

У С П Е Х И Х И М И И

Т. XLVI

1977 г.

Вып. 5

УДК 547.912.4

СТРУКТУРНАЯ ХИМИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛА

З. В. Звонкова

Обобщены данные о структурных характеристиках (длины связей и валентные углы) замещенных бензола. По данным рентгеноструктурного анализа приведена структурная схема деформации σ -связей бензольного цикла под влиянием электронодонорных и электроноакцепторных заместителей. Выявлена общая закономерность, заключающаяся в том, что величина валентного угла замещенного атома углерода в бензольном цикле увеличивается с ростом потенциала ядер заместителей. Установлена корреляция величин валентных углов замещенных атомов углерода в бензольном цикле с величинами индукционных констант Тафта. Сопоставлены структурные характеристики замещенных бензола и комплексных соединений металлов.

Библиография — 258 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	907
II. Структурная схема замещенных бензола	908
III. Структурные характеристики (длины связей и валентные углы)	909
IV. Константы σ рентгеновские	919
V. Сопоставление структурных характеристик замещенных бензола и комплексных соединений металлов	922

I. ВВЕДЕНИЕ

Настоящий обзор составлен по данным рентгеноструктурного анализа кристаллов замещенных бензола и ограничен обсуждением природы внутримолекулярного взаимодействия атомов. Вопросы упаковки молекул в кристалле и взаимодействия валентно несвязанных атомов не рассматриваются. Этой проблеме посвящены специальные монографии¹ и обзоры.

Современная теория органической химии при интерпретации свойств молекул пользуется представлениями о смешении валентных электронов по индукционному и конъюгационному механизмам^{2,3}. В химии электронная природа заместителей впервые количественно охарактеризована Гамметом⁴ σ_p - и σ_m -константами. В дальнейшем эти константы были разделены Тафтом и Льюисом⁵ на составляющие, отражающие индукционный и σ_g -конъюгационный σ_g -эффекты. Позднее Дьюар и Грисдейл⁶ высказали мнение, что следует различать пять механизмов: эффект поля, σ -индукционный, π -индукционный, мезомерный и электромерный. Однако Гаммет⁴ считает, что нет необходимости в том, чтобы вводить больше двух структурных переменных.

Важное значение имеет перевод качественной электронной теории органической химии на количественную основу путем установления корреляционных соотношений⁷ между строением и физико-химическими свойствами молекул. В качестве чувствительной меры влияния заместителей на распределение электронной плотности в бензольном цикле приняты химические сдвиги δ_{pp} и δ_{PF} спектров ЯМР. Найдена корреляционная зависимость между величинами химических сдвигов и констант Гаммета.

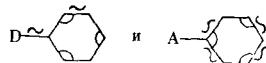
Наиболее прямую информацию для установления корреляции между строением и физико-химическими свойствами представляют рентгеноструктурные исследования природы донорно-акцепторного взаимодействия в органических молекулах.

II. СТРУКТУРНАЯ СХЕМА ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛА

Молекула бензола представляет собой правильный шестиугольник с валентными углами атомов 120° и длинами связей C—C, равными по рентгенографическим данным⁸ 1,392(4) Å и нейтронографическим данным⁹ — 1,398 Å. Средние значения длин связей^{10, 11} C—C в ароматических соединениях 1,398(5)—1,395(3) Å.

В области рентгеноструктурного анализа эффект влияния акцепторных заместителей A на геометрию замещенных молекул бензола впервые установлен на примере нитропроизводных бензола в работах Тротера¹², Бейли, Праута¹³, Картера, Макфайла, Сима¹⁴ и во многих последующих работах. Установлено, что валентный угол замещенного атома углерода C(NO₂) в бензольном цикле увеличен, и его величина не зависит от угла поворота NO₂-группы относительно плоскости бензольного цикла, а длина связи (NO₂)C—C сокращена по сравнению с незамещенным бензолом. В докладе на IX Международном конгрессе кристаллографов Гамильтон¹⁵ указал на уменьшение валентных углов C(D) и увеличение длин связей (D)C—C в бензольном цикле для донорных заместителей D : N, P и Sb. В докладах и на I Всесоюзном совещании по органической кристаллохимии¹⁶ и на X Международном конгрессе кристаллографов¹⁷ отмечались увеличение величины валентных углов C(D, A) с ростом электроотрицательности элементов вдоль периода при переходе от σ-доноров к σ-акцепторам и корреляция между величинами валентных углов C(D, A) и индукционными константами σ, Тафта.

Схема деформации σ-связей бензольного цикла под влиянием электронодонорных D и электроноакцепторных A заместителей приведена¹⁸ по данным рентгеноструктурного анализа. По этой схеме строение молекул бензола с заместителями D и A изображается следующим образом:



где тильдой и дугой отмечены соответственно сокращенные длины связей C—C и увеличенные валентные углы атомов C в бензольном цикле.

Регибридизация σ-связей приводит к тому, что в экзоциклической связи A—C увеличена доля p-состояния гибридной sp²-орбитали атома углерода, вследствие чего в смежных связях (A)C—C бензольного цикла увеличена доля s-состояния и валентный угол атома углерода в цикле C(A) с акцепторным заместителем A больше 120° . Увеличение доли s-состояния атома C приводит к сокращению длины связи. В экзоциклической связи D—C увеличена доля s-состояния гибридной орбитали атома углерода и в связях (D)C—C бензольного цикла увеличена доля p-состояния, поэтому валентный угол атома углерода в цикле C(D) меньше 120° , и увеличена длина связи (D)C—C.

Такое представление о природе взаимного влияния атомов в замещенных бензола отражает общий характер строения молекулярных соединений и согласуется с рядом сообщений в литературе. Как показал Бент¹⁹, s-компонент гибридной орбитали имеет тенденцию концентрироваться в тех орбиталях, которые направлены к электроположительным

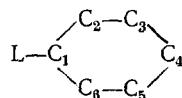
атомам. Этот вывод обоснован результатами микроволнового спектрального анализа молекул $\text{H}-\text{C}(\text{R})=\text{O}$ ($\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{F}$), в которых

при росте электроотрицательности заместителя R длины связей $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}=\text{O}$ уменьшаются и валентные углы $\text{H}-\text{C}=\text{O}$ увеличиваются. Аналогичный вывод получен путем квантовохимического расчета²⁰: образование σ -связи $\text{D}-\text{A}$ приводит к уменьшению доли s -состояния электроположительного атома D и уменьшению доли p -состояния электроотрицательного атома A по сравнению с σ -связями $\text{D}-\text{D}$ и $\text{A}-\text{A}$. Следовательно, можно представить заселенности σ -связей в виде $\text{D}(p)-(s)\text{C}$ и $\text{A}(s)-(p)\text{C}$. Поскольку p -электроны слабее связаны с ядром атома, чем s -электроны, то акцептор A преимущественно принимает p -электрон от атома C , а донор D преимущественно отдает p -электрон атому C .

III. СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ (ДЛИНЫ СВЯЗЕЙ И ВАЛЕНТНЫЕ УГЛЫ)

В наиболее прецизионных современных рентгеноструктурных работах точность определения межатомных расстояний $\pm 0,001$ — $0,003$ Å и валентных углов $\pm 0,1$ — $0,3^\circ$. Более подробную информацию об оценке точности отдельных рентгеноструктурных данных можно найти в указанных литературных ссылках. Сведения о кристаллических структурах органических молекул приводятся систематически в справочных изданиях^{21, 22, 23, 24}. Вышеприведенная структурная схема деформации σ -связей бензольного цикла позволяет в любой структуре непосредственно по значению валентного угла замещенного атома $\text{C}(\text{L})$ в бензольном цикле сделать заключение о σ -донорно-акцепторном характере заместителя L .

1. Монозамещенные бензолы



Экспериментальные данные усреднены для химически эквивалентных валентных углов $\text{C}_2(\text{C}_6)$, $\text{C}_3(\text{C}_5)$ и длин связей $\text{C}_1-\text{C}_2(\text{C}_1-\text{C}_6)$, $\text{C}_2-\text{C}_3(\text{C}_5-\text{C}_6)$, $\text{C}_3-\text{C}_4(\text{C}_4-\text{C}_5)$. Трудно судить по экспериментальным данным, насколько передается альтернирование величин валентных углов и длин связей в бензольном цикле по всем атомам цикла. Одним из препятствий является тепловое колебание атомов, которое усиливается при переходе от центра тяжести молекулы к концевым атомам, что приводит к сокращению длин их связей. Во всяком случае, более ярко выражены изменения валентных углов и длин связей для трех атомов углерода, ближайших по отношению к заместителю. Причем изменения валентного угла замещенного атома $\text{C}(\text{L})$ являются значительно более чувствительным критерием отнесения заместителя L к донорам D или акцепторам A , чем изменения длин связей.

Алкильные группы в качестве заместителей вызывают резкое уменьшение валентного угла атома углерода в бензольном цикле по сравнению с 120° и, следовательно, являются сильными σ -донорами. Эти углы в структурах тетрафенилметана²⁵, трифенилметана²⁶, дифениламинотрифенилметана²⁷, 1-(1-фенил-циклогексил)пиперидин гидрохлорида²⁸, N-этил-3-пиперидилдифенилацетат гидрохлорида²⁹, (+)-N-(2-бензилме-

тиламино)пропил)пропионанилид гидробромида³⁰, трибензиламина³¹ соответственно равны 117,5; 117,8; 117,9; 117,6; 117,4; 116,8; 117,4°.

В химической литературе обсуждается вопрос о гиперконъюгации метильных групп. В структурном аспекте потребность в этой гипотезе не возникает. Целесообразно в ряде случаев заменить механизм гиперконъюгации применить механизм σ -регибридизации, поскольку в случае заместителей-доноров D оба механизма σ -регибридизации и π -сопряжения оказывают одинаковое влияние на структурные характеристики бензольного цикла: длины связей D—C₁, C₂—C₃ сокращаются, длины связей (D)C₁—C₂ увеличиваются и валентный угол C₁(D) в цикле уменьшается.

Заместители с кратными связями C=C и C≡C также имеют отчетливо выраженный σ -донорный характер. Результаты исследования структур с винильной группой в качестве заместителя: тетрафенилэтилена²⁷, 1,2-дифенилциклогептена³², тетрафенил-1,2,3,4-циклопентадиена³³, транс-стильбена³⁴, 2,3-дифенилиндола³⁵, 2,5-дистирил-пиразина³⁶, цис, цис-1,3-бис(стирил)азулены³⁷, 9-антрилстирилкетона³⁸, 3-п-толилтио-транс-коричной кислоты³⁹, халкона⁴⁰, 2,7-дифенил-2,3,5,6-октатетраена⁴¹, дицинамилдисульфида⁴² показывают, что углы C(C=C) соответственно равны: 118,7; 117,6; 118,3; 118,1; 118,9; 117,7; 118,2; 118,5; 118,6; 118,2; 117,5; 118,4°. Валентные углы замещенных атомов углерода в бифениле⁴³, терфениле⁴⁴ и кватерфениле⁴⁵ равны 117,9°. В структуре 1,8-бис(фенилэтинил)нафталина⁴⁶ угол C(C≡C) 119,2°. Таким образом, винильная группа является более сильным σ -донором, чем ацетиленильная. Этот результат согласуется с химическими свойствами молекул.

Установлено, что σ -акцепторная способность увеличивается при переходе от винильной группы к карбонильной. Валентные углы C(C=O) в структурах бензамида⁴⁷, перекиси ацетилбензоила⁴⁸, этиленгликольди-бензоата⁴⁹, гиппуровой кислоты⁵⁰ и 2-окси-4-метоксибензофенона⁵¹ соответственно равны 120,1; 119,7; 119,9; 120,1 и 119,8°. В структурах N-(дифенилметилен)анилина⁵² (C(C=N) 119,2°, C(N=C) 119,9°) и α,α,N -три-фенилнитрола⁵³ (C(C=N→O) 118,2°, C(O←N=C) 122,0°) валентные углы в бензольном цикле в случае присоединения заместителей посредством атомов азота больше, чем посредством атомов углерода. Очевидно, нитрольная группа может быть как сильным σ -донором, так и сильным σ -акцептором.

Рассмотрим донорно-акцепторные характеристики различных по электронной природе гетероатомов. Структурные данные по валентным углам C(D, A) с заместителями-донорами D и акцепторами A систематизированы и сопоставлены с величинами потенциалов ядер элементов z^*/r (z^* — эффективный заряд ядра и r — ковалентный радиус атома) в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1
Валентные углы C(D, A) и потенциалы ядер элементов z^*/r
в монозамещенных бензолах

D, A	C(D, A), °	z^*/r	D, A	C(D, A), °	z^*/r
B	116,7	3,13	Al	116,4 (113,7)	2,78
C	117,5	4,21	Si	116,1	3,55
N	119,4	5,27	P	118,9 (117,6)	4,36
O	120,5	6,23	S	120,2	5,24
F	123,4	7,32	Cl	122,4	6,14
Ga	116,9	3,97			
Ge	118,3	4,62			

В табл. 1 приведены величины углов $C(D, A)$, определенные в структурах: трифенилбора⁵⁴, тетрафенилметана²⁵, анилина⁵⁵, фенола⁵⁶, фторбензола⁵⁷, ди- μ -фенил-бис(дифенилалюминия)⁵⁸, тетрафенилкремния⁵⁹, пентафенилфосфора⁶⁰, дифенилдисульфида⁶¹, хлорбензола⁶², трифенилгаллия⁶³ и тетрафенилгермания^{64, 65}.

Общая закономерность заключается в том, что величина валентного угла атома углерода в бензольном цикле $C(D, A)$ увеличивается с увеличением потенциала ядер заместителей вдоль периодов периодической системы элементов $C(B) < C(C) < C(N) < C(O) < C(F)$ и $C(Al) < < C(Si) < C(P) < C(S) < C(Cl)$. При этом валентные углы $C(D, A)$ элементов III и IV периодов меньше, чем валентные углы элементов II и V периодов. Такое поведение вызвано тем, что величина z^*/r монотонно увеличивается вдоль периода и скачкообразно изменяется вдоль группы периодической системы элементов^{66, 67}.

Данные табл. 1 в основном правильно отражают тенденции в изменениях валентных углов элементов. Эти тенденции можно обнаружить, если проанализировать экспериментальные данные по более сложным структурам. Ограничимся некоторыми примерами. Например, в фенил(трифенилсилил)диазометане⁶⁸, хлор-бис(π -цикlopентадиенил)(трифенилсилил)цирконии(IV)⁶⁹, 2,2-дифенил-2-силаиндане⁷⁰, ацетилтрифенилсилане⁷¹ углы $C(Si)$ равны 117,1; 117,0; 117,6; 117,5°; в *n*-диметиламинофенилдифенилфосфине⁷², бис(дифенилфосфино)ацетилене⁷³, диметилфенилфосфине⁷⁴ углы $C(P)$: 118,1; 118,8; 117,7°; в ацтилтрифенилгермании⁷⁵, трифенилгерманий-*n*-трет-бутилфенилмеркаптиде⁷⁶ углы $C(Se)$: 118,3; 118,9°; в тетрафенилгидразине²⁷ и 1-фенил-тиосемикарбазиде⁷⁷ углы $C(N—N)$: 119,1; 119,2°. Число известных структур с элементами V периода в качестве заместителей еще невелико.

При образовании двойных связей с атомами С, О и S σ -акцепторная способность гетероатомов увеличивается. Это наблюдается в структурах метилентрифенилфосфорана⁷⁸ ($C(P=C) 119,1^\circ$), бис(трифенилфосфор-анилиден)метана⁷⁹ ($C(P=C=P) 119,2^\circ$), трифенилфосфиноксида⁸⁰ ($C(P=O) 118,9^\circ$), *n*-хлор- и *n*-бромфенилдифенилфосфиноксидов^{81, 82} и их аналогов — фосфинсульфидов^{83, 84} ($C(P=O) 119,1; 119,7^\circ$ и $C(P=S) 119,5; 119,2^\circ$), фенилсульфинилацетамида⁸⁵ ($C(S=O) 121,6^\circ$), дифенилдисульфона⁸⁶ ($C(SO_2-SO_2) 122,5^\circ$) и 3-метил-3-фенилсульфинилбутан-2-ола⁸⁷ ($C(S=O) 120,3^\circ$).

Существенное увеличение σ -акцепторной способности происходит при росте положительного заряда на гетероатоме. Однако необходимо помнить, что в случае атома азота тот же эффект может быть достигнут путем потери π -сопряжения с бензольным циклом вследствие стерических препятствий. Отметим увеличение валентных углов $C(N-C=O)$ в N-фенилацетаниlide⁸⁸, (+)-N-(2-бензилметиламино)пропил)пропионалид гидробромиде⁸⁹, N-метилацетаниlide⁸⁹ и изонитрозоацетаниlide⁹⁰ (120,2; 120,2; 122,8 и 120,2°) и угла $C(N-C=S)$ в 4-фенил-тиосемикарбазиде⁹¹ (121,1°) по сравнению с углом $C(N-N)$ в 1-фенил-тиосемикарбазиде⁷⁷ (119,2°).

Влияние зарядов заместителей на деформацию бензольного цикла установлено в молекулах типа илидов. В структуре трифенилфосфоний-цикlopентадиенилида⁹² наблюдается увеличение валентного угла $C(P^+-\text{}) 119,6^\circ$ в согласии с величиной заряда на атоме фосфора +0,69e, полученной методом фотоэлектронной спектроскопии. Еще большее увеличение валентных углов установлено в структурах N-(*n*-толуолсульфонил)иминотрифенилфосфорана⁹³ $C(P^+-N^-) 120,1^\circ$ и S,S-дифенил-N-*n*-толилсульфонилсульфилимина⁹⁴ $C(S^+-N^-) 121,1^\circ$.

Положительно заряженные атомы мышьяка и фосфора в структурах тетрафениларсония трииодида⁹⁵, тетрафенилфосфония-бис(тетрацианохинодиметана)⁹⁶ и метилтрифенилфосфония-бис(тетрацианохинодиметана)⁹⁷, судя по величинам углов С(AS⁺) 121,7°, С(P⁺) 119,9 и 120,0°, утрачивают σ-донорные свойства. Положительно заряженный атом иода в структуре дифенилиодония нитрата⁹⁸ остается сильным σ-акцептором С(I⁺) 122,4°, а отрицательно заряженные атомы бора и индия остаются сильными σ-донорами, о чем свидетельствуют величины углов С(B⁻) 114,1 и 116,3° в структурах π-циклопентадиенил-η-(тетрафенилборат)рутения (II)⁹⁹, бис(триметилфосфит)тетрафенилборат родия (I)¹⁰⁰ иугла С(In⁻) 118,2° в Na[In(C₆H₅)₄]¹⁰¹. В докладе¹⁰² сообщено о зависимости величин валентных углов С(P) от парциальных зарядов на атомах фосфора в замещенных бензолах.

Накопленных к настоящему времени прецизионных экспериментальных данных пока недостаточно для обоснования количественных выводов о σ-связях всех металлов периодической системы элементов. Одним из доказательств того, что атомы переходных металлов относятся к наиболее сильным σ-донорам, служат, например, величины валентных углов С(Zn) 115,8°, С(Ni) 115,9° и С(Cr) 115,2° в структурах бис[фенил(ацетилацетонато)цинк]-бис(ацетилацетонато)цинка¹⁰³, π-циклопентадиенил(трифенилфосфин)-фенил никеля¹⁰⁴ и цис-дифенил-бис(2,2'-бипиридили)хром иодида¹⁰⁵.

2. Дизамещенные бензола

Представляет интерес проследить за изменением структурных характеристик при последовательном увеличении числа заместителей. В случае дизамещенных бензолов донорно-акцепторные характеристики различаются для *n*-, *m*- и *o*-заместителей. Среди них наиболее изучены структуры *n*-замещенных бензолов.

n-Замещенные бензолы. Как и в случае монозамещенных бензола, величины валентных углов атома углерода в *n*-замещенных бензола указывают на то, что алкильные заместители являются сильными σ-донорами. Так, в структурах: ди-*n*-толилдисульфида¹⁰⁶, *n*-дитолила¹⁰⁷, толуиловой кислоты¹⁰⁸, нитротолуола¹⁰⁹, крезола¹¹⁰, 1,1-ди-*n*-толилэтиlena¹¹¹, ди-*n*-толилкарбодимида¹¹², ω-(*n*-толуил)ацетофеноненола¹¹³, 3-*n*-толилтиранс-коричной кислоты³⁹, этил-N-метил-N-(*n*-толилсульфонилмethyl)карбамата¹¹⁴, (+)-метил-*n*-толилсульфоксида¹¹⁵, пропенил-*n*-толилсульфона¹¹⁶, N-(*n*-толуолсульфонил)имиотрифенилфосфорана⁹³, 4-карбокси-[8]-парациклофана¹¹⁷, *tris*(4,4'-диаминодифенилметана)-хлористого натрия¹¹⁸, ацетотолуидина¹¹⁹ углы С(CH₃) и С(CH₂) соответственно равны: 117,3; 117,8; 118,5; 117,5; 117,8; 118,0; 117,7; 118,2; 117,8; 118,8; 118,2; 118,6; 117,5; 117,6; 118,6 и 117,5°. Аналогично монозамещенным бензолам в структуре *n*-диэтинилбензола¹²⁰ угол С(C≡C) 119,4° с ацетиленильной группой в качестве заместителя увеличен по сравнению с углом С(C=C) с винильной группой в структурах 1,1-ди-*n*-толилэтиlena¹¹¹, диэтилстильбэстрола¹²¹, [2,2](2,6)пиридин-*n*-циклофан-1,9-диена¹²², 1,6-ди-*n*-хлорфенил-3,4-диметилгексатриена¹²³: 117,9; 118,2; 117,5; 118,0°.

Одно из преимуществ рентгеноструктурного анализа по сравнению с другими (как физическими, так и химическими) методами исследования строения молекул заключается в том, что сопоставление величин валентных углов атомов углерода в бензольном цикле представляет исключительную возможность для определения относительных σ-донорно-акцепторных характеристик разных заместителей в одной и той же молекуле.

Так, в тетра(4-метилфенил)олове¹²⁴ σ -донорная способность атома Sn выше, чем CH_3 -группы: C(Sn) 116,4°, C(CH₃) 117,3°. Как видно из структуры *трист*(4,4'-диаминодифенилметана)-хлористого натрия¹¹⁸ с углами C(CH₂) 118,6°, C(NH₂) 119,2°, группа CH₂ более сильный σ -донор, чем NH₂-группа. Рассмотрение структур *n*-диметиламинофенилдифенилfosфина¹² и 4-диметиламинодифенилсульфида¹²⁵ показывает, что в первой структуре атом фосфора более сильный σ -донор, чем диметиламиногруппа, ибо C(P) 116,9° и C(N(CH₃)₂) 117,5°, и что во второй структуре диметиламиногруппа более сильный σ -донор, чем атом серы, так как C(N(CH₃)₂) 117,8° и C(S) 118,4°.

ТАБЛИЦА 2

Валентные углы C(D) и C(A) в *n*-замещенных оксибензолах

Соединение	D	A	C(D), °	C(A), °
Крезол ¹¹⁰	CH ₃	OH	117,8	120,4
Анизидин ¹²⁸	NH ₂	OCH ₃	118,4	120,2
Диэтилстильбестрол ¹²¹	C=C	OH	118,2	120,2
<i>транс</i> - <i>n</i> , <i>n'</i> -Диэтоксизобензол ¹²⁹	N=N	OC ₂ H ₅	119,5	120,5
Оксапирапанилид ¹³⁰	N-COCH ₃	OH	119,8	120,2
Моногидрат оксибензойной кислоты ¹³¹	COOH	OH	117,7	120,3
Метоксизобензойная кислота ¹³²	COOH	OCH ₃	119,7	120,4
Этоксизобензойная кислота ¹³³	COOH	OC ₂ H ₅	118,7	120,4
<i>n</i> -Бутоксизобензойная кислота ¹³⁴	COOH	OC ₄ H ₇	118,9	120,2
Моногидрат калиевого кислого ди(<i>n</i> -оксибензоата) ¹³⁵	COOH	OH	119,6	120,7
Пиридиний-оксибензоат ¹³⁶	COO ⁻	OH	118,2	119,5

Далее сопоставление величин валентных углов в структурах терефталевой кислоты¹²⁶ C(COOH) 120,4° и γ -гидрохинона¹²⁷ C(OH) 121,0° обнаруживает, что оксигруппа более сильный σ -акцептор, чем карбоксильная группа. Это подтверждается данными табл. 2, которые показывают, что по сравнению с такими σ -донорами, как CH₃-¹², NH₂-¹², C=C-¹², N=N-¹², N-COCH₃-¹² и COOH-группы, окси-, метокси-, этокси- и бутоксигруппы являются слабыми σ -акцепторами.

Как и в случае монозамещенных бензола, одним из наиболее сильных σ -доноров является атом кремния. Поэтому в *n*-бис(триметилсилил)бензоле¹³⁷ угол C(Si) равен 115,8°. Азоксигруппа в структуре *n*-азоксианизола¹³⁸ выступает двояко: и как σ -донор —(C(N=N(O)) 119,1°, C(OCH₃) 119,6°), и как σ -акцептор —(C(N(O)=N) 121,1°, C(OCH₃) 119,9°). σ -Акцепторные свойства азогруппы проявляются в S-метилдитионе¹³⁹ (C(N=N) 120,2°, C(N—N) 119,1°) и особенно в *n*-бензольдiazонийсульфонате¹⁴⁰ (C(N⁺=N) 125,4°, C(SO₃⁻) 121,0°). Сводные данные по валентным углам C(NO₂) в *n*-замещенных нитробензолах приведены в табл. 3.

Группы SO₃, SO₂ и SO являются σ -акцепторами в структурах *цикло*-4-*трит*-бутилциклогексил-*n*-толуолсульфоната¹⁵² (C(SO₃) 120,6°, C(CH₃) 117,7°); этил-N-метил-N-(*n*-толилсульфонилметил)карбамата¹¹⁴ (C(SO₂) 121,1°, C(CH₃) 118,8°); пропенил-*n*-толилсульфона¹¹⁶ (C(SO₂) 120,7°, C(CH₃) 118,6°); β -сульфаниламида¹⁵³ (C(SO₂NH₂) 120,5°, C(NH₂) 118,7°); (+)-метил-*n*-толилсульфоксида¹¹⁵ (C(SO) 120,3°, C(CH₃) 118,2°). Однако в структурах N-(диметилсульфонио)толуол-*n*-сульфонамидата¹⁵⁴ C(SO₂—N—S⁺) 119,7°, C(CH₃) 118,9° и N-(*n*-толуолсульфонил)имино-трифенилфосфорана⁹³ (C(SO₂—N—P⁺) 119,7° и, следовательно, SO₂-группа утрачивает σ -акцепторные свойства в структурах типа илидов.

ТАБЛИЦА 3
Валентные углы С(D) и С(NO₂) в *n*-замещенных нитробензолах

Соединение	D	C(D), °	C(NO ₂), °
Нитротолуол ¹⁰⁸	CH ₃	117,5	122,7
Нитробензойная кислота ¹⁴¹	COOH	119,8	122,6
α-Нитрофенол ¹⁴²	OH	120,9	122,3
β-Нитрофенол ¹⁴³	OH	120,5	122,0
α-бис(<i>n</i> -Нитрофенил)дисульфид ¹⁴⁴	S	119,0	122,7
1,1-бис(<i>n</i> -Нитрофенил)этилен ¹⁴⁵	C=C	118,3	122,2
Нитробифенил ¹⁴⁶	C ₆ H ₄ —C ₆ H ₄	118,6	122,2
син- <i>n</i> -Нитробензальдоксим ¹⁴⁷	C=N—OH	119,2	122,7
Нитроацетофенон ¹⁴⁸	COCH ₃	118,4	121,7
Нитрофенилацетат ¹⁴⁹	COOCH ₃	120,7	121,5
бис(<i>n</i> -Нитрофенил)карбодиимид ¹⁵¹	N=C=N	120,4	122,1
N-Этил-N- <i>n</i> -нитрофенилкарбамоний хлорид ¹⁵¹	N(C ₂ H ₅)COCl	120,5	123,8

Авторы работы¹¹⁵ отмечают, что в структуре (+)-метил-*n*-толилсульфоксида угол C(SOCH₃) равен 120,3°, вследствие чего сульфоксидная группа не является сильным σ-акцептором, и указывают на противоречие с константами Гамметта σ_p, по которым акцепторная способность группы S=OCH₃ выше, чем атома Cl. Это противоречие сохраняется и в случае констант Тафта: σ_T(Cl) = +0,40 и σ_T(S=OCH₃) = +0,49. Величина валентного угла C(Cl) 122,1° в γ-*n*-хлорбензоле¹⁵⁵ показывает, что атом хлора сильный σ-акцептор. Близкие значения C(Cl) получены в структурах *n*-хлорбензойной кислоты¹⁵⁶ C(Cl) 122,1°, C(COOH) 119,9° и α-хлорфенола¹⁵⁷ C(Cl) 122,4°, C(OH) 121,1°. Значение C(Cl) в α-хлорфеноле совпадает с C(Br) в 1-(4-бромфенил)-1,3-бутандионе¹⁵⁸ C(Br) 122,4°, C(C=O) 119,3°.

Заслуживают особого внимания средние значения валентных углов C(D, A) для элементов II периода по структурам моно- и пара-замещенных бензолов (табл. 4), приведенные в докладе¹⁷ и обзоре¹⁵⁹. Стандартные отклонения валентных углов 0,1—0,2°. Однако следует отметить отдельные противоречия. В частности, σ-донорная способность метильной группы больше, чем винильной⁷ (σ_T(CH₃) = -0,08 и σ_T(CH=CH₂) = +0,01), поэтому угол C(CH₃) должен быть меньше, чем угол C(CH=CH₂).

ТАБЛИЦА 4
Средние величины валентных углов C(D, A) для элементов II периода

D, A	C(D, A), °	D, A	C(D, A), °	D, A	C(D, A), °
B ⁻ (C ₆ H ₅) ₃	114,1	COCH ₃	118,8	N+H ₃	121,6
N(CH ₃) ₂	117,2	CONH ₂	119,8	CN	121,8
C ₆ H ₅	117,6	COOH	119,8	NO ₂	122,1
CH=CH ₂	118,0	OCH ₃	119,9	F	123,4
CH ₃	118,1	N=N—C ₆ H ₅	120,0	N ⁺ ≡N	124,9
NH ₂	118,4	OH	120,2		

В обзоре¹⁶⁰ сообщено о линейной зависимости между средними длинами связей C—D, C—A и валентными углами C(D), C(A) для элементов III периода: Si (1,8683 Å, 116,98°), P (1,8276—1,7908 Å, 118,50—119,78°), S (1,708—1,7534 Å, 119,73—121,19°), Cl (1,7404 Å, 121,37°). Из данных табл. 1 следует, что корреляционная зависимость между

$C-(D, A)$ и $C(D, A)$ обусловлена увеличением потенциалов ядер z^*/r вследствие уменьшения радиуса r и увеличения эффективного заряда ядра z^* атомов вдоль периода.

m-Замещенные бензолы. Имеющиеся данные о структурах *m*-замещенных бензола подтверждают σ -донорную природу CH_3 -группы в крезоле¹⁶¹ ($C(CH_3)$ 118,7°), NH_2 -группы в нитроанилине¹⁶² ($C(NH_2)$ 119,6°), $N(CH_3)_2$ -группы в нитро-N,N-диметиланилине¹⁶³ ($C(N(CH_3)_2)$ 117,7°), $COOH$ -группы в изофталевой кислоте¹⁶⁴ ($C(COOH)$ 119,8°), NH -группы в 3'-трифторметилдифениламин-2-карбоновой кислоте¹⁶⁵ ($C(NH)$ 118,8°). В отличие от этого определена σ -акцепторная природа NH_2 -группы в аминофеноле¹⁶⁶ ($C(NH_2)$ 120,9°), OH -группы в резорцине¹⁶⁷, крезоле, аминофеноле, оксибензамиде¹⁶⁸ ($C(OH)$ 121,1; 121,7; 121,5; 120,5°), Cl в калиевом кислом бис(хлорбензоате)¹⁶⁹ ($C(Cl)$ 122,4°), I в 3'-иоддифенил-4-карбоновой кислоте¹⁷⁰ ($C(I)$ 121,3°, $C(\text{C}_6\text{H}_4)$ 117,6°), NH_3^+ -группы в гидрохлориде 3-амиnobензойной кислоты¹⁷¹ ($C(NH_3^+)$ 121,7°), NO_2 -группы в динитробензоле¹⁷², 3-нитроперхлорилбензоле¹⁷³, нитроанилине, нитро-N,N-диметиланилине ($C(NO_2)$ 123,6; 124,1; 122,3; 124,4°), CF_3 -группы в 3'-трифторметилдифениламин-2-карбоновой кислоте¹⁶⁵ ($C(CF_3)$ 121,8°) и SO_2NH_2 -группы в гидрохлориде 3-амиnobензольсульфонамида¹⁷⁴ ($C(SO_2NH_2)$ 121,7°).

o-Замещенные бензолы. Особенность *o*-замещенных бензола заключается в наличии существенных стерических препятствий в молекуле между *o*-заместителями. Отметим, что при размещении в *o*-положения донорных D и акцепторных A заместителей их σ -донорно-акцепторные характеристики более резко различимы, чем в *n*- и *m*-производных. Вследствие близкого расположения заместителей D и A происходит взаимное увеличение угла $C(A)$ и уменьшение угла $C(D)$.

Так, в *o*-¹⁷⁵, *n*- и *m*-крезолах (соответственно $C(OH)$ 121,7; 120,4; 121,7° и $C(CH_3)$ 117,0; 117,8; 118,7°) возрастает разность в величинах углов $C(A)$ и $C(D)$ при переходе от *n*- и *m*-к *o*-производному. В *o*-¹⁷⁶ и *n*-нитробензойных кислотах углы $C(NO_2)$ соответственно равны 123,7 и 122,8°, $C(COOH)$ 116,2 и 121,2°, т. е. разница в аналогичных углах $C(A)$ и $C(D)$ возрастает при переходе от *n*-к *o*-производным, хотя угол поворота φ плоскости нитрогруппы относительно плоскости бензольного цикла в *o*-производном больше, чем в *n*-производном (54,3 и 24,1° соответственно).

В согласии с результатами исследования *n*-производных находятся данные о структуре *o*-этоксибензойной кислоты¹⁷⁷: $C(OCH_3)$ 120,8°, $C(COOH)$ 118,0°, т. е. по σ -акцепторной способности этоксигруппа превышает карбоксильную группу. То же наблюдается и в салициловой кислоте^{167, 178} ($C(OH)$ 119,5°, $C(COOH)$ 119,1°), хотя и менее выражено. Как и следовало ожидать, еще большая разность в величинах углов $C(OH)$, $C(OCH_3)$, $C(COOH)$, с одной стороны, и углов $C(CH_3)$, $C(CH)$, $C(CH_2)$, с другой стороны, установлена в структурах крезола¹⁷⁵, 1,1,2,2-тетракис(2-метоксифенил)этана¹⁷⁹ ($C(OCH_3)$ 120,5°, $C(CH)$ 117,4°) и толуол- α ,2-дикарбоновой кислоты¹⁸⁰ ($C(COOH)$ 120,3°, $C(CH_2COOH)$ 116,1°). В салицилальдоксиме¹⁸¹ величины углов равны: $C(OH)$ 119,6°, $C(C=N-OH)$ 118,0°, так как оксимная группа занимает промежуточное место между карбоксильной и метильной группами. Отметим, что, несмотря на различие в углах поворота групп COO^- вокруг связей $C-C$ (32 и 71°), в диаммонийфталате¹⁸² оба угла $C(COO^-)$ равны 119,3°.

Совпадение значений валентных углов замещенных атомов углерода позволяет предположить приблизительно равные σ -акцепторные способности заместителей в 2'-оксиметансульфоналиде¹⁸³ ($C(OH)$ 120,6°,

$C(NHSO_2)$ 120,8°). Имеются примеры вариации значений углов азотсодержащих заместителей. Так, в структурах *транс*-2,2'-дихлоразобензола¹⁸⁴ $C(N-N)$ 118,6°, $C(Cl)$ 121,3°, 2-хлоризонитрозоацетанилида¹⁸⁵ $C(N-C=O)$ 118,6°, $C(Cl)$ 121,0°, 2-этокси-изонитрозоацетанилида¹⁸⁶ $C(N-C=O)$ 120,3°, $C(OC_2H_5)$ 119,8°, гидрохлорида *o*-фенилендиамина¹⁸⁷ $C(NH_3^+)$ 122,3°, $C(NH_2)$ 117,1°, N,N-диметилантраниловой кислоты¹⁸⁸ $C(N^+H(CH_3)_2)$ 122,5°, $C(COO^-)$ 117,0°, калиевого *o*-нитрофенолята гемигидрата¹⁸⁹ $C(NO_2)$ 122,5°, $C(O^-)$ 115,2°, нитробензамиды¹⁹⁰ $C(NO_2)$ 122,1°, $C(CONH_2)$ 118,8° и 4-ацетил-2'-нитробифенила¹⁹¹ $C(NO_2)$ 123,3°, $C(\text{benzene})$ 115,6°. Поскольку атом иода более слабый σ-акцептор по сравнению с нитрогруппой, то в 2'-иоддифенил-4-карбоновой кислоте¹⁹² наблюдается меньшая разность в величинах валентных углов C(A) и C(D) ($C(I)$ 122,6°; $C(\text{benzene})$ 117,9°), чем в соответствующем нитропроизводном.

Из рассмотрения структур рацемата¹⁹³ и оптически активной формы (—)-*o*-карбоксифенилметилсульфоксида¹⁹⁴ ($C(S=O)$ 119,8; 119,5° и $C(COOH)$ 118,0; 118,4°), ортаниловой кислоты¹⁹⁵ ($C(SO_3^-)$ 119,2°, $C(NH_3^+)$ 120,6°) и сульфобензойной кислоты тригидрата¹⁹⁶ ($C(SO_3^-)$ 119,6°, $C(COOH)$ 118,4°) становится очевидным, что сульфоксидная и сульфонатная группы являются σ-донорами.

Характерно, что введение в *o*-положения двух акцепторов приводит к взаимному снижению σ-акцепторной способности заместителей. Так, в дигидрохлориде¹⁹⁷ и дигидробромиде *o*-фенилендиамина¹⁹⁸ углы $C(NH_3^+)$ соответственно равны 120,1 и 119,4°. Оксигруппа в пирокатехине¹⁹⁹ ($C(OH)$ 119,9°) — более слабый σ-акцептор по сравнению с *n*- и *m*-производными ($C(OH)$ 121,0 и 121,1°).

3. Тризамещенные бензола

В тризамещенных бензола сохраняются характерные особенности изменения валентных углов, присущие *m*- и *o*-производным. Близкие значения углов $C(NO_2)$ определены в 1,3,5-тринитробензоле²⁰⁰ и 1,3-динитробензоле¹⁷² (123,4 и 123,6°). Ацетильная группа остается слабым σ-донором в 1,3,5-триацетилбензоле²⁰¹ ($C(COCH_3)$ 119,8°). Как и следовало ожидать, σ-акцепторная способность нитро-, оксигрупп, атомов фтора и хлора увеличена вследствие введения в *o*-положения σ-доноров. Это хорошо видно при сравнении углов C(A) и C(D) в структурах *n*-метил-*m*-нитро-*N*-метиланилина²⁰² ($C(CH_3)$ 114,3°, $C(NO_2)$ 124,1°, $C(NHC_2H_5)$ 117,3°), 2,5-диметилфенола²⁰³ ($C(OH)$ 121,5°, $C(CH_3)$ 116,6; 117,3°), (\pm)-2-(2-фтор-4-бифенил)пропионовой кислоты²⁰⁴ ($C(Ph)$ 117,1°, $C(F)$ 123,9°, $C(C)$ 119,6°) и 1-(2-хлор-4-диметиламинофенил)-2-нитроэтилена²⁰⁵ ($C(C=C)$ 113,0°, $C(Cl)$ 125,7°, $C(N(CH_3)_2)$ 116,6°). Обращает на себя внимание также и тот факт, что σ-акцепторная способность атома брома понижена при введении в *o*-положения нитро- и сульфатной групп в структурах *n*-бром-*m*-нитро-*N*-метиланилина²⁰² ($C(Br)$ 116,1°, $C(NO_2)$ 122,4°, $C(NHC_2H_5)$ 118,0°) и тригидрата 2,5-дигидробензолсульфокислоты²⁰⁶ ($C(Br)$ 120,2; 122,8°, $C(SO_3^-)$ 119,9°), так как угол $C(Br)$ в *o*-положении к $C(SO_3^-)$ уменьшен по сравнению с углом $C(Br)$ в *m*-положении к $C(SO_3^-)$.

Перейдем к рассмотрению строения 1,2,3-производных. В пирогаллоне²⁰⁷ ($C(OH)$ 120,7; 119,8; 121,2°) величины углов $C(OH)$ в положениях 1 и 3 близки к величине углов $C(OH)$ (121,0 и 121,1°) в γ-гидрохиноне и резорцине, а величина угла $C(OH)$ в положении 2 близка к величине углов $C(OH)$ в пирокатехине (119,9°). В дигидрате гемимеллитовой кис-

лоты²⁰⁸, несмотря на резкое различие в углах поворота плоскости карбоксильных групп относительно плоскости бензольного кольца (в положениях 1, 2 и 3 углы φ соответственно равны 9,6; 87,2 и 4,1°), величины углов C(COOH) в положениях 1 и 3 (119,7, 120,0°) также больше, чем в положении 2 (118,9°).

Более значительное увеличение σ-донорной способности групп OH, C=C и CH₃ происходит при расположении их в положении 2 между двумя σ-акцепторами в положениях 1 и 3 соответственно в структурах 2,6-динитрофенола²⁰⁹ (C(OH) 116,0°, C(NO₂) 122,3°, 121,9°), 1-(2,6-дихлорфенил)-4-фенил-транс-, транс-1,3-бутадиена²¹⁰ (C(C=C) 114,6°, C(Cl) 122,8°, 123,9°) и 2-метил-3-бромфенола²¹¹ (C(CH₃) 114,4°, C(OH) 124,9°, C(Br) 124,5°).

Сопоставление структур 2,3-диметилфенола^{211, 202} (C(OH) 122,4°, C(CH₃) 118,1° и 119,7°) и 2,3-диметилбензойной кислоты²¹² (C(COOH) 121,3°, C(CH₃) 117,4, 120,3°) показывает, что вследствие расположения окси- и карбоксильной групп в о-положениях к метильным группам ярко проявилась последовательность расположения групп по σ-акцепторной способности: OH>COOH>CH₃. Это согласуется с выводами поmono- и дизамещенным бензолам.

Особенно наглядно различие в значениях углов C(O) проявляется в случае мостикового атома кислорода в структуре 2-(2',6'-динитрофенокси)-трет-бутилбензола²¹³: в о-положении к σ-донору — трет-бутилу (C(O) 123,9°) и в о-положении к двум σ-акцепторам — нитрогруппам (C(O) 116,2°).

4. Тетразамещенные бензолы

Среди 1,2,4,5-замещенных бензола — тетра-трет-бутилбензола²¹⁴, дурена²¹⁵, дигидрата пиromеллитовой кислоты²¹⁶ и тетрацианбензола²¹⁷ — σ-акцепторная способность увеличивается в ряду C(C(CH₃)₃) 115,1° < <C(CH₃) 118,2° < C(COOH) 119,7° < C(CN) 121,3°. Естественно, что в 3,4,5-триметилбензойной кислоте²¹⁸ угол C(COOH) равен 119,7°, а при размещении в о-положении группы OH к двум трет-бутильным группам и группы COOH к двум метильным группам в 2,6-трет-бутил-4-метилфеноле²¹¹ и в мезитиловой кислоте²¹⁹ соответственно происходит увеличение углов C(OH) 122,6° и C(COOH) 120,7°. Подобно этому в 3,5-диметил-4-нитробензойной кислоте²²⁰ угол C(NO₂) 124,8° увеличен, а углы C(CH₃) 116,6° уменьшены при расположении NO₂-группы в о-положении к двум CH₃-группам. При введении двух NO₂-групп и двух атомов Cl величины углов соответственно равны в 4-метил-3,5-динитробензойной кислоте²²¹ C(CH₃) 114,1°, C(NO₂) 124,3°; в 2,6-дихлор-4-нитроанилине²²² C(NH₂) 115,2°, C(Cl) 123,0° и в 2,4,6-трихлорбензонитриле²²³ C(C≡N) 117,6°, C(Cl) 123,6°.

В 1,2,4,6-замещенных бензола, содержащих три нитрогруппы, введение сильного σ-акцепторного заместителя — нитрогруппы — в положения 2, 6 приводит к заниженному значению валентных углов σ-донорных и более слабых σ-акцепторных заместителей в положениях 1. Поэтому в структурах хлористого пикрила²²⁴, (N,N-дифторамино)-2,4,6-трипиробензола²²⁵, 2,4,6-тринитрофенетола²²⁶, N-метил-2,4,6-тринитроацетанилида²²⁷ и в анионах тетрагидрата пикрилсульфоновой кислоты²²⁸ H₅O₂⁺C₆H₂(NO₂)₃SO₃⁻·2H₂O по мере уменьшения валентных углов в положении 1 (C(Cl) 117,0°, C(NF₂) 116,8°, C(OR) 116,4°, C(N—C=O) 115,4°, C(SO₃⁻) 115,1°), валентные углы в положении 2(6) соответственно увеличиваются (C(NO₂) 122,4; 122,6; 122,8; 123,5 и 123,7°).

Вариация σ-донорно-акцепторных характеристик заместителей ярко проявляется в серии структур, содержащих мостиковые заместите-

ли^{229–233}. Так, в структурах 2-(4'-карбметокси-2'-нитробензил)-1,3,5-три-метилбензола, 2-(4'-карбметокси-2'-нитробензоил)-1,3,5-триметилбензола, 2-(4'-карбметокси-2'-нитротиофенил)-1,3,5-триметилбензола, 2-(4'-карбметокси-2'-нитрофенилсульфинил)-1,3,5-триметилбензола валентные углы $C(CH_2)$, $C(C=O)$, $C(S)$, $C(S=O)$ и $C(SO_2)$ при расположении этих групп в *o*-положениях к двум метильным группам соответственно равны: 119,5; 120,6; 121,5; 121,6 и 121,5°, а в *o*-положении к нитрогруппе — 114,8; 116,7; 115,5; 117,9 и 117,7°.

В работе²²⁷ сопоставлены структуры с различным углом поворота групп $N—C=O$ относительно плоскости бензольного цикла: ацетанилида²³⁴ ($N—C_{ap}$ 1,413 Å, $C(N—C=O)$ 119,6°; $\varphi=17,6^\circ$), N -метил-2,4,6-три-нитроацетанилида ($N—C_{ap}$ 1,417 Å, $C(N—C=O)$ 115,4°; $\varphi=61^\circ$) и N -метилацетанилида ($N—C_{ap}$ 1,481 Å, $C(N—C=O)$ 122,8°; $\varphi=90^\circ$). Анализ структур показал, что в третьей структуре вследствие отсутствия π -сопряжения проявляется сильная σ -акцепторная способность группы $N^{6+}—C=O^{6-}$, а во второй структуре перекрывание π -орбиталей атомов азота и углерода бензольного цикла меньше одной четверти от максимального значения ($\cos 60^\circ=0,25$), поэтому основной эффект уменьшения угла $C(N—C=O)$ и длины связи $N—C_{ap}$ следует отнести за счет σ -акцепторной способности NO_2 -групп. Аналогичный эффект наблюдается в 2-хлор-4,6-динитрофеноле²³⁵, так как длина связи $O—C$ (1,333 Å) сокращена по сравнению с длиной связи $O—C$ (1,383 Å) в феноле вследствие уменьшения угла $C(OH)$ от 120,5 до 116,7°.

Установлена линейная зависимость между силой кислот (pK_a) и длиной связи $C—OH$ в замещенных бензолах²³⁵. Так, например, константы диссоциации увеличиваются на 8 порядков при переходе от фенола к 2-хлор-4,6-динитрофенолу. Можно полагать, что увеличение вклада s -составления гибридной орбитали атома углерода в связи $C—OH$ приводит к увеличению силы кислот.

5. Пента- и гексазамещенные бензола

При дальнейшем переходе в область стерически перегруженных молекул с пятью и шестью заместителями в бензольном цикле снова проявляется в основном стремление к сохранению значения валентных углов атомов углерода в цикле, свойственных σ -природе электронодонорных и электроноакцепторных заместителей; причем сохраняются характерные особенности *o*-заместителей, отмеченные в предыдущих разделах.

В 2,4,6-тринитро-*m*-ксилоле²³⁶ величины углов равны: $C(CH_3)$ 114,2° в положениях 1, 3; $C(NO_2)$ 127,2° ($\varphi=75,2^\circ$) в положении 2, 122,4° ($\varphi=-35,7^\circ$) в положениях 4, 6; в *N*,*3*-диметил-4-бром-2,6-динитроанилине²³⁷ — $C(NHCH_3)$ 112,0° в положении 1, $C(CH_3)$ 115,0° в положении 3, $C(Br)$ 123,5° в положении 4, $C(NO_2)$ 127,0° ($\varphi=73^\circ$) в положении 2 и 122,5° в положении 6. Следовательно, различие в величинах валентных углов атома углерода в цикле с заместителями NO_2 и CH_3 , NO_2 и $C(NHCH_3)$ достигает соответственно 13 и 15° в согласии с их тенденцией к сохранению σ -валентных углов *D*- и *A*-заместителей. Аналогичное явление наблюдается в структуре 2,4,6-триметил-3-пивалоилбензойной кислоты²³⁸ ($C(CH_3)$ 117,6; 117,3; 116,7°; $C(COOH)$ 121,7° и $C(C=O)$ 121,8°).

В гексазамещенных бензола стерические препятствия также оказывают существенно более слабый эффект по сравнению с эффектом σ -регибридизации. Так, в пентафторбензойной кислоте²¹⁹ угол $C(COOH)$ 116,7° уменьшен и углы $C(F)$ 121,7° в положениях 2 и 6 увеличены по сравнению с углами $C(F)$ 119,9–120,0° в положениях 3, 4, 5, в тетра-

кис (пентафторфенил)германий²³⁹ ($C(Ge)$ 115,6°, $C(F)$ 122,7° и 119,0—120,3°) и в декафторбифениле²⁴⁰ ($C(CF_5)$ 116,3°, $C(F)$ 122,1° и 119,7—120,1°). В 4-этил-2,3,5,6-тетрациананилине²⁴¹ углы увеличиваются в последовательности: $C(NH_2)$ 116,2°; $C(C_2H_5)$ 116,3°; $C(CN)$ 121,3°; 122,4°.

При новом уточнении структуры гексахлорбензола²⁴² установлено, что длины связей $C-C$ ($1,393 \pm 0,002$ Å, с температурной поправкой 1,401 Å) несущественно отличаются от длин связей $C-C$ в незамещенной молекуле бензола. Как отмечено в работе²⁴³, длины связей $Cl-C$ в ароматических и хиноидных замещенных циклах существенно короче (среднее расстояние 1,709 Å) в случае их *o*-расположения по сравнению с длиной при более удаленном взаимном расположении связей или при их изоляции (среднее расстояние 1,737 Å). В перегруженной молекуле гексахлорбензола длина связи $Cl-C$ ($1,715 \pm 0,002$ Å, с температурной поправкой 1,722 Å) сокращена по сравнению с длиной изолированной связи. Стерический эффект должен бы увеличить длины связей $Cl-C$ в перегруженных молекулах вследствие взаимного отталкивания атомов хлора. Более правильно предположить, что возможность σ -регибридизации возрастает для взаимно удаленных или изолированных связей, так как увеличение доли *p*-состояния атома углерода в связях $Cl-C$ благодаря сильной σ -акцепторной способности атома хлора компенсируется увеличением доли *s*-состояния атома углерода в бензольном цикле. В гексахлорбензоле такая возможность σ -регибридизации исключена вследствие того, что все валентные углы атомов углерода в цикле равны 120,0°, поэтому связи $Cl-C$ остаются сокращенными из-за избыточного содержания *s*-компоненты атома углерода в этих связях. По той же причине вследствие увеличения угла $C(Cl)$ длина связи $Cl-C$ должна быть увеличена, что и наблюдается при сопоставлении структур хлористого пикрила ($C(Cl)$ 117,0°, $Cl-C$ 1,709 Å) и 2,6-дихлор-4-нитроанилина ($C(Cl)$ 123,0°, $Cl-C$ 1,743 Å). В структуре декахлорбифенила²⁴⁴, где диэдрический угол между фенильными циклами 86,7° ($C(PhCl_5)$ 118,7°, $C(Cl)$ 121,0; 118,9; 121,7°), средняя длина связи $C-Cl$ (1,718 Å) немного больше, чем длина связи в гексахлорбензоле (1,715 Å).

IV. КОНСТАНТЫ σ РЕНТГЕНОВСКИЕ

Представляется естественным, что за основу констант, характеризующих реакционную способность молекул, должны быть приняты структурные характеристики молекул. Назовем величины валентных углов $C(D)$ и $C(A)$ специальными терминами — константы σ рентгеновские. Вопрос о константах σ рентгеновских требует специального обсуждения.

Между средними величинами^{17,160} валентных углов $C(D, A)$ и индукционными константами Тафта σ_I существует линейная зависимость (рис. 1). Величины констант σ_I взяты из монографии⁷. Путем сопоставления валентных углов $C(D, A)$ в структурах устанавливаются относительные ряды σ -акцепторных и σ -донорных заместителей.

Можно полагать, что в структурах *n*-нитротолуола и *n*-нитробензойной кислоты ($C-NO_2$ равны 1,482 и 1,491 Å) имеется незначительное π -сопряжение нитрогрупп с бензольными циклами. Однако данные^{245—249} (табл. 5) согласуются с представлением о влиянии заместителей D и A на распределение валентных углов $C(A)$ в молекулах *n*-ами nobензолов ($C-NH_2$, 1,408—1,371 Å) даже в случаях наложения на σ -взаимодействие π -взаимодействия.

Очевидно, что в случае незначительного π -сопряжения заместителей D и A с бензольными циклами величина валентных углов $C(D, A)$

ТАБЛИЦА 5

Длины связей (Å), валентные углы ($^{\circ}$) в *n*-замещенных аминобензолах и константы Гамметта σ_p заместителей

Заместитель	N—C ₁	C ₁ —C ₂	C ₂ —C ₃	C ₃ —C ₄	C ₂ —C ₁ —C ₆	C ₁ —C ₂ —C ₃	C ₂ —C ₃ —C ₄	C ₃ —C ₄ —C ₅	σ_p
NH ₂	1,408	1,389	1,377	1,389	117,1	121,4	121,4	117,1	-0,47
COOH	1,380	1,399	1,375	1,398	119,3	120,8	121,1	118,3	+0,38
SCN	1,376	1,393	1,373	1,385	118,1	121,4	119,8	119,6	+0,52
SO ₂ NH ₂	1,385	1,402	1,381	1,393	118,7	120,8	119,7	120,5	+0,55
NO ₂	1,371	1,412	1,375	1,390	118,9	120,5	119,5	121,2	+0,76

непосредственно определяет индукционный эффект заместителя σ_I . Наибольшее π -сопряжение заместителей с бензольными циклами проявляется среди элементов II периода и особенно у атома азота. На графике зависимости между величинами валентных углов C(N) и длиными связей C—N (рис. 2) имеется линейный участок, который свидетельствует

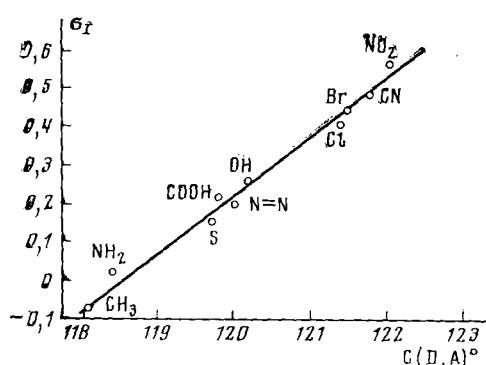


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость индукционных констант σ_I от валентных углов C(D, Å)

Рис. 2. Корреляция между длинами связей C—N и валентными углами C(N): 1—2-*n*-диметиламинобензилидендиндион-1, 3, 2—4-(диметиламинофенил)фенилсульфид, 3—*n*-тиоцианатанилин, 4, 5, 13—анилинофенилфталимид, 6—1-фенил-тиосемикарбазид, 7—анилин, 8—ацетанилид, 9—N, N'-дифенил-*n*-фенилендиамин²⁵⁰, 10—N-(дифенилметилен)анилин, 11—N-фенилацетанилид, 12—азобензол²⁵¹, 14—4-фенил-тиосемикарбазид, 15— α , α' -*n*-трифенилнитрол, 16—средние значения по *n*-нитробензолам¹⁵⁹, 17—*n*-нитробензойная кислота, 18—*n*-метилнитробензол, 19—N-метилацетанилид.

о линейной зависимости между изменениями σ -регибридизации и π -сопряжения. Известно²⁵², что уравнение Гамметта $\lg(K/K_0) = \rho\sigma$ (где K, K_0 — константы равновесия химической реакции) основано на правиле линейной зависимости между изменениями свободной энергии.

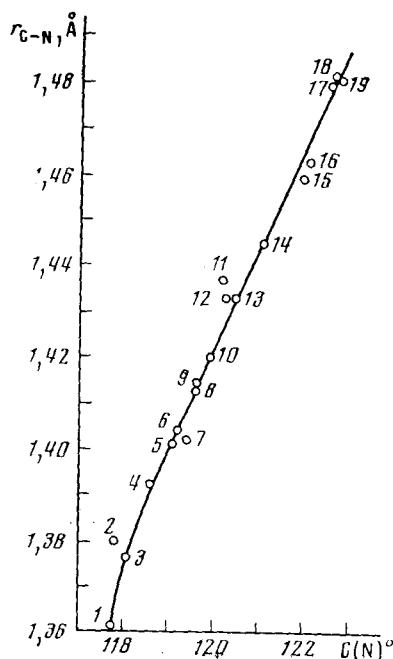


Рис. 2

Предположение²⁵³ о линейной зависимости между σ -регибридизацией и π -сопряжением позволяет применить величины валентных углов $C(D, A)$ взамен констант Гаммета σ . Подтверждением правильности данного подхода является линейная корреляция значений¹⁶⁰ валентных углов $C(D, A)$ с потенциалами ядер z^*/r для элементов II, III и IV периодов (рис. 3). Отсюда следует, что величины валентных углов $C(D, A)$ подчиняются периодическому закону. На рис. 3 значения углов $C(N)$ и $C(O)$ относятся к соединениям с незначительным вкладом π -сопряжения.

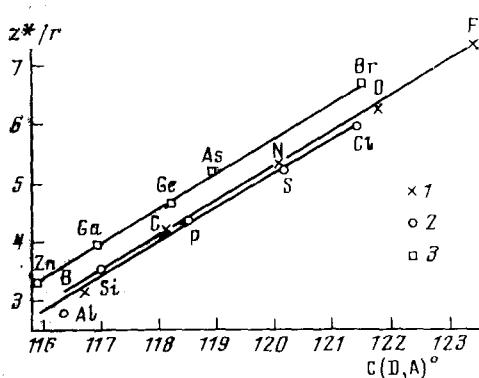


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость валентных углов $C(D, A)$ от потенциалов ядер z^*/r элементов II (1), III (2) и IV (3) периодов

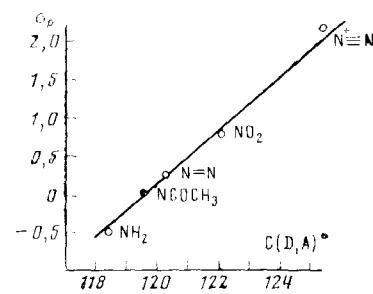


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость констант $\sigma_p = \sigma_I + \sigma_R$ от валентных углов $C(D, A)$

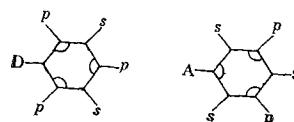
При изменении валентного угла $C(N)$ на $0,5^\circ$ константа Гаммета σ_p ^{3,7} изменяется на $\sim 0,2$ (рис. 4). Точность современного рентгеноструктурного эксперимента достигает $0,1$ – $0,3^\circ$ в определении валентных углов $C(D, A)$ и $0,001$ – $0,003$ Å при определении длин связей C – D , A . Следовательно, наиболее точный метод определения констант, характеризующих реакционную способность молекул,— рентгеноструктурный.

Как видно из рис. 2, в случаях сильного прямого полярного π -сопряжения в молекулах *n*-тиоцианатанилина и 2-*n*-диметиламинобензилидендинандиона-1,3, а также при наличии эффекта насыщения в молекуле *n*-фенилендиамина нарушается линейная зависимость между C – N и C – (N) . Вследствие этого константы Гаммета σ должны быть заменены на другие.

В обзоре¹⁶⁰ показано, что величины валентных углов $C(D, A)$ (названные авторами α) элементов III периода связаны с электроотрицательностями χ Полинга²⁵⁴ линейным соотношением: $\alpha = 3,33\chi + 111,4$. Однако в термохимической шкале Полинга последовательность электротрицательностей элементов: $C > Si = Ge = Sn = Pb$ и $N > P > As > Sb = Bi$ не соответствует значениям валентных углов и потенциалов ядер элементов.

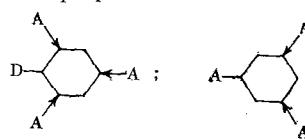
Обсудим реакционную способность молекулы бензола в структурном аспекте. Согласно структурной схеме σ -регибридизации связей, приведенной во второй главе обзора, увеличение валентного угла атома углерода в бензольном цикле означает увеличение доли *s*-состояния этого атома в связях C – C в бензольном цикле и соответственно увеличение доли *p*-состояния этого атома в экзоциклической связи C – H . Распределение

ление преобладающих *s*- и *p*-компонентов σ -гибридных связей атомов углерода в экзоциклических связях монозамещенных бензола представляется следующим образом:

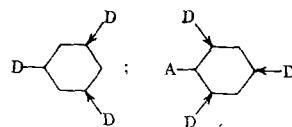


В результате электрофильные — акцепторные заместители будут направляться в соответствии с избытком *p*-электронов, а нуклеофильные — донорные заместители — в соответствии с избытком *s*-электронов:

электрофильное замещение



нуклеофильное замещение



Итак, структурная схема замещенных бензола находится в полном согласии с экспериментом: донор D ориентирует электрофильные заместители в *o*- и *p*-положения и нуклеофильные заместители — в *m*-положение, а акцептор A ориентирует электрофильные заместители в *m*-положение и нуклеофильные заместители в *o*- и *p*-положения. Так как σ -связи с избытком *p*-состояния менее стабильны, чем σ -связи с избытком *s*-состояния, то электрофильное замещение должно проходить легче, чем нуклеофильное. Таким образом, структурная схема σ -регибридизации объясняет основные особенности реакционной способности замещенных бензола, и, следовательно, σ -связи имеют решающее значение для установления ориентирующего действия заместителей.

V. СОПОСТАВЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛА И КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Интересно сопоставить структурные характеристики, полученные для замещенных бензолов, с результатами рентгеноструктурных исследований комплексных соединений металлов, содержащих в координационной сфере те же лиганды-заместители. В современной теории *транс*-влияния в комплексных соединениях металлов широко используются представления о σ -регибридизации орбиталей центрального атома металла, согласно которым увеличение доли данного компонента (*s*, *p* или *d*) в гибридной связи атома металла M означает ее уменьшение в смежной связи атома металла²⁵⁵.

В комплексных соединениях металлов действует та же схема заселенности σ -связей, которая предложена для замещенных бензола: D(*p*)—(s)A(*p*)—. *транс*-Влияние лигандов L, наиболее изученное в комплексных соединениях платины, проявляется в лабильности *транс*-связи Pt—Cl по координате L—Pt—Cl: D(*p*)—(s, *d*)Pt(*p*)—Cl.

Таким образом, при переходе от лигандов-акцепторов (A) к лигандам-донорам (D) длина связи Pt—Cl должна увеличиваться вследствие роста доли *p*-состояния атома Pt в σ -связях Pt—Cl. Ниже приведены данные по длинам связей Pt—Cl²⁵⁶ и валентным углам C(L)¹⁶⁰ для группировки L—Pt—Cl:

L	O	Cl	PR ₃	CR ₃	SiR ₃
Pt—Cl, Å	2,28	2,30	2,37	2,415	2,45
C(D, A)°	121,8	121,4	118,5	118,1	117,0

Видно, что при уменьшении величины валентного угла C(D, A) длина связи Pt—Cl увеличивается.

Приведенные структурные характеристики позволяют сделать некоторые выводы. Согласно значениям длин связей Pt—Cl, индукционная константа Тафта σ_I для CH₃-группы должна быть больше, чем для SiR₃-группы. В пользу этого свидетельствует и сравнение величин валентных углов C(C) в трифенилметане (117,8°) и C(Si) в тетрафенилсилане (116,1°). Результаты этих структурных исследований показывают, что последовательность значений констант σ_I групп CH₃ ($-0,08$) и SiH₃ ($+0,01$)³, по-видимому, следует уточнить.

Исследование рентгеновских спектров комплексных соединений платины²⁵⁷ привело к выводу, что *транс*-влияние лиганда L повышает полярность связи Pt—Cl. Отметим, что этот факт достаточно хорошо укладывается в представление о σ -регибридизации. Полярность связи Pt—Cl должна увеличиваться вследствие того, что *p*-электроны более слабо связаны с ядром атома, чем *s*-электроны. Следовательно, в итоге причиной увеличения полярности связи Pt—Cl является увеличение доли *p*-компоненты атома Pt в этой связи.

Подобные представления позволяют понять относительные стабильности связей и других металлов. Например, более существенные изменения длин связей атомов металла по сравнению с Pt-комплексами обнаружены в Sn-комплексах²⁵⁸.

В заключение отметим, что в молекулах замещенных бензола влияние заместителей изменяется симбатно *транс*-влиянию лигандов в комплексных соединениях металлов. В обоих классах химических соединений это обусловлено важной ролью σ -связей вследствие влияния донорно-акцепторных заместителей-лигандов на σ -регибридизацию (D, A)—C и (D, A)—M связей. В результате влияние донорных D или акцепторных A заместителей-лигандов проявляется в термодинамической лабильности или стабильности C—H-, так и E—L-связей, вступающих в реакции замещения. Причина такого поведения заместителей-лигандов заключается в общей закономерности: длина связи D—A уменьшается при уменьшении потенциалов ядер z^*/r атомов доноров D и увеличении потенциалов ядер z^*/r атомов акцепторов A^{66, 67}.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Китайгородский, Молекулярные кристаллы, «Наука», М., 1971.
2. Б. М. Михайлов, Успехи химии, 50, 2121 (1971).
3. Л. М. Ягупольский, А. Я. Ильченко, Н. В. Кондратенко, Там же, 53, 64 (1974).
4. Л. Гаммет, Основы физической органической химии, «Мир», М., 1972.
5. Р. Тафт, Пространственные эффекты в органической химии, ИЛ, М., 1960.
6. M. J. S. Dewar, P. J. Grisdale, J. Am. Chem. Soc., 84, 3539 (1962).
7. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд-во РГУ, 1966.
8. E. G. Cox, D. W. J. Cruickshank, J. A. S. Smith, Proc. Roy. Soc., A247, 1 (1958).
9. G. E. Bacon, N. A. Curry, S. A. Wilson, Там же, A279, 98 (1964).

10. Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, Special Publication № 18, London, The Chemical Society, 1965.
11. International Tables for X-ray Crystallography, v. III, The Kynoch Press, Birmingham, 1968.
12. J. Trotter, *Tetrahedron*, 8, 13 (1960).
13. A. S. Bailey, C. K. Prout, *J. Chem. Soc. (A)*, 1965, 4867.
14. O. L. Carter, A. T. McPhail, G. A. Sim, Там же, 1966, 822.
15. W. C. Hamilton, *Acta Cryst., Suppl.*, A28, 106 (1972).
16. З. В. Звонкова, I Всесоюзное совещание по органической кристаллохимии, тезисы докладов «Зиннат», Рига, 1975, стр. 128.
17. A. Domenicano, P. Mazzeo, A. Vacchiago, *Acta Cryst., Suppl.*, A31, 117 (1975).
18. З. В. Звонкова, А. Н. Хваткина, *Кристаллография*, 10, 734 (1965).
19. H. A. Bent, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 19, 43 (1961).
20. W. von Niessen, *Theor. Chim. Acta*, 29, 29 (1973).
21. Structure Reports, v. 1—35B, Oosthoek, Utrecht.
22. Molecular Structure and Dimensions, v. 1—6, Oosthoek, Utrecht.
23. Interatomic Distances, v. A1, Oosthoek, Utrecht.
24. Итоги науки, Кристаллохимия, ВИНИТИ, М.
25. A. Robbins, G. A. Jeffrey, J. P. Chesick, J. Donohue, F. A. Cotton, B. A. Frenz, C. A. Murillo, *Acta Cryst.*, B31, 2395 (1975).
26. C. Riche, C. Pascard-Billy, Там же, B30, 1874 (1974).
27. A. Hoekstra, A. Vos, Там же, B31, 1722 (1975).
28. P. Argos, R. E. Barr, A. H. Weber, Там же, B26, 53 (1970).
29. J. J. Guy, T. A. Hamor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1974, 101.
30. P. Singh, F. R. Ahmed, *Acta Cryst.*, B25, 1901 (1969).
31. F. Iwasaki, H. Iwasaki, Там же, B28, 3370 (1972).
32. J. Bernstein, Там же, B31, 418 (1975).
33. G. Evrard, P. Piret, G. Germain, M. van Meerssche, Там же, B27, 661 (1971).
34. C. J. Finder, M. G. Newton, N. L. Allinger, Там же, B30, 411 (1974).
35. B. Schmelter, H. Bradaczek, P. Luger, Там же, B29, 971 (1973).
36. Y. Sasada, H. Shimanouchi, H. Nakanishi, M. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 1262 (1971).
37. L. Fallon, H. L. Ammon, A. G. Anderson, J. O. Currie, R. A. LaBar, *Acta Cryst.*, B30, 531 (1974).
38. R. L. Harlow, R. A. Loghry, H. J. Williams, S. H. Simonsen, Там же, B31, 1344 (1975).
39. F. S. Stephens, *J. Chem. Soc. (A)*, 1970, 1843.
40. D. Rabinovich, *J. Chem. Soc. (B)*, 1970, 11.
41. F. Groth, *Acta Chem. Scand.*, 27, 3302 (1973).
42. J. Donohue, J. P. Chesick, *Acta Cryst.*, B31, 986 (1975).
43. G. P. Charbonneau, Y. Delugeard, Там же, B32, 1420 (1976).
44. H. M. Rietveld, E. N. Maslen, C. J. B. Clews, Там же, B26, 693 (1970).
45. Y. Delugeard, J. Desuche, J. L. Baudour, Там же, B32, 702 (1976).
46. A. E. Jungk, G. M. J. Schmidt, *Chem. Ber.*, 104, 3272 (1971).
47. C. C. F. Blake, R. W. H. Small, *Acta Cryst.*, B28, 2201 (1972).
48. N. J. Karch, E. T. Koh, B. L. Whitsel, J. M. McBride, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 6729 (1975).
49. S. Pérez, F. Brisse, *Acta Cryst.*, B32, 470 (1976).
50. H. Ringertz, Там же, B27, 285 (1971).
51. B. W. Liebich, E. Parthe, Там же, B30, 2522 (1974).
52. P. A. Tucker, A. Hoekstra, J. M. Ten Cate, A. Vos, Там же, B31, 733 (1975).
53. J. N. Brown, L. M. Trefonas, Там же, B29, 237 (1973).
54. F. Zettler, H. D. Hausen, H. Hess, *J. Organomet. Chem.*, 72, 157 (1974).
55. D. G. Lister, J. K. Tyler, J. H. Hog, N. W. Larsen, *J. Mol. Struct.*, 23, 253 (1974).
56. T. Sakurai, *Acta Cryst.*, B24, 403 (1968).
57. L. Nygaard, I. Bojesen, T. Pedersen, J. Rastrup-Andersen, *J. Mol. Struct.*, 2, 209 (1968).
58. J. F. Malone, W. S. McDonald, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, 2646.
59. C. Glidewell, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. (A)*, 1971, 3127.
60. P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.*, 1964, 2206.
61. M. Sacerdoti, G. Gilli, P. Domiano, *Acta Cryst.*, B31, 327 (1975).
62. D. Andre, R. Fourme, M. Renaud, Там же, B27, 2371 (1971).
63. J. F. Malone, W. S. McDonald, *J. Chem. Soc. (A)*, 1970, 3362.
64. P. C. Chieh, Там же, 1971, 3243.
65. A. Karipides, D. A. Haller, *Acta Cryst.*, B28, 2889 (1972).
66. З. В. Звонкова, *Кристаллография*, 4, 668 (1959).
67. З. В. Звонкова, Проблемы физической химии, Госхимиздат, М., 1959, стр. 9.
68. C. Glidewell, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, 2408.

69. K. W. Muir, J. Chem. Soc., (A), 1971, 2663.
 70. J. P. Vidal, *J. Falgueirettes*, Acta Cryst., *B29*, 263 (1973).
 71. P. C. Chieh, J. Trotter, J. Chem. Soc., (A), 1969, 1778.
 72. W. Dreissig, K. Plieth, Z. Krist., *135*, 294 (1972).
 73. J. C. J. Bart, Acta Cryst., *B25*, 489 (1969).
 74. C. Krüger, P. J. Roberts, Cryst. Struct. Commun., *3*, 707 (1974).
 75. R. W. Harrison, J. Trotter, J. Chem. Soc., (A), 1968, 258.
 76. M. E. Cradwick, R. D. Taylor, J. L. Wardell, J. Organomet. Chem., *66*, 43 (1974).
 77. M. Czugler, A. Kalman, G. Argay, Cryst. Struct. Commun., *2*, 655 (1973).
 78. J. C. J. Bart, J. Chem. Soc., (B), 1969, 350.
 79. A. T. Vincent, P. J. Wheatley, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 617.
 80. G. Ruban, V. Zabel, Cryst. Struct. Commun., *5*, 671 (1976).
 81. W. Dreissig, K. Plieth, Acta Cryst., *B27*, 1146 (1971).
 82. W. Dreissig, K. Plieth, Там же, *B27*, 1140 (1971).
 83. W. Dreissig, K. Plieth, Там же, *B28*, 3478 (1972).
 84. W. Dreissig, K. Plieth, P. Zäske, Там же, *B28*, 3473 (1972).
 85. L. Leiserowitz, Z. Berkovitch-Yellin, M. Weinstein, Cryst. Struct. Communs., *4*, 93 (1975).
 86. C. T. Kiers, A. Vos, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, *91*, 126 (1972).
 87. F. H. Allen, O. Kennard, G. M. Sheldrick, Acta Cryst., *B32*, 274 (1976).
 88. W. R. Krigbaum, R. J. Roe, J. D. Woods, Там же, *B24*, 1304 (1968).
 89. B. F. Pedersen, Acta Chem. Scand., *21*, 1415 (1967).
 90. J. L. Brianso, C. Miravittles, M. Font-Altaba, Cryst. Struct. Commun., *2*, 319 (1973).
 91. A. Kalman, G. Argay, M. Czugler, Там же, *1*, 375 (1972).
 92. H. L. Ammon, G. L. Wheeler, P. H. Watts, J. Am. Chem. Soc., *95*, 6158 (1973).
 93. A. F. Cameron, N. J. Hair, D. G. Morris, Acta Cryst., *B30*, 221 (1974).
 94. A. Kalman, B. Duffin, A. Kucsman, Там же, *B27*, 586 (1971).
 95. J. Runsink, S. Swen-Walstra, T. Migchelsen, Там же, *B28*, 1331 (1972).
 96. P. Goldstein, K. Self, K. N. Trueblood, Там же, *B24*, 778 (1968).
 97. A. T. McPhail, G. M. Semeniuk, D. B. Chesnut, J. Chem. Soc., (A), 1971, 2174.
 98. W. B. Wright, E. A. Meyers, Cryst. Struct. Commun., *1*, 95 (1972).
 99. G. J. Kruger, A. L. du Preez, R. J. Haines, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, 1302.
 100. M. J. Nolle, G. Gafner, Acta Cryst., *B30*, 738 (1974).
 101. K. Hoffmann, E. Weiss, J. Organomet. Chem., *50*, 25 (1973).
 102. M. Colapietro, A. Domenicano, A. Vaciago, Acta Cryst., Suppl., *A31*, 117 (1975).
 103. A. L. Spek, Cryst. Struct. Commun., *2*, 535 (1973).
 104. M. R. Churchill, T. A. O'Brien, J. Chem. Soc., (A), 1969, 266.
 105. J. J. Daly, F. Sanz, R. P. A. Sneeden, H. H. Zeiss, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 73.
 106. Л. Г. Воронцова, З. В. Звонкова, Г. С. Жданов, ДАН СССР, *172*, 57 (1969).
 107. G. Casalone, C. Mariani, A. Mugnoli, M. Simonetta, Acta Cryst., *B25*, 1741 (1969).
 108. M. G. Takwale, L. P. Pant, Там же, *B27*, 1152 (1971).
 109. J. V. Barve, L. M. Pant, Там же, *B27*, 1158 (1971).
 110. C. Bois, Там же, *B26*, 2086 (1970).
 111. G. Casalone, A. Gavezzotti, C. Mariani, A. Mugnoli, M. Simonetta, Там же, *B26*, 1 (1970).
 112. A. T. Vincent, P. J. Wheatley, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, 687.
 113. K. Kato, Acta Cryst., *B27*, 2028 (1971).
 114. I. J. Tickle, J. B. F. N. Engberts, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, 2031.
 115. U. de la Camp, H. Hope, Acta Cryst., *B26*, 846 (1970).
 116. A. H. Klazinga, A. Vos, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, *92*, 360 (1973).
 117. M. G. Newton, T. J. Walter, N. L. Allinger, J. Am. Chem. Soc., *95*, 5652 (1973).
 118. J. W. Swardstrom, L. A. Duval, D. P. Miller, Acta Cryst., *B28*, 2510 (1972).
 119. H. Maeda, N. Kamijo, K. Fukui, Cryst. Struct. Commun., *5*, 129 (1976).
 120. N. A. Ahmed, A. I. Kitaigorodsky, M. I. Sirota, Acta Cryst., *B28*, 2875 (1972).
 121. C. M. Weeks, A. Copper, D. A. Norton, Там же, *B26*, 429 (1970).
 122. L. H. Weaver, B. W. Matthews, J. Am. Chem. Soc., *96*, 1581 (1974).
 123. C. H. Stam, L. Riva di Sanseverino, Acta Cryst., *21*, 132 (1966).
 124. A. Karipides, K. Wolfe, Там же, *B31*, 605 (1975).
 125. G. Bandoli, D. A. Clemente, E. Tondello, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1974, 157.
 126. M. Baily, C. J. Brown, Acta Cryst., *22*, 387 (1967).
 127. K. Maartmann-Moe, Там же, *21*, 979 (1966).
 128. З. П. Поветьева, С. Л. Гинзбург, З. В. Звонкова, Ж. структ. химии, *16*, 1078 (1975).
 129. J. L. Galinge, Acta Cryst., *B26*, 1977 (1970).
 130. M. Haisa, S. Kashino, H. Maeda, Там же, *B30*, 2510 (1974).
 131. K. Fukuyama, K. Ohkura, S. Kashino, M. Haisa, Bull. Chem. Soc. Japan, *46*, 804 (1973).

132. R. F. Bryan, J. Chem. Soc., (B), 1967, 1311.
133. R. F. Bryan, J. J. Jenkins, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1975, 1171.
134. R. F. Bryan, L. Fallon, Там же, 1975, 1175.
135. L. Manojoovic, Acta Cryst., B24, 326 (1968).
136. K. Fukuyama, S. Kashino, M. Haisa, Там же, B29, 2713 (1973).
137. G. Menczel, J. Kiss, Там же, B31, 1787 (1975).
138. W. R. Krigbaum, Y. Chatani, P. G. Barber, Там же, B26, 97 (1970).
139. J. Preuss, A. Gieren, Там же, B31, 1276 (1975).
140. C. Romming, Acta Chem. Scand., 26, 523 (1972).
141. S. S. Tavale, L. M. Pant, Acta Cryst., B27, 1479 (1971).
142. P. Coppens, G. M. J. Schmidt, Там же, 18, 62 (1965).
143. P. Coppens, G. M. J. Schmidt, Там же, 18, 654 (1965).
144. J. S. Ricci, I. Bernal, J. Am. Chem. Soc., 91, 4078 (1969).
145. G. Casalone, M. Simonetta, J. Chem. Soc., (B), 1971, 1180.
146. G. Casalone, A. Gavezzotti, M. Simonetta, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, 342.
147. F. Bachechi, L. Zambonelli, Acta Cryst., B29, 2598 (1973).
148. J. K. S. Kim, E. R. Boyko, G. B. Carpenter, Там же, B29, 1141 (1973).
149. R. Guitormson, B. E. Robertson, Там же, B28, 2702 (1972).
150. A. T. Vincent, P. J. Wheatley, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, 1567.
151. P. Ganis, G. Avitabile, S. Migdal, M. Goodman, J. Am. Chem. Soc., 93, 3328 (1971).
152. V. J. James, C. T. Grainger, Cryst. Struct. Commun., 1, 111 (1972).
153. A. M. O'Connell, E. N. Maslen, Acta Cryst., 22, 134 (1967).
154. A. F. Cameron, N. J. Hair, D. G. Morris, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, 1951.
155. G. L. Wheeler, S. D. Colson, Acta Cryst., B31, 911 (1975).
156. R. S. Miller, I. C. Paul, D. Y. Curtin, J. Am. Chem. Soc., 96, 6334 (1974).
157. M. Perrin, P. Michel, Acta Cryst., B29, 253 (1973).
158. R. D. G. Jones, Там же, B32, 301 (1976).
159. A. Domenicano, A. Vaciago, C. A. Coulson, Там же, B31, 221 (1975).
160. A. Domenicano, A. Vaciago, C. A. Coulson, Там же, B31, 1630 (1975).
161. C. Bois, Там же, B29, 1011 (1973).
162. A. C. Skapski, J. L. Stevenson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, 1197.
163. Y. Delugeard, J. C. Messager, Acta Cryst., B31, 2809 (1975).
164. R. Alcala, S. Martinez-Carrera, Acta Cryst., B28, 1671 (1972).
165. J. F. McConnell, Cryst. Struct. Commun., 3, 459 (1973).
166. C. de Rango, S. Brunie, G. Tsoucaris, J. P. Declercq, G. Germain, Там же, 3, 485 (1974).
167. G. E. Bacon, R. J. Jude, Z. Krist., 188, 19 (1973).
168. Y. Katsume, Y. Sasada, M. Kakudo, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2576 (1966).
169. A. L. Macdonald, J. C. Speakman, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, 1564.
170. H. H. Sutherland, M. J. Mottram, Acta Cryst., B28, 2212 (1972).
171. S. K. Arora, M. Sundaralingam, J. S. Dancz, R. H. Stanford, R. E. Marsh, Там же, B29, 1849 (1973).
172. J. Trotter, C. E. Williston, Там же, 21, 285 (1966).
173. G. J. Palenik, J. Donohue, K. N. Trueblood, Там же, B24, 1139 (1968).
174. M. Le Bars, M. Alleaume, C. Hauw, Cryst. Struct. Commun., 3, 383 (1973).
175. C. Bois, Acta Cryst., B28, 25 (1972).
176. S. S. Tavale, L. M. Pant, Там же, B29, 2979 (1973).
177. E. M. Gopalakrishna, L. Cartz, Там же, B28, 2917 (1972).
178. M. Sundaralingam, L. H. Jensen, Там же, 18, 1053 (1965).
179. J. J. Daly, F. Sanz, R. P. A. Sneeden, H. H. Zeiss, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, 1614.
180. M. P. Gupta, M. Sahu, Acta Cryst., B28, 2887 (1972).
181. C. E. Peluger, R. L. Harlow, Там же, B29, 2608 (1973).
182. R. A. Smith, Там же, B31, 1773 (1975).
183. H. P. Klug, Там же, B26, 1268 (1970).
184. M. Komeyama, S. Yamamoto, N. Nishimura, S. Hasegawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 2606 (1973).
185. C. Miravittles, F. Plana, J. L. Briano, M. Font-Altaba, Cryst. Struct. Commun., 3, 439 (1974).
186. J. L. Briano, C. Miravittles, F. Plana, M. Font-Altaba, Там же, 2, 551 (1973).
187. C. Stalhandske, Acta Chem. Scand., 26, 2962 (1972).
188. N. N. Dhaneshwar, L. M. Pant, Acta Cryst., B29, 2980 (1973).
189. E. Krogh Andersen, I. G. Krogh Andersen, Там же, B31, 391 (1975).
190. K. Fujimori, T. Tsukihara, Y. Katacube, I. Yamamoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 1564 (1972).
191. H. H. Sutherland, J. H. C. Hogg, D. J. Williams, Acta Cryst., B30, 1562 (1974).
192. H. H. Sutherland, Там же, B26, 1217 (1970).
193. B. Dahlen, Там же, B29, 595 (1973).

194. B. Dahlen, Там же, *B30*, 642 (1974).
 195. S. R. Hall, E. N. Maslen, Там же, *22*, 216 (1967).
 196. R. Attig, D. Mootz, Там же, *B32*, 435 (1976).
 197. C. Stalhandske, Там же, *B30*, 1586 (1974).
 198. C. Stalhandske, *Acta Chem. Scand.*, *26*, 3029 (1972).
 199. H. Wunderlich, D. Mootz, *Acta Cryst.*, *B27*, 1684 (1971).
 200. C. S. Choi, J. E. Abel, Там же, *B28*, 193 (1972).
 201. B. H. O'Connor, F. H. Moore, Там же, *B29*, 1903 (1973).
 202. A. Chiaroni, Там же, *B27*, 448 (1971).
 203. A. Neuman, H. Gillier-Pandraud, Там же, *B29*, 1017 (1973).
 204. J. L. Flippin, R. D. Gilardi, Там же, *B31*, 926 (1975).
 205. T. S. Cameron, J. E. Thompson, *Cryst. Struct. Commun.*, *3*, 503 (1973).
 206. J. O. Lundgren, *Acta Cryst.*, *B28*, 475 (1972).
 207. P. Becker, H. Brusset, H. Gillier-Pandraud, *Compt. rend.*, *C274*, 1043 (1972).
 208. F. Takusagawa, A. Shimada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, *46*, 2998 (1973).
 209. F. Iwasaki, M. Sato, A. Aihara, *Acta Cryst.*, *B32*, 102 (1976).
 210. D. Rabinovich, Z. Shakked, Там же, *B31*, 819 (1975).
 211. M. Maze-Baudet, Там же, *B29*, 602 (1973).
 212. P. Smith, F. Florencio, S. Garcia-Blanco, Там же, *B27*, 2255 (1971).
 213. K. Gurtu, W. D. Chandler, B. E. Robertson, *Canad. J. Chem.*, *53*, 2093 (1975).
 214. C. H. Stam, *Acta Cryst.*, *B28*, 2715 (1972).
 215. E. Prince, L. W. Schroeder, J. J. Rush, Там же, *B29*, 184 (1973).
 216. F. Takusagawa, K. Hirotsu, A. Shimada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, *44*, 1274 (1971).
 217. C. K. Prout, I. J. Tickie, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, *1973*, 520.
 218. F. H. Cano, S. Martinez-Carrera, S. Garcia-Blanco, *Acta Cryst.*, *B26*, 972 (1970).
 219. V. Benghiat, L. Leiserowitz, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, *1972*, 1778.
 220. M. C. Apreda, P. Smith-Verdier, S. Garcia-Blanco, *Acta Cryst.*, *B29*, 2658 (1973).
 221. D. F. Grant, J. P. G. Richards, Там же, *B25*, 564 (1969).
 222. D. L. Hughes, J. Trotter, *J. Chem. Soc. A*, *1971*, 2181.
 223. V. B. Carter, D. Britton, *Acta Cryst.*, *B28*, 945 (1972).
 224. J. S. Willis, J. M. Stewart, H. L. Ammon, H. S. Preston, R. E. Gluyas, P. M. Harris, Там же, *B27*, 786 (1971).
 225. P. Batail, D. Grandjean, F. Dudrigne, C. Michaud, Там же, *B31*, 1367 (1975).
 226. C. M. Gramaccioli, R. Destro, M. Simonetta, Там же, *B24*, 129 (1968).
 227. G. G. Christoph, E. B. Fleischer, Там же, *B29*, 121 (1973).
 228. J. O. Lundgren, Там же, *B28*, 1684 (1972).
 229. S. P. N. van der Heljden, W. D. Chandler, B. E. Robertson, *Canad. J. Chem.*, *53*, 2121 (1975).
 230. S. P. N. van der Heljden, W. D. Chandler, B. E. Robertson, Там же, *53*, 2127 (1975).
 231. S. P. N. van der Heljden, W. D. Chandler, B. E. Robertson, Там же, *53*, 2102 (1975).
 232. S. P. N. van der Heljden, W. D. Chandler, B. E. Robertson, Там же, *53*, 2108 (1975).
 233. S. P. N. van der Heljden, W. D. Chandler, B. E. Robertson, Там же, *53*, 2115 (1975).
 234. C. J. Brown, *Acta Cryst.*, *21*, 442 (1966).
 235. E. Krogh Andersen, I. G. Krogh Andersen, Там же, *B31*, 387 (1975).
 236. J. H. Bryden, Там же, *B28*, 1395 (1972).
 237. S. Abrahamsson, M. Innes, B. Lamm, *Acta Chem. Scand.*, *21*, 224 (1967).
 238. C. A. Bear, A. L. Macdonald, J. Trotter, *Acta Cryst.*, *B29*, 2617 (1973).
 239. A. Karipides, R. H. P. Thomas, *Cryst. Struct. Commun.*, *2*, 275 (1973).
 240. W. B. Gleason D. Britton, Там же, *5*, 483 (1976).
 241. K. Folting, J. C. Huffman, L. L. Merritt, Там же, *4*, 705 (1975).
 242. G. M. Brown, O. A. W. Strydom, *Acta Cryst.*, *B30*, 801 (1974).
 243. R. Rudman, Там же, *B27*, 262 (1971).
 244. B. F. Pedersen, Там же, *B31*, 2931 (1975).
 245. З. П. Поветьева, З. В. Звонкова, *Кристаллография*, *20*, 69 (1975).
 246. T. F. Lai, R. E. Marsh, *Acta Cryst.*, *22*, 885 (1967).
 247. I. V. Isakov, E. E. Rider, Z. V. Zvonkova, *Cryst. Struct. Commun.*, *5*, 95 (1976).
 248. A. M. O'Connell, E. N. Maslen, *Acta Cryst.*, *22*, 134 (1967).
 249. K. N. Trueblood, E. Goldish, J. Donohue, Там же, *14*, 1009 (1961).
 250. З. П. Поветьева, Л. А. Четкина, В. В. Копылов, *Кристаллография*, *21*, 313 (1976).
 251. C. J. Brown, *Acta Cryst.*, *21*, 146 (1966).
 252. В. А. Пальм, *Успехи химии*, *30*, 1069 (1961).
 253. З. В. Звонкова, Н. С. Магомедова, *Ж. структ. химии*, *18*, 92 (1977).
 254. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Ithaca, Cornell Univ. Press, 1960.
 255. Е. М. Шусторович, *Ж. структ. химии*, *15*, 123 (1974).
 256. Ю. Н. Кукушкин, *Успехи химии*, *43*, 1689 (1974).
 257. М. А. Порай-Кошиц, В. И. Нефедов, *Вестник АН СССР*, *1972*, № 8, 33.
 258. G. G. Mather, G. M. McLaughlin, A. Pidcock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, *1973*, 1823.