_2$, содержащие кратную связь. Это вызвано большей устойчивостью димерной формы. Экспериментальные данные различных методов показывают, что структуры, в которых группы NMe_2 образуют мостики, замыкая четырехчленный цикл $\text{N}_2\text{Э}_2$, существуют как в газовой фазе, так и в растворах и в кристалле.

Электронографические данные для производных Al и Ga (табл. 20) хорошо согласуются с молекулярной моделью, имеющей плоский цикл и эффективную симметрию D_{2h} остова $(\text{C}_2\text{N}\text{ЭH}_2)_2$. Поскольку атомы азота в таких соединениях становятся 4-координированными за счет использования в образовании связей своей неподеленной электронной пары, представляет интерес сопоставить длины связей Э-N в четырехчленных циклах и в аддуктах $\text{Y}_3\text{Э} \cdot \text{NX}_3$ (см. выше). Сопоставление показывает, что переход к циклической системе и изменения в координационных сферах атомов приводят к заметному укорочению связей Э-N. Так, связь B-N в аминодиборане $\text{H}_2\text{N} \rightarrow \text{B}\text{H}_2-\text{H} \cdots \text{B}\text{H}_2$ на $\sim 0,1$ Å короче, чем в любом из исследованных аддукторов $\text{Y}_3\text{B} \cdot \text{NX}_3$. Связь Ga-N в димере $(\text{Me}_2\text{NGaH}_2)_2$ на $\sim 0,1$ Å короче, чем в молекуле $\text{H}_3\text{Ga} \cdot \text{NMe}_3$. Длина связи Al-N в четырехчленном цикле $(\text{Me}_2\text{NALCl}_2)_2$ совпадает (в пределах большой ошибки определения) с найденной в молекуле $\text{Cl}_3\text{Al} \cdot \text{NMe}_3$, но короче дативных связей в остальных ациклических

Таблица 20

Димеры и тримеры аминов некоторых непереходных элементов

Молекула	Конформация цикла	Параметры	Длины связей, Å		Валентные углы, град			Метод	Ссылки	
			Э-Н	Н-Х	ЭН	НЭН	ХНХ			
$(Me_3Si)_2N$ 	плоский	r_a	1,99(3)	1,712(7)	80(3)	100(3)	129,8(17)	ГЭ	[184,185]	
H_2N 	»	r_s	1,558(1)	1,005(6) (r_0)	75,9(1)	97,1(6)	111,0(12) (r_0)	МВ	[186]	
Me_2N 	»	r_a	1,961(6)	1,479(4)	92,5(4)	87,5(4)	101,3(18)	ГЭ	[187]	
Me_2N 	«кресло»	r_a	1,970(6)	1,486(9)	113,5(27)	95(2)	112,0(21)	ГЭ	[188]	
2*	Me_2N 	плоский	r_a	2,027(4)	1,463(13)	90,6(8)	89,4(8)	109,6(16)	ГЭ	[189]
	Me_2N 	»	r_g	2,293(5)	1,483(3)	96,1(5)	83,9		ГЭ	[60]

аминоаланах. Имеющиеся рентгенографические данные позволяют предположить также уменьшение длин связей Э–N в циклах при переходе из газовой в кристаллическую фазу [187, 189].

Внутрикольцевые валентные углы атомов Al и Ga в рассматриваемых димерах $(\text{Me}_2\text{NAICl}_2)_2$ и $(\text{MeNGaH}_2)_2$ лишь не на много меньше углов атомов N, так что четырехчленные циклы имеют практически квадратную форму. В шестичленном цикле аминоалана $(\text{Me}_2\text{NAIH}_2)_3$ валентные углы атомов N увеличены в гораздо большей степени, чем углы атомов Al. По-видимому, в этих циклах стерические отталкивания между атомами Al или Ga более существенны, чем взаимодействия между атомами N. Валентные углы последних увеличены по сравнению с найденными в димерном амине Li или аминодиборане.

Исследования тримерных аминоаланов в газовой фазе (табл. 19) и в кристалле [188] согласуются в том, что валентные углы атомов азота являются более легко изменяемыми параметрами цикла по сравнению с углами атомов Al. По результатам электронографического исследования молекулы $(\text{Me}_2\text{NAIH}_2)_3$ шестичленный цикл $(\text{AlN})_3$ в ней неплоский и имеет конформацию «кресло» (симметрия C_{3v}). Хотя найденные длины связей Al–N лишь незначительно больше, чем в хлорзамещенном димере $(\text{Me}_2\text{NAICl}_2)_2$, направление изменения соответствует отмеченной для аддуктов типа $\text{Y}_3\text{Э} \cdot \text{NX}_3$ тенденции влияния заместителей на длину связей Э–N. Как и в случае рассмотренных выше димеров, связь Al–N в $(\text{Me}_2\text{NAIH}_2)_3$ на $\sim 0,1 \text{ \AA}$ короче, чем в аддукте $\text{H}_3\text{Al} \cdot \text{NMe}_3$. Кроме того, полученная величина на $0,03\text{--}0,05 \text{ \AA}$ больше, чем в некоторых кристаллических тримерных аминоаланах [188].

Димер бис(диметиламино)олова(II) менее устойчив по сравнению с соответствующим мономером (см. раздел II). При исследовании этого соединения в газовой фазе обнаружено, что его содержание в смеси составляет $24\pm 1\%$. Длина связи Sn–N в циклическом димере на $0,3 \text{ \AA}$ больше, чем в мономере. Четырехчленный цикл $(\text{Sn–N})_2$ имеет плоское строение, причем, как и у димеров аминов подгруппы бора, внутрикольцевые валентные углы атома азота несколько больше углов атомов олова. Параллельно с электронографическим экспериментом был проведен рентгенографический. Найдено, что строение димера в газовой фазе и в кристалле существенно отличается.

Большой интерес представляют также исследования строения в газовой фазе соединений атранового типа. К настоящему времени такого рода данные имеются для Me- и F-замещенных силатранов и хелатной спиро-структуре с двумя дативными связями $\text{N}\rightarrow\text{Zn}$ (табл. 21).

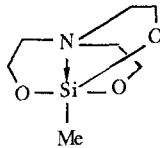
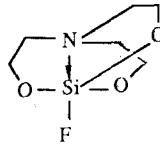
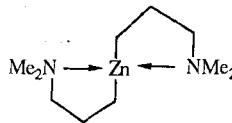
Силатраны – класс биологически активных молекул, в которых свойства заместителя у атома Si сильно влияют на прочность дативной связи. Это подтверждают результаты электронографических исследований. Так, электроотрицательные заместители (например, атом F) вызывают укорочение связи $\text{N}\rightarrow\text{Si}$ более чем на $0,1 \text{ \AA}$ по сравнению с Me-производным. Одновременно более чем на $0,02 \text{ \AA}$ удлиняются связи N–C в кольцевых системах F-силатрана аналогично тому, как это происходит в случае аддуктов типа $\text{Y}_3\text{Э} \cdot \text{NMe}_3$. Однаковая донорно-акцепторная природа взаимодействия атома азота в силатранах и в структурах других рассмотренных в данном разделе классов соединений проявляется также в укорочении связи $\text{N}\rightarrow\text{Si}$ при переходе из газовой фазы в кристаллическую [193], которое в случае силатранов наиболее ярко выражено ($\sim 0,3 \text{ \AA}$). Одновременно на $0,02\text{--}0,05 \text{ \AA}$ удлиняется и связь атома Si с концевым заместителем.

Донорно-акцепторное взаимодействие атома Zn с атомом аминного азота в его диорганопроизводных гораздо слабее, чем в аддуктах бора, алюминия или галлия. Достаточно сказать, что существующий в жидкости монолигандный комплекс $\text{Me}_2\text{Zn} \cdot \text{NMe}_3$ по электронографическим данным полностью диссоциирует в газовой фазе уже при температуре 30°C на ZnMe_2 и NMe_3 [192], а двухлигандный комплекс $\text{Me}_2\text{Zn}(\text{NMe}_3)_2$ пока неизвестен вообще.

Тем не менее дативные связи $\text{N}\rightarrow\text{Zn}$ оказываются достаточно устойчивыми в

Таблица 21

Электронографические данные для соединений атранового типа

Молекула	Пара- метр	Длины связей, Å			Валентные углы, град		Ссылки
		Э-N	Э-R	N-C	ЭNC	NSiO NZnC	
	r_g	2,453(17)	1,853(15)	1,458(6)	103,4(16)	79,0(15)	[190]
	r_g	2,324(14)	1,568(6)	1,481(8)	103,2(4)	81,3(3)	[191]
	r_a	2,392(15)	1,991(6)	1,467(3)	101(2)	82(2)	[192]

диорганопроизводных Zn с донорными атомами N в δ - или ϵ -положениях цепи заместителя, в частности, в молекуле $Zn[(CH_2)_3NMe_2]_2$. Заместители $(CH_2)_3NMe_2$ кольцеобразно изгибаются, приближая атомы N к атому Zn, в результате чего возникает дополнительная внутримолекулярная координация Zn атомами N, которая приводит к хелатной структуре.

Неустойчивость упоминавшихся выше простейших аддуктов Zn возможно объясняется тем, что связанное с их диссоциацией увеличение энтропии играет более существенную роль, чем энергетический эффект комплексообразования. В отличие от этого при внутримолекулярной координации изменения энтропии минимальны, и даже относительно небольшой энергии комплексообразования достаточно для стабилизации донорно-акцепторных связей.

Слабость дативного взаимодействия атомов N и Zn проявляется в удлинении на 0,6 Å связи N \rightarrow Zn по сравнению с ковалентной связью Zn–N в мономерном амине $Zn[N(SiMe_3)_2]_2$ (см. табл. 3). Об этом же свидетельствует и большая величина средней амплитуды колебаний связи N \rightarrow Zn (0,17(3) Å), тогда как амплитуда колебаний связи Zn–C в кольцевой хелатной системе составляет всего лишь 0,073(6) Å. Переход Zn-производного из газообразной в кристаллическую фазу сопровождается хотя и не столь значительным, как в силатранах, но все-таки заметным укорочением связи N \rightarrow Zn (на 0,085 Å) [192]. Связи и валентные углы в 5-членных циклах хелатной системы $Zn[(CH_2)_3NMe_2]_2$ очень близки к найденным в силатранах (табл. 21).

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Систематические экспериментальные исследования рядов соединений необходимы для определения закономерностей, связывающих геометрию молекул и их химические свойства. К сожалению, часто полные системы данных отсутствуют. Это связано как с проблемами синтеза, так и с ограниченными возможностями методов исследования структуры. В таких случаях весьма эффективным становится использование неэмпирических квантовохимических расчетов хорошего уровня.

Представленные структурные данные и найденные закономерности позволяют отметить важную роль стерических отталкивательных взаимодействий, проявляющихся себя в соединениях с объемными заместителями. Этот вывод, естественно, достаточно прост. Однако в некоторых других случаях бывает трудно выделить взаимодействие, решающим образом определяющее конфигурацию молекулы. Так в метил- и хлорметилзамещенных N-нитраминах валентный угол CNC атома аминного азота существенно увеличен (на ~15°) по сравнению с его значением ~110° в $(CH_3)_3N$. Вместе с тем в аминах металлов этот угол не увеличен (~111°), хотя конфигурация связей атома азота в них, как и в Me-производных N-нитрамина, близка к плоской или плоская.

На примере димида с кумуленовой системой связей ' $N=C=N'$ видно, что ожидаемая ортогональная конфигурация связей атома азота с заместителями не реализуется. Это подчеркивает важную роль взаимодействия несвязанных атомов (даже на значительных расстояниях).

Данные по нитроароматическим производным и N-нитраминам свидетельствуют о весьма ограниченном влиянии сопряжения на конфигурацию молекул, поскольку длина связи C–NO₂ практически не зависит от угла поворота группы NO₂ вокруг связи C–N. Точно так же значительная пирамидальность связей аминного азота в пирролах не изменяет длины связи N–N.

В комплексных соединениях, содержащих «чистую» донорно-акцепторную связь с участием атома азота, стереохимия фрагментов донора и акцептора хорошо согласуется с концепцией Гиллеспи. Однако близкое к квадратному строение плоских четырехчленных циклов в димерных комплексах аминопроизводных металлов трудно объяснить вследствие различий в упругих постоянных валентных углов атомов азота и металла-акцептора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вилков Л.В., Хайкин Л.С., Назаренко И.И. и др. // Современные проблемы физической химии / Под ред. Я.И. Герасимова, М.И. Шахпаронова. М.: Изд-во МГУ, 1973. Т. 7. С. 377–427.
2. Вилков Л.В., Маstryуков В.С., Садова Н.И. Определение геометрического строения свободных молекул. Л.: Химия, 1978. 224 с.
3. Vilkov L.V., Khaikin L.S. // Topics in Current Chemistry. V. 53. Gas-Phase Electron Diffraction. Berlin; Heidelberg; New York.: Springer-Verlag, 1975. P. 25–70.
4. Vilkov L.V., Mastryukov V.S., Sadova N.I. Determination of the Geometrical Structure of Free Molecules. M.: Mir, 1983. 280 p.
5. Vilkov L.V., Sadova N.I. // Stereochemical applications of gas-phase electron diffraction. Pt B. / Ed. I. Hargittai, M. Hargittai. N.Y.: VCH Publ., 1988. P. 35–92.
6. Харгиттai M., Харгиттai И. Геометрия молекул координационных соединений в парообразной фазе. М.: Мир, 1976. 248 с.
7. Haaland A. // Angew. Chem. Intern. Ed. 1989. V. 28. P. 992–1007.
8. Boggs J.E., Khalkin L.S., Perevozchikov V.I. et al. // Molecules in Natural Science and Medicine anencomium for Linus Pauling. Pt 1. Molecular Structure / Eds Z.B. Makšič, M. Eckert-Makšič. N.Y. etc.: Ellis Harwood Ltd., 1991. P. 83.
9. Landolt-Bornstein. Numerical Data and Function Relationships in Science and Technology. New Series. Group II. V. 15. (Supplement to V. 11/7). Structure Data of Free Polyatomic Molecules / Eds K.-H. Hellwege, A.M. Hellwege Berlin etc.: Springer-Verlag, 1987. 608 p.
10. Iijima T., Jimbo H., Tagushi M. // J. Mol. Struct. 1986. V. 144. № 3/4. P. 381.
11. Beagley B., Hewitt T.G. // Trans. Faraday Soc. 1968. V. 64. № 10. P. 2561.
12. Wollrab J.E., Laurie V.W. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 5058.
13. Beagley B., Medwid A.R. // J. Mol. Struct. 1977. V. 38. P. 229.
14. Bürger H., Niepel H., Pawelke G. et al. // Ibid. 1979. V. 54. P. 159.
15. Hamada Y., Tsuboi M., Yamanouchi K. et al. // Ibid. 1986. V. 146. P. 253.
16. Konaka S., Yanagihara N. // Ibid. 1989. V. 196. P. 375; 1990. V. 222. P. 503.
17. Rall M., Harmony M.D., Cassada D.A. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. № 20. P. 6184.
18. Ter Brake J.H.M., Mom V., Mijlhoff F.C. // J. Mol. Struct. 1980. V. 65. P. 303.
19. Van der Does H., Mijlhoff F.C., Rene G.A. // Ibid. 1981. V. 74. P. 153.
20. Takeuchi H., Konaka S., Kimura M. // Ibid. 1986. V. 146. P. 361.
21. Fjeldberg T., Lappert M.F., Smith S.J. // Ibid. 1986. V. 140. P. 209.
22. Konaka S., Hirose J., Suwa A. et al. // Ibid. 1991. V. 244. P. 1.
23. Mack H.G., Oberhammer H. // Ibid. 1989. V. 197. P. 329.
24. Mehrotra S.C., Griffin L.L., Britt C.O. et al. // J. Mol. Spectroscopy. 1977. V. 64. № 2. P. 244.
25. Otake M., Matsumura C., Morino Y. // Ibid. 1968. V. 38. № 3. P. 316.
26. Christen D., Minkwitz Nass R. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 23. P. 7020.
27. Вилков Л.В., Назаренко И.И. // Журн. структур. химии. 1967. Т. 8. № 2. С. 346.
28. Oberhammer H., Gunter H., Bürger H. et al. // J. Chem. Phys. 1982. V. 86. № 5. P. 664.
29. Cazzoli G., Favero P.G., Dal Borgo A. // J. Mol. Spectroscopy. 1974. V. 50. № 1–2. P. 82.
30. Bürgi H.B., Stedman D., Bartell L.S. // J. Mol. Struct. 1971. V. 10. P. 31.
31. Durig J.R., Chatterjee K.K., Lindsay N.P. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 6903.
32. Caminiti W., Cervellati R., Mirri A.M. // J. Mol. Spectroscopy. 1974. V. 51. P. 288.
33. Gazzoli G., Lister D.G., Favero P.F. // Ibid. 1972. V. 42. № 2. P. 286.
34. Lister D.G., Tyler J.K., Hog J.H. et al. // J. Mol. Struct. 1974. V. 23. № 2. P. 253.
35. Colapietro M., Domenicano A., Portalone G. et al. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 7. P. 1728.
36. Christen D., Damiani D., Lister D.G. // J. Mol. Struct. 1977. V. 41. № 2. P. 315.
37. Cazzoli G., Damiani D., Lister D.G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. II. 1973. V. 69. P. 119.
38. Hastie A., Lister D.G., McNeil R.L. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1970. P. 108.
39. Bouchy A., Roussy G. // J. Mol. Spectroscopy. 1984. V. 108. P. 230.
40. Nonat A., Bouchy A., Roussy G. // J. Mol. Struct. 1983. V. 97. P. 83.
41. Nonat A., Bouchy A., Roussy G. // Ibid. 1987. V. 116. № 3/4. P. 227.
42. Cervellati R., Dal Borgo A., Scappini F. // Ibid. 1979. V. 56. № 1. P. 69.
43. Cervellati R., Corbelli G., Dal Borgo A. et al. // Ibid. 1981. V. 73. P. 31.

44. Kydd R.A., Dunham A.R.C. // Ibid. 1983. V. 98. № 1/2. P. 39.
 45. Cervellati R., Dal Borgo A., Lister D.G. // Ibid. 1982. V. 78. № 3/4. P. 161; 1985. V. 122. P. 173.
 46. Вилков Л.В., Тимашева Т.П. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 161. № 2. С. 351.
 47. Sasaki Y., Kimura K., Kubo M. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 2. P. 477.
 48. Наумов В.А. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 169. № 4. С. 839.
 49. Brinker W.D., Huisman P.A.G., Mijlhoff F.C. // J. Mol. Struct. 1979. V. 54. P. 293.
 50. Lovas F.J., Clark F.O., Tiemann E. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 1925.
 51. Наумов В.А., Кутаева О.Н. Молекулярное строение органических соединений кислорода и серы в газовой фазе. М.: Наука, 1990. 160 с.
 52. Clark A.H., Haaland A. // Acta chem. scand. 1970. V. 24. P. 3024.
 53. Fjeldberg T., Andersen R.A. // J. Mol. Struct. 1984. V. 125. P. 287.
 54. Haaland A., Hedberg K., Power P.P. // Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 1972.
 55. Alyea E.C., Fisher K.J., Fjeldberg T. // J. Mol. Struct. 1985. V. 127. P. 325.
 56. Alyea E.C., Fisher K.J., Fjeldberg T. // Ibid. 1985. V. 130. P. 263.
 57. Andersen R.A., Faegri K., Green J.C. et al. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 1782.
 58. Fjeldberg T., Hope H., Lappert M.F. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1983. P. 639.
 59. Lappert M.F., Power P.P., Slade M.J. // Ibid. 1979. P. 369.
 60. Beagley B., Scott N.G., Schmidling D. // J. Mol. Struct. 1990. V. 221. P. 15.
 61. Drage R.S., Fisher K.J. // Inorg. Chem. 1975. V. 14. P. 2804.
 62. Bürger H., Sawodny W., Wannagat U. // J. Organometal. Chem. 1965. V. 3. P. 113.
 63. Harris D.H., Lappert M.F., Pedley J.B., Sharp G.J. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976. P. 945.
 64. Fjeldberg T. // J. Mol. Struct. 1984. V. 112. P. 159.
 65. Fjeldberg T., Andersen R.A. // Ibid. 1985. V. 128. P. 49.
 66. Andersen R.A., Fjeldberg T., Volden H.V. // The Norwegian electron diffraction group annual report. Oslo University, 1985. P. 12. (3B2).
 67. Fjeldberg T., Andersen R.A. // J. Mol. Struct. 1985. V. 129. P. 93.
 68. Haaland A., Rydpal K., Volden H.V., Andersen R.A. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1992. In press.
 69. Hagen K., Holwill C.J., Rice D.A., Runnacles J.D. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 2032.
 70. Holwill C.J., Forsyth G., Rice D.A., Hagen K. // The Norwegian electron diffraction group annual report. Oslo University, 1990. P. 14 (3.2).
 71. Hagen K., Holwill C.J., Rice D.A., Hunnacles J.D. // Acta chem. scand. A. 1988. V. 42. P. 578.
 72. Eller P.G., Bradley D.C., Hursthorne M.H., Meek D.W. // Coord. Chem. Rev. 1977. V. 24. P. 1.
 73. Andersen R.A. // Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. 1980. V. 131. P. 31.
 74. Bradley D.C., Gilritz M.H. // J. Chem. Soc. A. 1969. P. 980; 2330.
 75. Chisholm M.H., Cotton F.A., Extine M.W. // Inorg. Chem. 1978. V. 17. P. 1329.
 76. Pearson R., Lovas F.J. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 4149.
 77. Christen D., Oberhammer H., Hammeker R.M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 6186.
 78. Christen D., Kalcher K. // J. Mol. Struct. 1983. V. 97. P. 143.
 79. Hargittai I., Seip R. // Acta chem. scand. A. 1976. V. 30. P. 540.
 80. Glidewell C., Robiette A.G. // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 28. P. 290.
 81. Hammel A., Volden H.V., Haaland A. et al. // J. Organometal. Chem. 1991. V. 408. P. 35.
 82. Murdoch J.D., Rankin D.W.H., Beagley B. // J. Mol. Struct. 1976. V. 31. P. 291.
 83. Rankin D.W.H. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972. № 7. P. 869.
 84a. Hagen K., Hedberg K., Rademacher P., Kindermann M. // J. Phys. Chem. 1992. In press.
 84b. Hagen K., Hedberg K. // J. Phys. Chem. 1992. In press.
 85. Oberhammer H., Bauknight C.W., Jr., Des Marteau D.D. // Inorg. Chem. 1989. V. 28. P. 4340.
 86. Харгиттаи И., Шульц Д., Наумов В.А., Кутаев Ю.П. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. С. 1131.
 87. Beagley B., Pritchard R.G. // J. Mol. Struct. 1985. V. 130. P. 55.
 88. Kohata K., Fukuyama T., Kuchitsu K. // J. Chem. Phys. 1982. V. 86. P. 602.
 89. Садова Н.И., Вилков Л.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 1. С. 153.
 90. Вилков Л.В., Мастрюков В.С., Попик М.В. и др. // Молекулярная структура: Межвуз. сб. науч. тр. Иванов. хим.-технол. ин-та. Иваново, 1990. С. 95.
 91. Domenicano A. // Stereochemical applications of gas-phase electron diffraction. Pt B. / Ed. I. Hargittai, M. Hargittai. N.Y.: VCH Publ., 1988. P. 281-324.
 92. Domenicano A., Colapietro M., Portalone G. et al. // Struct. Chem. 1989. V. 1. P. 107.

93. Батюхнова О.Г., Садова Н.И., Вилкова Л.В. и др. // Журн. структур. химии. 1985. Т. 26. № 5. С. 175.
94. Batyukhnova O.G., Sadova N.I., Vilkov L.V. et al. // J. Mol. Struct. 1983. V. 97. P. 153.
95. Садова Н.И., Пенионжкевич Н.П., Вилков Л.В. // Журн. структур. химии. 1976. Т. 17. № 4. С. 753.
96. Батюхнова О.Г., Вилков Л.В., Садова Н.И. и др. // Журн. структур. химии. 1984. Т. 25. № 3. С. 166.
97. Куликова Е.И., Садова Н.И., Иванов А.А. и др. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1990. Т. 31. № 3. С. 221.
98. Куликова Е.И., Садова Н.И., Попик М.В. и др. // Там же. 1989. Т. 30. № 4. С. 338.
99. Батюхнова О.Г., Садова Н.И., Сыщиков Ю.Н. и др. // Журн. структур. химии. 1988. Т. 29. № 4. С. 53.
100. Almenningen A., Brunvoll J., Popik M.V. et al. // J. Mol. Struct. 1984. V. 118. P. 37.
101. Куликова Е.И., Садова Н.И., Вилков Л.В. и др. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1990. Т. 31. № 4. С. 340.
102. Samdal S., Vilkov L.V., Volden H.V. // Acta chem. scand. 1992. In press.
103. Brunvoll Y., Samdal S., Thomassen H. // Ibid. 1990. V. 44. P. 23.
104. Куликова Е.И., Садова Н.И., Попик М.В. и др. // Рукопись деп. в ВИНИТИ. 23.06.88. № 4941-В. 1988. 16 с.
105. Kulikova E.I., Sadova N.I., Popik M.V. et al. // 13-th Astin Symposium on Molecular Structure. Austin. Texas. 1990. S. 22. P. 109.
106. Зарипов Н.М., Голубинский А.В., Соколов С.В. и др. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 3. С. 664.
107. Schultz G., Hargittai I., Karpovits I. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt II. 1984. V. 80. P. 1273.
108. Almenningen A., Hargittai I., Brunvoll Y. et al. // J. Mol. Struct. 1984. V. 116. № 1/2. P. 199.
109. Новиков В.П., Соколов С.В., Голубинский А.В. и др. // Журн. структур. химии. 1986. Т. 27. № 1. С. 50.
110. Almenningen A., Hargittai I., Samdal S. et al. // J. Mol. Struct. 1983. V. 96. P. 373.
111. Пенионжкевич Н.П., Садова Н.И., Попик М.В. и др. // Журн. структур. химии. 1979. Т. 20. № 4. С. 603.
112. Пенионжкевич Н.П., Садова Н.И., Вилков Л.В. // Там же. 1979. Т. 20. № 3. С. 527.
113. Almenningen A., Brunvoll J., Popik M.V. et al. // J. Mol. Struct. 1985. V. 127. P. 85.
114. Högl J.H., Nygaard L., Søsensen G.O. // Ibid. 1971. V. 7. P. 111.
115. Сыщиков Ю.Н., Батюхнова О.Г., Вилков Л.В. и др. // Исследования структуры и энергетики молекул: Межвуз. сб. науч. тр. Иванов. хим.-технол. ин-та. Иваново, 1986. С. 64–73.
116. Novikov V.P., Popik M.V., Vilkov L.V. // J. Mol. Struct. 1979. V. 53. № 2. P. 211.
117. Bastiansen O., Gundersen S., Samdal S. // Acta chem. scand. 1989. V. 43. P. 6.
118. Hamor M.J., Hamor T.A. // Acta Crystallogr. B. 1978. V. 34. P. 2994.
119. Casalone G., Gavezotti A., Simonetta M. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II. 1973. № 4. P. 342.
120. Boonstra E.G. // Acta Crystallogr. 1963. V. 16. P. 816.
121. Levit P.B., Belyakov A.V., Tselinskii I.V. et al. // J. Mol. Struct. 1992. V. 265. P. 337.
122. Левит П.Б., Беляков А.В., Целинский И.В. и др. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1946.
123. Левит П.Б. Дис. ... канд. хим. наук. С.-Пб.: Технол. ин-т, 1991.
124. Хайкин Л.С., Грикина О.Е., Вилков Л.В. и др. // Журн. структур. химии. 1993. В печати.
125. Хайкин Л.С., Грикина О.Е., Вилков Л.В., Боггс Дж.Е. // Там же. 1993. В печати.
126. Boggs J.E., N'u Zefu // J. Comput. Chem. 1985. V. 6. P. 46.
127. Хайкин Л.С., Перевозчиков В.И., Боггс Дж.Е., Вилков Л.В. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1991. Т. 32. № 5. С. 441.
128. Хайкин Л.С., Перевозчиков В.И., Боггс Дж.Е., Вилков Л.В. // Там же. 1992. Т. 33. № 1. С. 24.
129. Stolevik R., Rademacher P. // Acta chem. scand. 1969. V. 23. P. 672.
130. Садова Н.И., Слепнев Г.Е., Тарасенко Н.А. и др. // Журн. структур. химии. 1977. Т. 18. С. 865.
131. Tyler J.K. // J. Mol. Spectroscopy. 1963. V. 11. P. 39.

132. Тарасенко Н.А., Вилков Л.В., Слепнев Г.Е., Ганкрушев Ю.А. // Журн. структур. химии. 1977. Т. 18. С. 953.
133. Cordell F.R.Thesis. The Univ. of Texas at Austin (USA). 1987. 101p.
134. Swalen J.D., Ibers J.A. // Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 1914.
135. Lister D.J., Tyler J.K. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1966. P. 152.
136. Jennings W.B., Spratt R. // Ibid. 1971. P. 54.
137. Sunnders B., Piette L.H., Schneider W.G. // Can. J. Chem. 1960. V. 38. P. 681.
138. Kamei H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1968. V. 41. P. 2269.
139. Drakenberg T., Forseen S. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 1.
140. Harris R.K., Spragg R.A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1967. P. 362.
141. Батюхнова О.Г., Садова Н.И., Вилков Л.В. // Журн. структур. химии. 1984. Т. 25. № 6. С. 47.
142. Shishkov I.F., Vilkov L.V., Hargittai I. // J. Mol. Struct. 1991. V. 248. P. 125.
143. Шишков И.Ф., Садова Н.И., Вилков Л.В. и др. // Журн. структур. химии. 1982. Т. 23. № 4. С. 73.
144. Shishkov I.F., Vilkov L.V., Kolenits M. et al. // Struct. Chem. 1991. V. 2. P. 57.
145. Ghosh P.N., Blom C.F., Bauder A. // J. Mol. Spectroscopy. 1981. V. 89. P. 159.
146. McClelland B.W., Hedberg L., Hedberg K. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 3789.
147. Cox A.P., Waring S. // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. P. 3441.
148. Shishkov I.F., Vilkov L.V., Hargittai I. et al. // Chem. Phys. Lett. 1993. In press.
149. Scroggin D.G., Riveros J.M., Wilson E.B. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 1376.
150. Куликов Б.А., Угаров В.В., Рамбиди Н.Г. // Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. № 2. С. 196; 1981. Т. 22. № 3. С. 168; 1981. Т. 22. № 3. С. 166.
151. Shibata S., Iijima K. // J. Mol. Struct. 1984. V. 117. P. 45.
152. Touseev N.I., Golubinskii A.V., Zasorin E.Z. // 6-th Austin Symposium on Molecular Structure, Austin, Texas, 1976. № A34.
153. Marsden C.J., Hedberg K., Ludwig M.M. et al. // Inorg. Chem. 1991. V. 30. P. 4761.
154. Touseev N.I., Sipachev V.A., Galimzyanov R.F. et al. // J. Mol. Struct. 1984. V. 125. P. 277.
155. Thorne L.R., Suerras R.D., Lovas F.J. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 167.
156. Cassoux P., Kuczkowski R.L., Bryan P.S., Taylor R.C. // Inorg. Chem. 1975. V. 14. P. 126.
157. During J.R., Li Y.S., Odom J.D. // J. Mol. Struct. 1973. V. 16. P. 443.
158. Iijima K., Adachi N., Shibata S. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1984. V. 57. P. 3269.
159. Kuznesof P.M., Kuczowski R.L. // Inorg. Chem. 1978. V. 17. P. 2308.
160. Cassoux P., Kuczowski R.L., Fong G.D., Geanangel R.A. // J. Mol. Struct. 1978. V. 48. P. 25.
161. Cassoux P., Kuczowski R.L., Serafini A. // Inorg. Chem. 1977. V. 16. P. 3005.
162. Iijima K., Shibata S. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1979. V. 52. P. 711.
163. Hargittai M., Hargittai I. // J. Mol. Struct. 1977. V. 39. P. 79.
164. Hargittai M., Brunvoll J. // Inorg. chim. acta. 1978. V. 31. L379.
165. Iijima K., Shibata S. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1980. V. 53. P. 1908.
166. Iijima K., Shibata S. // Ibid. 1983. V. 56. P. 1891.
167. Iijima K., Oonishi I., Shibata S. // Chem. Lett. 1983. P. 251.
168. Iijima K., Noda T., Maki M., Sasase T., Shibata S. // J. Mol. Struct. 1986. V. 144. P. 169.
169. Pyckhout W., Horemans N., van Alsenoy C. et al. // Ibid. 1987. V. 156. P. 315.
170. Hargittai M., Hargittai I., Spiridonov V.F. et al. // Ibid. 1975. V. 24. P. 27.
171. Hargittai M., Tamas J., Bihari M., Hargittai I. // Acta chim. Acad. sci. hung. 1979. V. 99. P. 127.
172. Hargittai M., Hargittai I., Spiridonov V.F., Ivanov A.A. // J. Mol. Struct. 1977. V. 39. P. 225.
173. Almenningen A., Gundersen G., Haugen T., Hasland A. // Acta chem. scand. 1972. V. 26. P. 3928.
174. Andersen G.A., Forgaard F.R., Haaland A. // Ibid. 1972. V. 26. P. 1947.
175. Almenningen A., Haaland A., Haugen T., Novak D.P. // Ibid. 1973. V. 27. P. 1821.
176. Масрюков В.С., Голубинский А.В., Вилков Л.В. // Журн. структур. химии. 1979. Т. 20. С. 921.
177. Hargittai M., Hargittai I., Spiridonov V.P. // J. Mol. Struct. 1976. V. 30. P. 31.
178. During J.R., Chatterjee K.K., Li Y.S. et al. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 21.
179. Baxter P.L., Downs A.J., Rankin D.W.H. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984. P. 1755.
180. Масрюков В.С., Новиков В.П., Вилков Л.В. и др. // Журн структур. химии. 1987. Т. 28. С. 143.

181. *Golubinskaya L.M., Golubinskii A.V., Mastryukov V.S. et al.* // J. Organometal. Chem. 1976. V. 117. P. 4.
182. *Shibata S., Iwata J.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II. 1985. P. 9.
183. *Legon A.C., Millen D.J., Rogers S.C.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975. P. 580.
184. *Fjeldberg T., Hitchcock P.B., Lappert M.F., Thorne A.J.* // Ibid. 1984. P. 822.
185. *Fjeldberg T., Lappert M.F., Thorne A.J.* // J. Mol. Struct. 1984. V. 125. P. 265.
186. *Lau K.-K., Burg A.B., Beaudet R.A.* // Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 2787.
187. *Bartke T.C., Haaland A., Novak D.P.* // Acta chem. scand. 1975. V. A29. P. 273.
188. *Вилков Л.В., Голубинский А.В., Маstryуков В.С. и др.* Современные проблемы физической химии / Под ред. Н.И. Герасимова, П.А. Акипина. М.: Изд-во МГУ, 1979. Т. 11. С. 59.
189. *Baxter P.L., Downs A.J., Rankin D.W.R., Roberson H.E.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985. P. 807.
190. *Shen Q., Hilderbrandt R.L.* // J. Mol. Struct. 1980. V. 64. P. 257.
191. *Forgacs Gy., Kolonitz M., Hargittai I.* // Struct. Chem. 1990. V. 1. P. 245.
192. *Dekker J., Boersma J., Fernholz L., Haaland A., Spek A.L.* // Organometallics. 1987. V. 6. P. 1202.
193. *Greenberg A., Wu G.* // Struct. Chem. 1990. V. 1. P. 79.

Московский государственный
университет

Дата поступления
27.04.1992 г.

**CERTAIN QUESTIONS OF STEREOCHEMISTRY OF NITROGEN COMPOUNDS
IN THE GASEOUS PHASE**

Sadova N.I., Khaikin L.S., Vilkov L.V.

The review systematizes data on the geometry of free molecules containing nitrogen atom. The major attention is drawn to the amines with nitrogen-metal bond, nitrocompounds and complex compounds. The analysis of the applicability of various concepts binding electron structure and molecular geometry has been given.

The bibliography includes 193 references.