



АКАДЕМИЯ НАУК
И ТЕХНИКИ

КРИСТАЛЛОХИМИЯ

ТОМ 9

Москва 1974

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
СОВЕТА МИНИСТРОВ СССР
ПО НАУКЕ И ТЕХНИКЕ**

**АКАДЕМИЯ НАУК
СОЮЗА СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК**

ВСЕСОЮЗНЫЙ ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ



ИТОГИ НАУКИ И ТЕХНИКИ

СЕРИЯ

КРИСТАЛЛОХИМИЯ

ТОМ 9

ВЫПУСКИ И ТОМА СЕРИИ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ РАНЕЕ:

- | | |
|--|--|
| 1. Кристаллохимия. 1964. М., 1966
(Том 1) | 5. Кристаллохимия. 1968. М., 1970
(Том 5) |
| 2. Кристаллохимия. 1965. М., 1967
(Том 2) | 6. Кристаллохимия. 1969. М., 1971
(Том 6) |
| 3. Кристаллохимия. 1966. М., 1968
(Том 3) | 7. Кристаллохимия. 1970. М., 1971
(Том 7) |
| 4. Кристаллохимия. 1967. М., 1969
(Том 4) | 8. Кристаллохимия. Том 8. М., 1972 |

СЕРИИ «ИТОГОВ НАУКИ И ТЕХНИКИ» ПО ХИМИИ,
ВЫХОДЯЩИЕ В 1973 ГОДУ

1. Аналитическая химия. Том 1
2. Диаграммы состояния неметаллических систем. Том 8
3. Коррозия и защита от коррозии. Том 3
4. Неорганическая химия. Том 4
5. Строение молекул и химическая связь. Том 1
6. Процессы и аппараты химической технологии. Том 1
7. Технология органических веществ. Том 3
8. Химия и технология высокомолекулярных соединений. Том 5
9. Химия твердого тела. Том 1
10. Физическая химия. Кинетика. Том 2
11. Электрохимия. Том 9

ИТОГИ НАУКИ И ТЕХНИКИ

КРИСТАЛЛОХИМИЯ

ТОМ 9

Научный редактор
канд. хим. наук *Э. А. Гилинская*

МОСКВА 1974

СЕРИЯ

КРИСТАЛЛОХИМИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР канд. хим. наук *В. В. Бондарь*
ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА канд. хим. наук *А. Б. Нейдинг*
И. О. УЧЕНОГО СЕКРЕТАРЯ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ
канд. хим. наук *М. Б. Ибрагимова*

ЧЛЕНЫ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ: докт. биол. наук *Л. М. Бруде,*
докт. хим. наук *М. Е. Вольпин,* канд. техн. наук *Г. П. Головинский,*
канд. хим. наук *Э. А. Гилинская,* академик *М. И. Кабачник,*
докт. хим. наук *Б. К. Кармин,* чл.-корр. АН СССР *В. В. Кафаров,*
академик *Я. М. Колотыржин,* чл.-корр. АН СССР *В. Л. Кретович,*
чл.-корр. АН СССР *Д. Н. Курсанов,* канд. биол. наук *Н. С. Казанская,*
канд. хим. наук *Н. С. Левкина,* канд. техн. наук *М. М. Мельникова,*
канд. техн. наук *А. Л. Прогорович,* канд. хим. наук *А. В. Серегин,*
чл.-корр. АН СССР *И. В. Торгов,* докт. хим. наук *Н. А. Фукс,*
канд. хим. наук *В. В. Шпанов*

ТОМ 9 СОДЕРЖИТ ДВА ОБЗОРА.

Первая статья является продолжением ряда обзоров под общим названием «Успехи кристаллохимии комплексных соединений» и посвящена кристаллическим структурам комплексов двухвалентных палладия и платины.

Во второй статье рассмотрены структурно-химические исследования гетероциклических (шестичленных) соединений, многие из которых являются биологически активными веществами. Проанализированы конформации циклов, влияние заместителей на характер связей в циклах и их конформацию, упаковка молекул в кристалле, связь строения этих веществ с их свойствами.

Авторы: доктор физ.-матем. наук *М. А. Порай-Кошиц,*
канд. хим. наук *Г. А. Кукина,* доктор хим. наук *Б. В. Унковский,*
канд. хим. наук *Б. П. Бирюков*

УДК 548.3:/546.92+546.98/

**УСПЕХИ КРИСТАЛЛОХИМИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.
VIII. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ (1965—1971)**

М. А. Порай-Кошиц, Г. А. Кукина

ВВЕДЕНИЕ

Предлагаемый обзор завершает серию публикаций, посвященных кристаллохимии координационных соединений переходных металлов VI—VIII групп периодической системы. В предшествующих томах серии «Кристаллохимия»*, начиная с третьего, опубликованного в 1968 году, были последовательно рассмотрены результаты структурных исследований координационных соединений Cr, Mn, Fe и Co (том 4, 1969 год), Ni (том 5, 1970 год), Mo и W (том 3, 1968 год и том 6, 1971 год), Tc и Re (том 6, 1971 год), Ru, Os, Rh и Ir (том 7, 1971 год). Структурные данные по двум последним элементам восьмой группы — палладию и платине — рассматриваются на последующих страницах.

Обзор** охватывает работы, опубликованные за 1965—1971 гг. Более ранние структурные публикации по соединениям Pd и Pt были отражены в двух обзорах Кукиной, помещенных в «Журнале структурной химии» в 1962 году [1, 2], и в общем обзоре кристаллохимии координационных соединений переходных металлов, которым, собственно и была начата в 1965 году серия «Кристаллохимия» [3].

Структурные исследования комплексных соединений палладия и особенно платины проводятся весьма интенсивно. За период 1965—1971 гг. было опубликовано около 250 работ, по-

* «Итоги науки и техники». Серия «Кристаллохимия». М., ВИНТИ. Публикуется ежегодно, начиная с 1965 года.

** Настоящий обзор состоит из двух частей: вторая часть, содержащая описание стереохимии π -комплексов и соединений Pt^{IV} и Pd^{IV} , будет опубликована в следующем томе серии «Кристаллохимия» (том 10).

священных анализу и интерпретации кристаллических структур соединений этих элементов. По количеству структурных данных палладий и платина, рассматриваемые вместе, занимают, по-видимому, третье место непосредственно после никеля и двухвалентной меди. Такой большой интерес к стереохимии комплексов палладия и платины определяется целым рядом причин. Оба элемента являются типичными комплексообразователями, дают многочисленные устойчивые соединения с самыми различными лигандами; именно эти металлы, наряду с Ni и Cu, составляют основу большого и важного химического класса внутрикомплексных соединений; на соединениях Pd и Pt была открыта и в дальнейшем развивалась специфическая область π -комплексных соединений олефинового и аллильного типов. Разнообразные комплексные соединения этих элементов имеют широкое практическое применение. На анализе химических и физико-химических свойств и особенностей соединений этих элементов строились основы современных теоретических представлений об электронной структуре комплексов и взаимном влиянии лигандов. Все это предопределило и возможность, и необходимость детального изучения структурно-геометрических характеристик комплексов палладия и платины, как основной цели рентгеноструктурного анализа их кристаллов.

Те же причины вызвали и четко фиксируемую неравномерность структурной изученности соединений этих элементов, относящихся к разным химическим классам и валентным состояниям металла. Из структурных работ, опубликованных после 1965 года, подавляющее большинство — около 200 — относится к соединениям двухвалентного металла, только 25—30 посвящено соединениям четырехвалентных Pd и Pt, примерно 15 — соединениям этих металлов в формально нульвалентном состоянии и около 10 — соединениям с бруттосоотношением атомов M и ацидолигандов X 1:3. Среди соединений двухвалентного палладия и платины основное место занимают соединения трех химических классов: 1) состава MA_2X_2 с монодентатными лигандами или с участием как монодентатных, так и полидентатных лигандов (около 60 структур), 2) класса внутрикомплексных соединений (примерно 40 структур), 3) π -комплексов*, в основном π -олефинового и π -аллильных типов (около 70 структур). Таким образом, подавляющее большинство структурных работ оказалось посвященным координационным соединениям, построенным из молекулярных (незаряженных) комплексов. На долю соединений, содержащих комплексные анионы или катионы, приходится не более 40 публикаций.

* Помещены в части II обзора.

Среди исследованных соединений состава MA_2X_2 основное место занимают амины и фосфины. Из ацидолигандов, входящих в соединения всех химических классов, наиболее распространенными оказались, естественно, галогены: главным образом хлор, а также бром.

Из примерно 250 исследованных структур около 60% приходится на долю платины. Платина преобладает в соединениях четырехвалентных металлов, в комплексах π -олефинового типа, палладий — в комплексах π -аллильного типа.

Обзоры, помещенные в предшествующих томах серии «Кристаллохимия», как правило, строились из двух частей: общего анализа стереохимии соединений соответствующего металла на основе структурных данных и сборника рефератов всех структурных публикаций. Очень большой объем имеющихся структурных данных по палладию и платине не позволил авторам предлагаемого обзора включить в него вторую — чисто реферативную — часть. Ниже структурные данные по разным соединениям анализируются совместно для всех соединений, родственных по тем или иным структурно-химическим признакам.

В обзоре принят следующий общий план расположения материала. Все данные распределены по трем (неравноценным по объему) разделам: соединения двухвалентных Pd и Pt, соединения четырехвалентных Pd и Pt и соединения содержащие как двух-, так и четырехвалентную Pt и Pd (со стехиометрическим отношением M:X, равным 1:3). Этот последний раздел очень невелик и выделен лишь из-за некоторых специфических особенностей строения кристаллов соответствующих соединений.

Подавляющее большинство формально нульвалентных Pd и Pt относятся к классу π -комплексов олефинового или ацетиленового типа и рассматриваются поэтому совместно с π -комплексами двухвалентных палладия и платины. Пять кристаллических структур Pd⁽⁰⁾ и Pt⁽⁰⁾, не содержащих π -олефиновых или π -ацетиленовых лигандов, являются фосфинами и рассматриваются совместно с фосфинами двухвалентных металлов.

Первая часть обзора, публикуемая в настоящем выпуске, посвящается кристаллохимии соединений двухвалентных палладия и платины, не содержащих многоцентровых (π -комплексных) связей металл-лиганд. В этой части выделены 4 раздела: 1) ацидокомплексные соединения, 2) соединения состава MA_2X_2 и им аналогичные, 3) внутрикомплексные соединения, 4) соединения с участием комплексных катионов.

Раздел, посвященный соединениям состава MA_2X_2 , состоит из трех подразделов; в первом рассматриваются амины, во втором — фосфины (здесь же и фосфины нульвалентных Pd

и Pt), в третьем — соединения с другими донорными лигандами.

В первый раздел, посвященный ацидо-комплексным соединениям, включен также структурный материал по простым галогенидам, поскольку в структурном отношении эти соединения очень сходны с комплексными галогенидами и соединениями некоторых других классов.

Структурные данные по простым и двойным окислам и халькогенидам в данном обзоре не рассматриваются.

Часть I.

СОЕДИНЕНИЯ ДВУХВАЛЕНТНЫХ ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ

Глава I.

Ацидокомплексные соединения

Начало структурным исследованиям комплексных соединений положила, по-видимому, работа Дикинсона, которому удалось в 1922 году установить атомное строение кристаллов хлороплатинита калия K_2PtCl_4 [4]. Как известно, структурный мотив тетрагональных кристаллов этого соединения весьма прост. Квадратные комплексы $[PtCl_4]^{2-}$ располагаются перпендикулярно оси c в вершинах ячейки; ионы калия занимают центры всех боковых граней ячейки и имеют кубическое окружение атомами хлора четырех ближайших комплексов.

Таким образом, квадратные комплексы располагаются каналами, а вместе с ионами калия образуют каркас с каналами, проходящими вдоль оси c через центры элементарных ячеек.

Работа имела принципиальное значение, как последнее завершающее доказательство справедливости координационной теории Вернера, которая в начале двадцатых годов еще продолжала оспариваться некоторыми химиками.

Структурный тип хлороплатинита калия охватывает не слишком большое число соединений, в основном — лишь галогениды Pd и Pt с такими внешнесферными ионами, как K^+ , NH_4^+ и Rb^+ . Однако он является моделью для семейства родственных структур, в которых используются фрагменты мотива хлороплатинита. Прежде всего сюда относятся аммиачные соединения типа $[M(NH_3)_4]X_2 \cdot nH_2O$, в кристаллах которых структурный мотив K_2PtCl_4 искажается лишь постольку, поскольку этого требуют молекулы воды, внедряемые в каналы между комплексами $[M(NH_3)_4]^{2+}$.

К структурному типу хлороплатинита калия, содержащему чисто ацидные комплексы, примыкает и структурный мотив

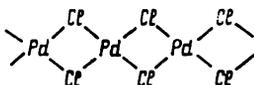
моноамминотрихлороплатинита калия $K[PtNH_3Cl_3]$, впервые изученный электронографически в 1951 году [5]. Первая работа по расшифровке структуры моногидрата той же соли относится к 1957 году [6]. Строение кристаллов $K[PtNH_3Cl_3] \cdot H_2O$ было подтверждено недавно в исследованиях [7, 8]. Выявленная этими работами нестехиометричность гидратного состава, по-видимому, и явилась причиной трудностей, возникших ранее, когда возможности исследования были ограничены двумерными проекциями. В сущности, новые исследования показали, что структура моногидрата повторяет мотив безводной соли, в которой сохраняются фрагменты хлороплатинита калия (параллельное расположение плоских комплексов колонками и размещение катионов K в «межэтажных перекрытиях»), разбитые, однако, на полосы параллельно плоскостям (110) тетрагональной K_2PtCl_4 шириной в два комплекса каждая. Полосы смещены друг относительно друга на половину высоты этажа.

В структурах, принадлежащих к структурному семейству хлороплатинита калия, расстояние между атомами металла в колонках лежит в пределах 4,2—4,4 А. По-видимому, при таких расстояниях прямое взаимодействие металл—металл практического значения уже не имеет и координацию металла можно считать «чисто» квадратной.

Однако, во многих соединениях двухвалентных Pd и Pt осуществляются такие мотивы, при которых квадратно-плоскостное окружение металла дополняется одной или (чаще) двумя слабыми связями либо с одним из электроотрицательных атомов, либо с другими атомами металла. Иногда осуществление связей металл—металл приводит к образованию устойчивых комплексов кластерного типа.

Иллюстрацией этих вариантов квадратной координации двухвалентных Pd и Pt могут служить структуры простых галогенидов. Одновременно эти структуры демонстрируют относительность понятий «простые» и «комплексные» соединения и подтверждают тезис о сходстве стереохимии металла в соединениях того и другого класса.

Структура ромбической α -модификации хлорида палладия $PdCl_2$, стабильной в интервале 400—500° и метастабильной при комнатной температуре, хорошо известна. Она построена из цепочек с квадратной координацией атомов палладия:



Цепочки плоские и вытянуты в кристалле вдоль общего направления. Упаковка цепей отвечает паркетному мотиву

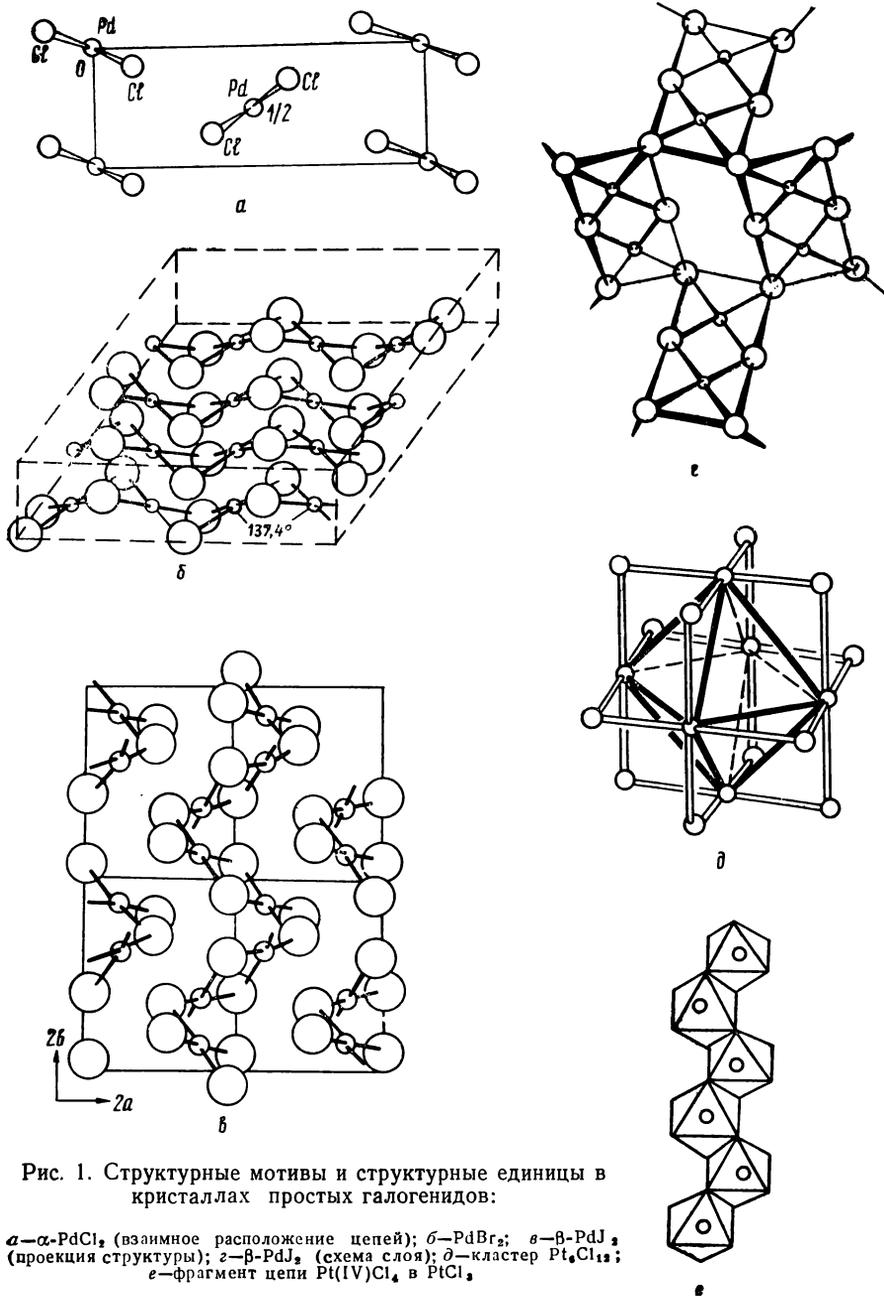


Рис. 1. Структурные мотивы и структурные единицы в кристаллах простых галогенидов:

α — α -PdCl₂ (взаимное расположение цепей); б—PdBr₂; в—β-PdJ₂ (проекция структуры); г—β-PdJ₂ (схема слоя); д—кластер Pt₄Cl₁₂; е—фрагмент цепи Pt(IV)Cl₄ в PtCl₄

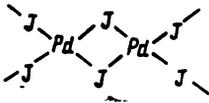
(рис. 1 а), причем цепи разной ориентации сдвинуты по высоте на половину звена цепи. Связи Pd—Cl имеют длину 2,31 Å. О структуре низкотемпературной β-модификации PdCl₂ будет упомянуто ниже.

Из различных модификаций PdBr₂ исследована только одна [9] α-модификация. Хотя в этой структуре также найдены цепи, в стереохимическом отношении она существенно отличается от PdCl₂. Цепи (PdBr₂) в этой структуре не плоские, а гофрированные, причем гофрировка происходит после каждого квадратного звена PdBr_{4/2} (рис. 1 б). Двугранные углы между звеньями цепи равны 137,4°. Перегибы по линиям Br...Br сокращают расстояние Pd...Pd в цепи до 3,29 Å. По-видимому, это означает наличие слабого прямого взаимодействия между атомами металла. Четыре связи Pd—Br неравноценны: две из них имеют длину 2,34 Å, две — 2,57 Å. В структуре, следовательно, имеется тенденция к выделению линейных молекул PdBr₂ с повышенной кратностью связей (сумма ковалентных радиусов равна 2,42 Å).

Для PdJ₂ известны три полиморфные модификации. Две из них исследованы структурно.

Общий мотив структуры ромбических кристаллов α-PdJ₂ [10], метастабильных при комнатной температуре, аналогичен найденному в α-PdCl₂. Отличие заключается лишь во взаимной ориентации плоских цепей и в относительных размерах параметров решетки. Вследствие изменения углов поворота соседних цепей квадратная координация металла дополняется до тетрагонально-бипирамидальной двумя атомами J соседних цепей. Расстояние Pd—J в цепи (2,60 Å) соответствует сумме ковалентных радиусов (2,59 Å); расстояния до дополняющих атомов J соседних цепей значительно больше (3,52 Å).

В кристаллах низкотемпературной моноклинной β-модификации PdJ₂ [11] бесконечные цепи преобразуются в гофрированные слои, построенные из двуядерных фрагментов



Фрагменты сочленяются друг с другом общими вершинами (углами прямоугольников). Размещение атомов в проекции на плоскость (001) показано на рис. 1 в; слои проходят перпендикулярно оси *a*. Схематическое изображение слоя показано на рис. 1 г.

В этой структуре, так же как и в α-модификации, координация металла дополняется до бипирамидальной двумя атомами J: с одной стороны от соседнего слоя, с другой — от соседнего звена того же слоя. Расстояния Pd—J в квадратах

равны 2,61 и 2,62 А, дополняющие расстояния — 3,29 и 3,49 А.

Структура третьей γ -модификации PdJ_2 неизвестна.

Палладий и платина, как правило, проявляют большое сходство в строении своих комплексов. Нарушение стереохимической аналогии чаще всего возникает в сложных по составу соединениях с полидентатными лигандами и в π -комплексах с многоцентровыми связями. Несколько неожиданным, поэтому, является различие в общем характере структур простых галогенидов этих металлов. Дихлорид платины в отличие от дихлорида палладия имеет молекулярную структуру кластерного типа [12]. Состав комплекса $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$. Атомы платины образуют октаэдр, вписанный в кубооктаэдр из атомов хлора (рис. 1*д*). В результате окружение каждого атома Pt составляют четыре атома Cl, расположенные по квадрату, и четыре атома Pt, расположенные пирамидально с одной стороны. Каждый атом Cl принадлежит двум атомам Pt.

Расстояния Pt—Pt в октаэдре равны 3,32 и 3,40 А, расстояния Pt—Cl в квадратах 2,34—2,39 А; они несколько больше обычно принимаемой суммы ковалентных радиусов, что можно объяснить мостиковой функцией атомов хлора.

Молекулярные комплексы контактируют в кристалле так, что каждый атом Pt находится на расстоянии 3,55 А от двух атомов Cl и 3,71 А от другого атома Pt.

По предварительным данным, кластерное строение того же типа характерно и для дибромиды платины [12]. По данным [13], такое же строение имеет и низкотемпературная β -модификация PdCl_2 . Она образуется также при сублимации паров, полученных нагреванием α - PdCl_2 . По-видимому, перенос вещества при сублимации осуществляется молекулами $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$. Этот вывод подтверждается данными масс-спектрокопии. Гексамерное строение молекул в парах подтверждено и для PtCl_2 .

Большой интерес вызывало существование устойчивых тригалогенидов платины. Исследование показало, что кристаллы PtCl_3 и PtBr_3 построены из фрагментов, содержащих атомы двух- и четырехвалентной платины [14, 15]. Первые имеют молекулярное кластерное строение описанного выше типа. В трихлориде расстояния $\text{Pt}^{\text{II}}\text{—Cl}$ равны 2,32*, в трибромиде расстояния $\text{Pt}^{\text{II}}\text{—Br}$ равны 2,44, Pt—Pt — 3,49 А. Фрагменты, содержащие четырехвалентную платину, имеют цепочечное строение. Каждый атом Pt окружен атомами галогена по октаэдру, октаэдры сочленяются в зигзагообразные колонки непараллельными общими ребрами (рис. 1*е*). Две *цис*-расположенные вершины каждого октаэдра заняты концевыми (не мостиковыми) атомами галогена. Расстояния от Pt^{IV} до концевых атомов галогена равны 2,29 А в трихлори-

* Данные о расстояниях Pt—Pt в работе [14] не приводятся.

де и 2,44 А в трибромиде, до мостиковых — 2,37 А и 2,57 А соответственно.

Структурную формулу этих тригалогенидов можно написать в виде $(Pt_6X_{12}) \cdot 6(PtX_2X_4/2)$. Взаимное расположение кластерных молекул и колонок октаэдров в $PtBr_3$ таково, что между атомами Pt^{II} и атомами Вг из октаэдров Pt^{IV} образуются сравнительно короткие контакты — 2,93 А, что свидетельствует о наличии специфических межмолекулярных взаимодействий между ними.

Кристаллическая структура тетраиодида платины [16] построена из колонок октаэдров аналогичного типа. Расстояния $Pt—I$ лежат в интервале 2,62—2,78 А.

Склонность двухвалентных палладия и платины к квадратной координации проявляется не только в галогенидах, но даже и в соединениях с таким электроотрицательным партнером, как кислород, хотя обычно кислородные соединения металлов подчиняются правилам плотных шаровых кладок с неизбежным размещением катионов по кубическим, октаэдрическим или тетраэдрическим пустотам. В кристаллах кислородных соединений состава $M^{II}Pd_3O_4$, где $M^{II}=Ca, Sr$ и Cd , относящихся к структурному типу ранее исследованного $Na_xPt_3O_4$ [17,18], этого не происходит. Основу этой интересной структуры кубической симметрии составляют колонки параллельно уложенных квадратов PtO_4 (с расстоянием $Pt—Pt$ в колонке 2,85 А), ориентированные в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Колонки сопряжены общими атомами кислорода так, что каждый из них окружается по треугольнику тремя атомами платины (рис. 2а). Расстояния $Pt—O$ равны 2,01 А. Атомы Na размещаются по пустотам между колонками и имеют кубическое кислородное окружение.

Расстояния $Pd—O$ и $Pd—Pd$ в изоструктурных соединениях $M^{II}Pd_3O_4$, где $M^{II}=Ca, Sr, Cd$, равны соответственно 2,03, 2,06 и 2,03 А; расстояния $Pd—Pd$ лежат в пределах 2,871—2,913 А.

Образование колонок анионов $[MX_4]^{2-}$ и дополнение связей $M—X$ по квадрату взаимодействием $M—M$ в перпендикулярном направлении характерно и для многих других ацидосоединений Pt^{II} и Pd^{II} . Это относится, в частности, к оксалатам платины $Ca[Pt(C_2O_4)_2]$, $Mg_{0,82}[Pt(C_2O_4)_2] \cdot 5,3H_2O$, $K_2[Pt(C_2O_4)_2] \cdot 4H_2O$ и $K_2[Pd(C_2O_4)_2] \cdot 4H_2O$, к многочисленным тетраанидам платины и палладия с внешнесферными катионами щелочных и щелочно-земельных металлов и этиламмония (см. табл. 1), а также к соединениям, родственным соли Магнуса и содержащим колонки из чередующихся квадратных анионов $[PtX_4]^{2-}$, где $X=Cl, J$, и таких же катионов $[PtA_4]^{2+}$, где $A=NH_3, MeNH_2$ (табл. 1)*.

* Сходное строение имеют также соединения, содержащие одновременно Pt^{II} и Pt^{IV} (часть II обзора).

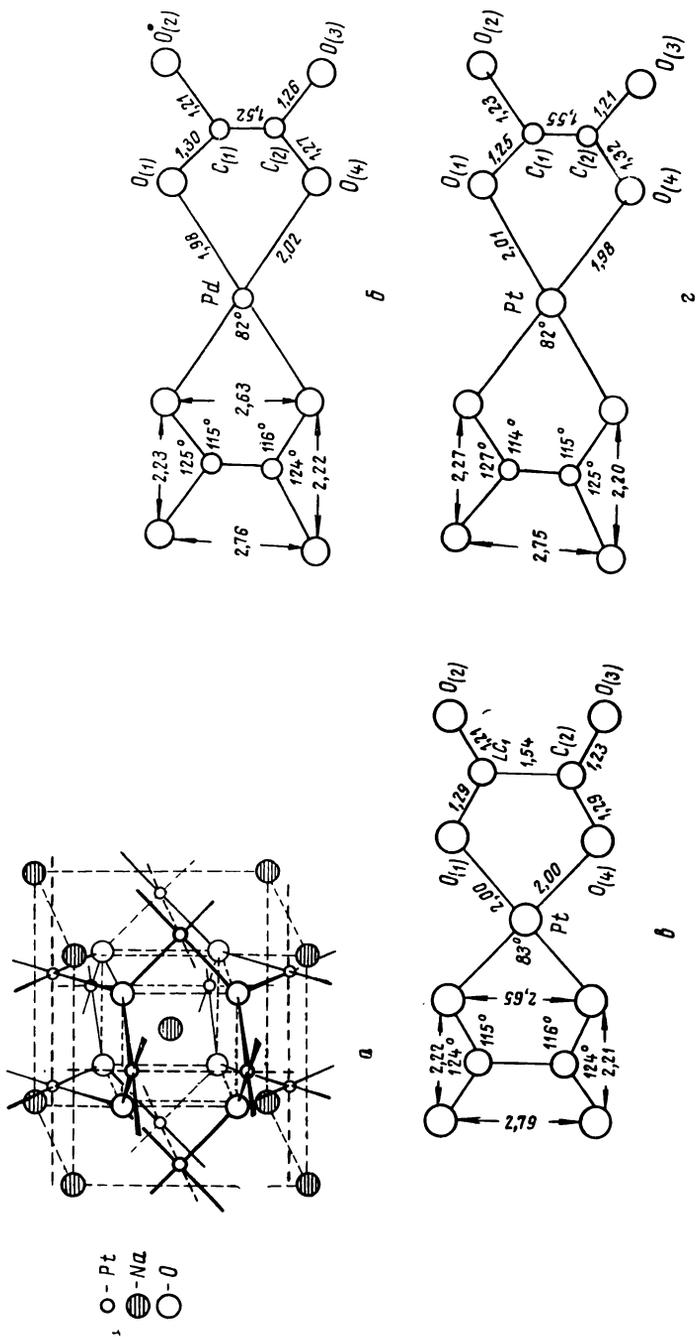


Рис. 2. Ацидосоединения со связями M—O:

а — структурный тип $\text{Na}_x\text{Pt}_4\text{O}_4$; б — комплекс в $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; в — комплекс в $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; г — комплекс в $\text{Mg}_{0.82}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Ацидокомплексные соединения Pd^{II} и Pt^{II}, исследованные после 1965 года; основные расстояния в комплексах (А)

Соединение	Расстояния М—Х	Наличие «связей» М—М в колонках	№ рисунка	Литература
M ^{II} Pd ₃ O ₄ ; M ^{II} =Ca, Sr, Ba	1,985—2,059	2,871—2,913	2а	[19]
Ca[Pt(C ₂ O ₄) ₂]·3,5H ₂ O	—	3,18		[20]
Mg _{0,82} [Pt(C ₂ O ₄) ₂]·5,3H ₂ O	1,98 2,01	2,85	2с	[21]
K ₂ [Pt(C ₂ O ₄) ₂]·2H ₂ O	2,00 2,00	Нет связи	2в	[22]
K _{1,6} H _{0,2} [Pt ^{II} _{0,9} Pt ^{IV} _{0,1} (C ₂ O ₄) ₂]·H ₂ O	—	2,75		[23, 24]
K ₂ [Pd(C ₂ O ₄) ₂]·4H ₂ O	1,98(1) 2,02(1)	3,69	2б	[25]
K ₂ Pt(C ₂ O ₄) ₂]·4H ₂ O	—	—		[23, 24]
Na ₂ Pd(CN) ₄ ·3H ₂ O	—	—		[26]
NaK[Pt(CN) ₄]·3H ₂ O	2,01 2,02	—		[27]
K ₂ [Pt(CN) ₄]Cl _{0,3} ·2,5H ₂ O	2,06 2,07	2,88		[28]
K ₂ [Pt(CN) ₄]Br _{0,3} ·2,5H ₂ O	—	2,887		[28]
K _{1,74} [Pt(CN) ₄]·18H ₂ O	—	2,96		[29]
Rb ₂ Pt(CN) ₄ ·H ₂ O	—	3,69		[30]
Rb ₂ Pd(CN) ₄ ·H ₂ O	1,98(2) 2,05(2)	3,74		[31]
[Et ₂ NH ₂] ₂ [Pd(CN) ₄]	1,970(15) 2,00(1)	Колонки отсутствуют		[32]
Mg[Pt(CN) ₄]·7H ₂ O	—	3,115		[33]

Соединение	Расстояния M—X	Наличие «связей» M—M в колонках	№ ри- сунка	Литера- тура
$Mg[Pt(CN)_4] \cdot Cl_{0,32} \cdot 7H_2O$	—	2,985		[33]
$CaPt(CN)_4 \cdot 5H_2O$	—	2,69 4,03		[34]
$CaPd(CN)_4 \cdot 5H_2O$	—	2,73 4,10		[34]
$K_2[Pd(SCN)_4]^*$	2,3(1) 2,4(1)	—		[35]
$(NH_4)_2PdCl_4$	2,299(4)	—		[36]
$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$	—	3,25		[37]
$[Pt(NH_3)_4][PtBr_4]$	—	3,31		[38]
$[Pt(NH_3)_4][PtI_4]$	—	3,45		[39]
$[Pt(MeNH_2)_4][PtCl_4]$	2,29 Cl 1,92 N	3,29		[40]
$[Pt(MeNH_2)_4][PtBr_4]$	—	3,35		[40]
$[Pt(EtNH_2)_4][PtCl_4]$	2,33 } Cl 2,41 } 2,11 } N 2,06 }	3,62		[40]
$K[Pt(NH_3)Cl_3] \cdot H_2O$	2,321 } Cl 2,315 } 2,300 } 2,060 N	—		[8]
$(PPh_3Me)_3[Pt(SnCl_3)_5]$	2,54 Sn	—		[41]

* Квадратная координация дополняется до бипирамидальной двумя атомами S соседних комплексов, Pd...S=3,66Å.

В стереохимическом плане здесь существенны два обстоятельства. Во многих случаях образованию колонок, по-видимому, способствует некоторый дефицит электронов в анион-

ной части структуры (например, в $K_2[Pt(CN)_4]X_{0,3} \cdot 2,5H_2O$, где $X=Cl, Br$, в $Mg_{0,82}[Pt(C_2O_4)_2] \cdot 5,3H_2O$, $K_{1,74}[Pt(CN)_4] \cdot 18H_2O$ и, возможно, в $K_2[Pt(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$, которому приписывают также состав $K_{1,6}H_{0,2}[Pt(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$. Возможно, что электронные вакансии не только облегчают перенос электронов вдоль колонки комплексов, но и стабилизируют структуру. Можно думать также, что в соединениях типа соли Магнуса аналогичную роль играет чередование эффективных зарядов на атомах платины в катионах $[PtA_4]^{2+}$ и анионах $[PtX_4]^{2-}$.

Вторая существенная черта — широкий диапазон изменения расстояния $M-M$ при переходе от одной структуры к другой. Например, в трех оксалатных соединениях платины — калиевом, кальциевом и магниевом оксалатах — это расстояние равно соответственно 2,76, 2,85 и 3,18 А, в разных тетрацианидах оно лежит в пределах 2,69—4,10 А, в хлоридах и бромидах Магнуса — в пределах 3,25—3,35 А. В $[Pt(Et_2NH_2)_4] \cdot [PtJ_4]$ вследствие взаимного наклона плоскостей анионов и катионов в колонках (на 29°) расстояние $Pt-Pt$ возрастает до 3,62 А. По-видимому, взаимодействие металл—металл в бесконечных цепочках не характеризуется ярко выраженным равновесным расстоянием (минимумом на кривой $U=f(r)$), и поэтому легко меняется под влиянием других факторов и прежде всего из-за стерических условий упаковки. В этом смысле структурный мотив хлороплатинита калия, представленный в табл. 1 аммонийной солью $(NH_4)_2[PdCl_4]$, можно рассматривать, как практически предельный случай отделения атомов металла в колонке комплексов вследствие смещения внешнесферных ионов из сечений, содержащих комплексы, в «межэтажное» пространство соседних колонок. Расстояние $M-M$ при этом возрастает до 4,2—4,4 А.

Другие примеры размещения квадратных комплексов Pd и Pt колонками, известные по работам, выполненным ранее 1965 года, приведены в первом из обзоров настоящей серии [3].

Естественно, что размещение квадратных комплексов $[MX_4]^{2-}$ колонками не является строго обязательным. Например, в дигидрате калиевого оксалата платины в отличие от тетрагидрата комплексы располагаются по совершенно иному мотиву, без связей $M-M$. То же относится к одному из тетрацианидов (см. табл. 1). Непараллельная взаимная ориентация комплексов обнаружена и в тетрароданиде $K_2Pd(SCN)_4$. В структуре этого соединения ближайшими соседями палладия по обе стороны от плоскости квадрата PdS_4 являются атомы серы соседних комплексов. Расстояния $Pd-S$ в плоскости квадрата равны 2,312(9) и 2,392(9) А, расстояния от Pd до S соседних комплексов равны 3,66 А.

Возвращаясь к оксалатным соединениям Pd и Pt, исследованным с весьма высокой точностью, не лишним представляется отметить удивительно полное совпадение всех геометрических характеристик комплексов $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ и $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ (рис. 2б, в, г), демонстрирующее полную адекватность распределения электронной плотности в комплексах этих металлов и его независимость от природы внешнесферных ионов и их размещения в структуре.

С другой стороны, сопоставление расстояний Pd—Cl в однопараметрических структурах $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_4]$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_6]$ ($2,299 \pm 0,004$ А в первой и $2,300 \pm 0,007$ А во второй) еще раз подчеркивает совпадение эффективных атомных радиусов двух- и четырехвалентного палладия в комплексах этого класса. Авторы структурного исследования [36] считают, что именно этим следует объяснять частые случаи неупорядоченного распределения атомов Pd^{II} и Pd^{IV} (равно как и Pt^{II} и Pt^{IV}) в соединениях формально трехвалентных металлов.

Ацидокомплексные соединения двухвалентных Pd и Pt с комплексами $[\text{M}^{\text{II}}\text{X}_n]^{-(n-2)}$, где $n \neq 4$, встречаются весьма редко. Единственным соединением, исследованным структурно, является $(\text{PPh}_3\text{Me})_3[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]$. В кристаллах этого соединения найдены мономерные пятикоординационные комплексы $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$, в которых связи Pt—Sn направлены к вершинам тригональной бипирамиды. Расстояния Pt—Sn равны 2,54 А. Это, насколько нам известно, первый пример координационного числа 5 в соединениях Pt^{II} с монодентатными лигандами. Судя по химическим данным, такое же строение имеют $(\text{NMe}_4)_3[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]$ и $(\text{NEt}_4)[\text{PtH}(\text{SnCl}_3)_2(\text{PEt}_3)_2]$.

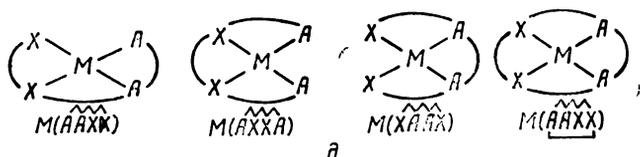
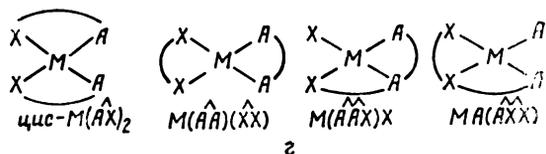
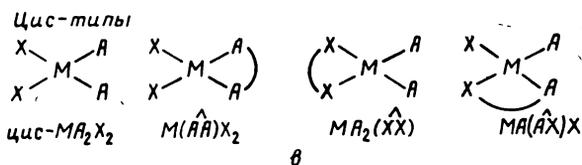
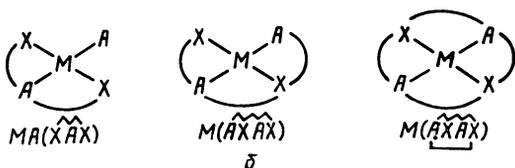
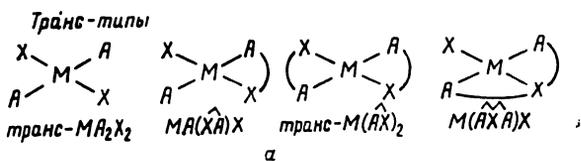
Вообще пятикоординационные комплексы для двухвалентных Pt и Pd, по-видимому, менее характерны, чем для двухвалентного Ni. Во всяком случае, структурные данные по таким соединениям очень бедны. Ниже упоминается только группа соединений $\text{M}^{\text{II}}(\text{PRC}_{12}\text{H}_8)_3\text{Br}_2$ (стр. 40), $[\text{Pt}(\text{QAs})\text{J}](\text{BPh}_4)$, где $\text{QAs} = \text{As}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{AsPh}_2)_3$ и $[\text{Pt}(\text{TPAS})\text{Cl}]\text{ClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, где $\text{TPAS} = \text{Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4\text{AsMeC}_6\text{H}_4\text{AsMeC}_6\text{H}_4\text{AsMe}_2$ (стр. 101), а также π -комплекс состава $\text{Pt}(\text{PEt}_3)(\text{H})(\text{B}_9\text{H}_{10}\text{S})$ (см. II часть обзора).

Глава III.

Комплексы состава MA_2X_2 , $\text{M}(\widehat{\text{AA}})\text{X}_2$, $\text{MA}_2(\widehat{\text{XX}})$ и $\text{M}_2\text{A}_2\text{X}_4$

В принципе молекулярные соединения Pd и Pt с плоскими моноядерными комплексами можно разделить на 19 типов в зависимости от способа образования металлоциклов (см. схему ниже). Практически структурному исследованию подверга-

лись главным образом соединения, относящиеся к типам *транс*- MA_2X_2 , *цис*- MA_2X_2 , $M(\hat{A}A)X_2$, $MA_2(\hat{X}X)$ и *транс*- $M(\hat{A}X)_2$. Комплексы первых четырех из этих типов рассматриваются в настоящем разделе. Сюда же включены димерные комплексы $M_2A_4X_2$ с мостиковыми лигандами X или A, примыкающие в стереохимическом отношении к типу MA_2X_2 . Пятый тип — $M(\hat{A}X)_2$ — составляет основу большого химического класса внутримолекулярных соединений. Такие соединения вместе с



представителями других типов, не содержащих монодентатных лигандов A или X, рассматриваются в следующем разделе.

Одним из наиболее модных направлений в химии комплексов соединений как платины, так и других металлов платиновой группы (а также рения) в последние годы было, несомненно, изучение тех химических проблем, которые возни-

кают при изучении реакций синтеза фосфиновых комплексов, как моно-, так и полидентатных. Это обстоятельство явно отразилось и на круге объектов структурных исследований, и в частности молекулярных соединений двухвалентных Pd и Pt. Из примерно 70 соединений, включенных в табл. 2—5, большинство относится к классам фосфинов и аминов, лишь в пяти из них донорным атомом лиганда А (или $\hat{A}\hat{A}$) является сера или селен, в четырех — мышьяк, в трех — углерод.

1. Комплексы с N-донорными лигандами

Структурные данные по соединениям палладия и платины состава MA_2X_2 , содержащим нейтральные лиганды с донорными атомами азота, в целом немногочисленны. Формулы исследованных соединений и межатомные расстояния $M—lig$ приведены в табл. 2.

Таблица 2

Аминные соединения MA_2X_2 , $M(\hat{A}\hat{A})X_2$ и основные межатомные расстояния в комплексах (А)

Соединение	Тип комплекса	Расстояние			№ рисунка	Литература
		M—N M—S	M—Cl	M—X		
<i>цис</i> -Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂	MA ₂ X ₂	1,95 (3) 2,05 (4)	2,328 (9) 2,333 (9)		3а	[43]
<i>транс</i> -Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂	»	2,05 (4)	2,32 (1)		3б	[42, 43]
<i>транс</i> -PdPy ₂ Cl ₂	»	2,05 (2)	2,275 (6)		3в	[45]
<i>транс</i> -PtPy ₂ [Co-(CO) ₄] ₂	«	2,02 (4)		2,613(6) Co	3г	[46]
<i>транс</i> -PtPy ₂ [Mn-(CO) ₅] ₂	»	2,06 (4)		2,743(8) Mn	3д	[46]
<i>транс</i> -Pt(Me ₃ CC-(OH)NH) ₂ Cl ₂	»	2,05 2,12	2,28 2,29	,	4а	[47]
<i>транс</i> -Pd(C ₆ H ₁₀ -N(OH)) ₂ Cl ₂	»	2,08	2,24		4б	[48]
<i>транс</i> -Pd(DMN) ₂ -Cl ₂	»	1,94 (2)	2,309 (6)			[193]
Pd(NH ₃) ₃ SO ₃	MA ₃ X ^{II}	2,06 (2) 2,10 (2) 2,15 (2)		2,254(6) S		[49]

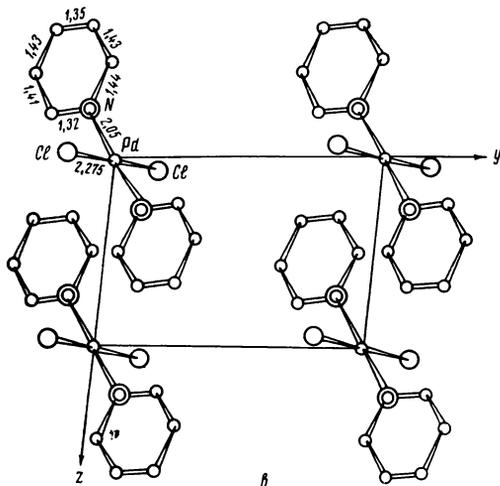
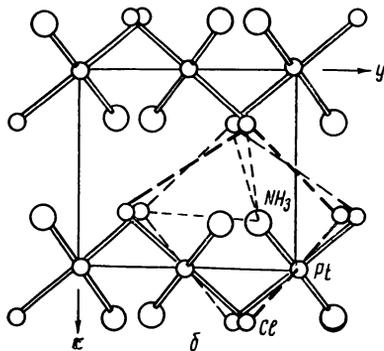
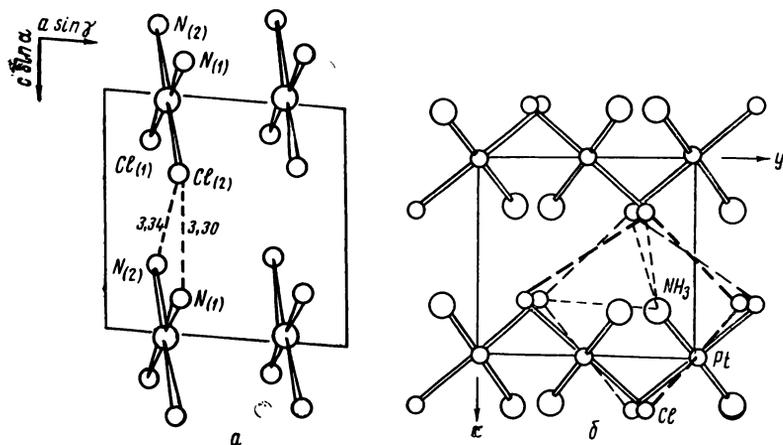
Соединение	Тип комплекса	Расстояние			№ рисунка	Литература
		M-N M-S	M-Cl	M-X		
Pd(2,9-Me ₂ C ₁₂ H ₆ N ₂)(NO ₂) ₂	M(AA)X ₂	2,09 2,09		1,98 N 2,02 N	4в	[50]
[Pd(H ₄ EDTA)Cl ₂]-5H ₂ O	»	2,09	2,30		4д	[51, 52]
Pd(NH ₂ CHMeCH-MeNH ₂)Cl ₂	»	2,028 (6) 2,030 (6)	2,316 (2) 2,318 (2)		5а	[53]
Pd(D, L-MetH)Cl ₂	»	2,06 N 2,27 S	2,31 2,33		5б, 6а	[54]
Pt(D, L-MetH)Cl ₂ Pt(L-MetH)Cl ₂ *	»	2,03 N 2,26 S	2,31 2,32		6б	[55]
Pt(Gly-L-Met)Cl-H ₂ O	M(AA)X	2,07 N 1,98 N 2,25 S	2,30		6в	[55]
Pd[BA(Me, Ph) ₂ -Az]Cl	»	2,11 2,00	2,315	1,94 C	6з	[56]
[PdEn ₂][PdEn-(S ₂ O ₃) ₂]	[M(AA)X ₂] ²⁻	2,07 (1) 2,09 (1)		2,282(6) S 2,312(6) S	4з	[57]

Обозначения: EDTA—этилендиаминтетраацетат N₂C₂H₄(CH₂COO)₄, MetH—метнион MeSCH₂CH₂CH(COOH)NH₂, Gly-Met—глицилметнион MeSCH₂CH₂CH(COO)NH—CH(OH)—CH₂NH₂, BA(Me, Ph)₂Az—*бис*-ацетил-*бис*-(N-метил, N-фенил)-азон MePhNNC(CH₃)-C(CH₃)NNMeC₆H₄, DMN—диаминомалеонитрил NH₂C(CN)=C(CN)NH₂.

* В таблице и на рис. 6б приведены расстояния, средние по двум структурам.

Простейшими из аминных соединений состава MA₂X₂, исследованных структурно, являются *цис*- и *транс*-изомеры дихлордиамминплатины Pt(NH₃)₂Cl₂. В *цис*-изомере (рис. 3а) повторяется колонный мотив, столь характерный для ацидо-комплексов [PtX₄]²⁻ и соединений типа соли Магнуса. В сущности, геометрия кристаллических структур двух соединений одинакового брутто-состава — зеленой соли Магнуса Pt(NH₃)₄·PtCl₄ и *цис*-Pt(NH₃)₂Cl₂ — различается главным образом сменой соседей у атомов металла: два из четырех атомов Cl, занимающие соседние вершины квадрата, меняются местами с группами NH₃ соседнего по колонке комплекса. Естественно, что это приводит к изменению системы водородных связей NH₃...Cl между соседними колонками (рас-

стояния 3,00 и 3,34 А в *цис*-Pt(NH₃)₂Cl₂), а как следствие, и к другим изменениям общей упаковки. Эти изменения заключаются как в развороте колонок комплексов вокруг своих вертикальных осей, так и в небольших сдвигах атомов с общей оси, а также параллельно ей, что приводит к чередованию расстояний Pt—Pt в колонках (3,372 и 3,409 А). Хотя разница в расстояниях небольшая — всего 0,04 А, она на порядок больше стандартного отклонения и ее реальность не вызывает сомнения. В целом, однако, расстояния Pt—Pt в *цис*-Pt(NH₃)₂Cl₂ мало отличаются от аналогичных расстояний в зеленой соли Магнуса (3,25 А).



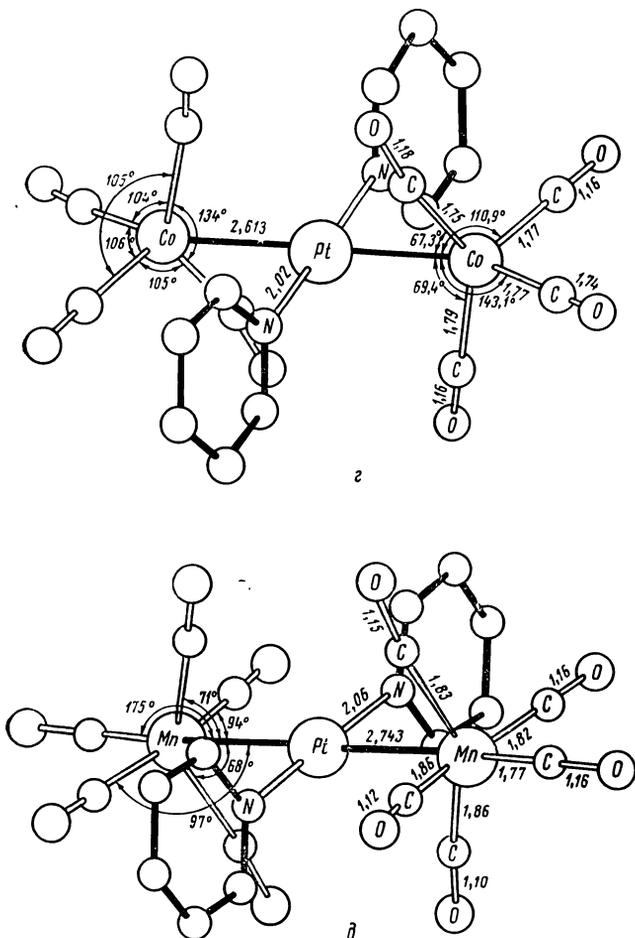


Рис. 3. Аммиачные и пиридиновые комплексы MA_2X_2 :
 а—*цис*-Pt(NH₃)₂Cl₂; б—*транс*-Pt(NH₃)₂Cl₂; в—*транс*-PdPy₂Cl₂; з—*транс*-PtPy₂[Co(CO)₄]₂; д—*транс*-PtPy₂[Mn(CO)₅]₂

Структура *транс*-изомера Pt(NH₃)₂Cl₂ была исследована еще в 1954 году [42] и уточнена недавно [43]. В отличие от *цис*-изомера *транс*-форма по своей структуре не имеет ничего общего с колонным мотивом соли Магнуса. Плоскости молекул *транс*-Pt(NH₃)₂Cl₂ не параллельны друг другу. Молекулы располагаются по паркетному мотиву так, что каждый атом Cl оказывается внутри сильно искаженного куба из групп NH₃ и, наоборот (рис. 3 б), каждая группа NH₃ образует по три водородные связи NH₃...Cl, расположенные приблизительно по тетраэдру к связи Pt—N; кратчайшая из них имеет длину 3,41 А. Кратчайшее расстояние Pt...Pt достигает 5,0 А.

Отсутствуют специфические дополняющие взаимодействия типа $M \cdots M$ или $M \cdots X$ и в кристаллах $Pd(NH_3)_3SO_3^*$. В этой структуре комплексы размещаются в двух плоскостях, параллельных (010) на расстоянии $c/2$ друг от друга (вне плоскости находятся только атомы кислорода пирамидальной группы SO_3). Однако на перпендикуляре к плоскости, проведенном через атом металла в соседних плоскостях, не находится ни атом Pd, ни атом O. Расстояние между плоскостями составляет 3,48 Å.

В кристаллической структуре *транс*- $PdPu_2Cl_2$, в отличие от *транс*- $Pt(NH_3)_2Cl_2$ все комплексы находятся в параллельной ориентации (федоровская группа $P \bar{1}$ с $Z=1$); однако, наклон собственных плоскостей квадратов PdN_2Cl_2 к осям ячейки таков, что цепочек связей $M \cdots M \cdots M$, приблизительно перпендикулярных плоскости квадрата, не образуется (рис. 3 в). Собственные плоскости пиридиновых колец образуют углы в $67,5^\circ$ с плоскостями квадратов, что, естественно, смещает соседние комплексы с оси, перпендикулярной плоскости квадрата, и увеличивает кратчайшие расстояния $Pd \cdots Pd$ до 5,43 Å.

В двух других исследованных дипиридинах роль лиганда X играют металл-карбонильные группировки: в одном — $Co(CO)_4$ (рис. 3 г), в другом — $Mn(CO)_5$ (рис. 3 д). Полиэдр Co имеет неправильную форму, промежуточную между тригонально-бипирамидальной и тетрагонально-пирамидальной. Полиэдр Mn — искаженный октаэдр.

Из других комплексов PtA_2X_2 с донорными атомами азота особого внимания заслуживает соединение, формально описываемое как амид $Pt(Me_3CC(O)NH_2)_2Cl_2$. Это соединение удалось разделить хроматографически на три фракции, одинаковые по химическому составу, но разные по окраске. Структурное исследование основных компоненты смеси (методом порошка) привело к заключению, что в этой фракции оба донорных лиганда комплекса находятся в форме иминов, т. е. соединение следует описать как $Pt(Me_3CC(OH)NH)_2Cl_2$ (рис. 4 а).

Об этом свидетельствует как расстояние $N-C$ 1,26 Å, отвечающее двойной связи, так и расстояние $C-O$ 1,40 Å, близкое к обычному для связи $C-OH$. Полученный результат согласуется с данными по парамагнитному резонансу [44]. Предварительным данным, во второй фракции только один из двух лигандов находится в иминной форме, а в третьей фракции иминные мезомеры отсутствуют.

Аналогичным образом анализ расстояний между атомами $C-C$, $N-C$ и $N-O$ выявил распределение π -связей и в структуре $Pd(C_6H_{10}N(OH))_2Cl_2$ (рис. 4 б): расстояния $C-C$ в 1,55—

* Соединение, естественно, относится не к классу MA_2X_2 , а к классу MA_3X^{II} . Атом Pd координирован тремя группами NH_3 и монодентатной группой SO_3 , присоединенной к Pd атомом серы.

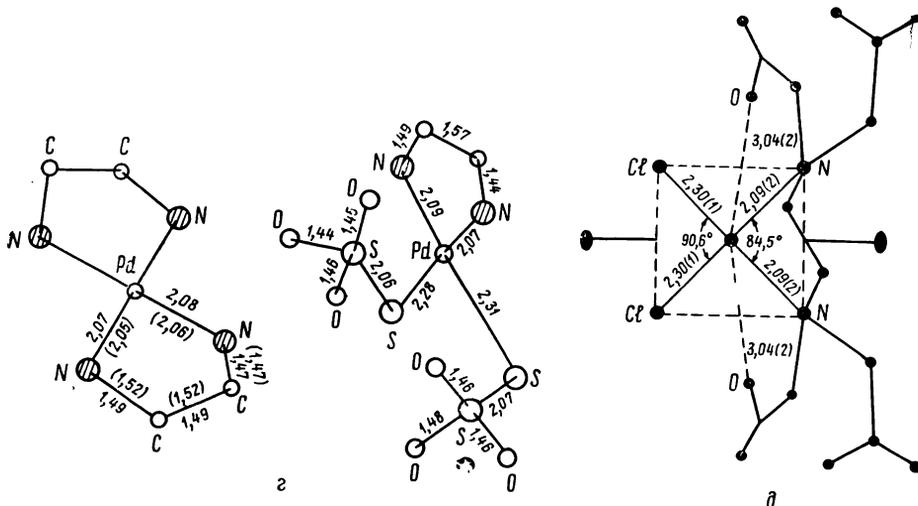
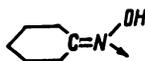
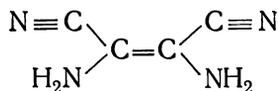


Рис. 4. Межатомные расстояния в некоторых аминных комплексах:
a — *транс*-Pt(Me₃CC(OH)NH)₂Cl₂; *б* — *транс*-Pd(C₆H₁₀N(OH))₂Cl₂; *в* — *цис*-Pd(2,9-Ме₂-[C₁₂H₈N₂](NO₂)₂)Cl₂; *г* — [PdEn₂][PdEn(S₂O₃)₂]; *д* — Pd(H₂EDTA)Cl₂·5H₂O

1,57 А, С—N в 1,29 А и N—O в 1,42 А находятся в согласии с канонической формулой



Существенный интерес представляют также результаты структурного исследования бис-диаминомалеонитрил-дихлорпалладия *транс*-Pd(DMN)₂Cl₂. Молекулы диаминомалеонитрила



в принципе способные играть роль как трехцентровых лигандов π-олефинового типа, так и бидентатных циклических лигандов, присоединяемых к металлу двумя группами NH₂ каждая, в комплексе палладия оказались монодентатными лигандами с донорной функцией лишь одной из двух групп NH₂.

Общие черты строения комплекса обычные: комплекс центроросимметричен, расстояния Pd—Cl равны 2,309(6) А, углы между связями Pd—N и N—C примерно соответствуют ожидаемым (121(2)°), малеонитрильные группы в пределах погрешности плоские. Однако связи Pd—N и C=C оказались

аномальными по длине: первая короче обычной (1,94(2) Å), вторая на 0,15 Å длиннее, чем в структуре молекулярного диаминолеонитрила (1,51(4) и 1,363(6) Å соответственно). Авторы работы [193] объясняют этот результат дативным $d\pi \rightarrow \pi^*$ -взаимодействием Pd с DMN, укрепляющим связь Pd—N и разрыхляющим связь C=C в молекуле DMN.

Структурные данные по соединениям с бидентатными N-донорными органическими лигандами, как обычно, представляют в стереохимическом отношении больший интерес, чем более простые по составу и более очевидные по строению комплексы типа MA_2X_2 . Эти данные существенны для выяснения способа образования металлоциклов, их конформации, напряжений, вызванных хелатизацией, и других вопросов, связанных с усложнением состава соединения. Составы исследованных соединений приведены в табл. 2. В пяти из них оба донорных атома бидентатного лиганда — атомы азота, в четырех один атом азота, второй — серы. (Соединения с N, P-металлоциклами рассматриваются в следующем разделе вместе с фосфинами.) В одном из соединений бидентатным лигандом является фенантролин, в трех — этилендиамин и его производные, в трех — метионин. Два соединения содержат тридентатные лиганды и относятся к классу $M(\widehat{AXA})X$; в одном из них лигандом является глицилметионин, в другом — биацетил-бис-(N-метил, N-фенил)-оказон.

Среди исследованных соединений только одно — динитро-2,9-диметилфенантролин палладия $Pd(Me_2C_{12}H_6N_2)(NO_2)_2$ — содержит плоский ароматический лиганд. Общая схема комплекса представлена на рис. 4в. Пожалуй, наиболее интересной чертой его геометрии является тот факт, что при координации молекула фенантролина несколько изгибается, приобретая форму «ванны».

Углы между плоскостями двух пиридиновых циклов и плоскостью бензольного цикла составляют 2° и 5° . Угол при атоме палладия в металлоцикле равен 83° , противоположный угол между связями Pd—N_{NO₂} уменьшен до 76° , по-видимому, вследствие стерических затруднений, возникающих в присутствии крупного по размерам фенантролина. Связи Pd—N_{NO₂} имеют обычную длину, отвечающую сумме односвязных ковалентных радиусов (среднее значение 2,00 Å), донорные связи Pd—N_{Phen} существенно длиннее (2,09 Å).

В остальных соединениях с бидентатными N,N- и N,S-лигандами металлоциклы образованы формально ординарными связями и во всех случаях существенно неплоские.

В двойном комплексном соединении $[PdEn_2][PdEn(S_2O_3)_2]^*$ этилендиаминовые циклы имеют обычное *gosh*-строение. Ка-

* Соединение, естественно, не относится к типу MA_2X_2 или $M(\widehat{AA})X_2$, но анионная часть имеет, в общем, сходный вид $[M(\widehat{AA})X_2]^{2-}$.

тионы в этой соли центросимметричны и следовательно имеют $\lambda\delta$ -конформацию. В анионе тиосульфатные группы присоединены к металлу через атом серы (рис. 4з). Образование связи Pd—S приводит к заметному удлинению связи S—S (2,066 А) по сравнению с найденной в тиосульфатном ионе (2,013 А). В отличие от соединений типа соли Магнуса колонок комплексов здесь не возникает; вероятно нестерические препятствия (сравнительно крупные размеры тетраэдрических лигандов S_2O_3) препятствуют их образованию. Дополняющих контактов $\text{Pd}\cdots\text{O}$ в направлении, перпендикулярном плоскости координационного квадрата аниона или катиона, также не имеется. Контакт $\text{Pd}\cdots\text{S}$ длиной $\sim 4,8$ А, отмечаемый авторами исследования [57], вряд ли имеет смысл химического взаимодействия.

Иначе обстоит дело в структуре комплекса хлорида палладия с этилендиаминтетрауксусной кислотой. Последняя играет роль замещенного этилендиамина: атомы кислорода карбоксильных групп участия в образовании координационного квадрата вокруг Pd не принимают. Однако, две из четырех карбоксильных групп EDTA имеют такую конформацию, что один из атомов кислорода каждой из них оказывается приблизительно на перпендикуляре к плоскости квадрата PdN_2Cl_2 , проведенном через его центр, на расстоянии 3,04 А (рис. 4д). Таким образом, квадратная координация металла дополняется до тетрагонально-бипирамидальной двумя слабыми взаимодействиями $\text{Pd}\cdots\text{O}$ (по-видимому, преимущественно электростатического и ван-дер-ваальсова характера) так же, как это имеет место в упоминаемых ниже структурах с арсиновыми лигандами (см. стр. 52—56). Этилендиаминовый цикл в $\text{Pd}(\text{H}_4\text{EDTA})\text{Cl}_2$ имеет обычную для него *гош*-конформацию, этилендиаминдиацетатный фрагмент в целом, образующий два глициновых псевдоцикла — конформацию, близкую к $E,R/G$, а не $E,G/R$ [58], или учитывая, что G-циклы в данном случае разомкнуты, конформацию $E,R/-$, а не $E,-/R$.

Своеобразие структуры кристаллов в дихлоридметилэтилендиамина палладия $\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CHMeCHMeNH}_2)\text{Cl}_2$ заключается в присутствии псевдодимерных ассоциатов (рис. 5а). Комплексы располагаются попарно вокруг центров инверсии так, что один из атомов водорода группы NH_2 каждого из них образует водородную связь $\text{N—H}\cdots\text{Cl}$ с атомом хлора второго комплекса (длина связей 3,29 и 3,35 А). В результате образуется рацемический димерный ассоциат из δ - и λ -конформантов металлоцикла. Атомы Pd сближаются при этом на расстояние 3,34 А, что позволяет предполагать существование некоторого слабого взаимодействия их d -орбиталей. Аналогичные водородные связи (с участием других атомов водорода NH_2 -групп) возникают и между соседними «димерами»,

что приводит к образованию цепочек комплексов, параллельных оси c , и к скреплению цепочек друг с другом.

Почти идентичный структурный мотив имеется и в кристаллах дихлоро-*DL*-метионина палладия $\text{Pd}[\text{MeSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{NH}_2]\text{Cl}_2$, в комплексах которого возникают *N*, *S*-металлоциклы. Здесь также образуются парные ассоциаты на основе связей $\text{N}\cdots\text{Cl}$ (3,34 А) и слабых связей $\text{O}\cdots\text{Cl}$ (3,52 А), что сближает атомы Pd до расстояния 3,47 А. Более прочные водородные связи $\text{O}\cdots\text{O}$ (2,73 А) сопрягают комплексы в цепи (рис. 5б).

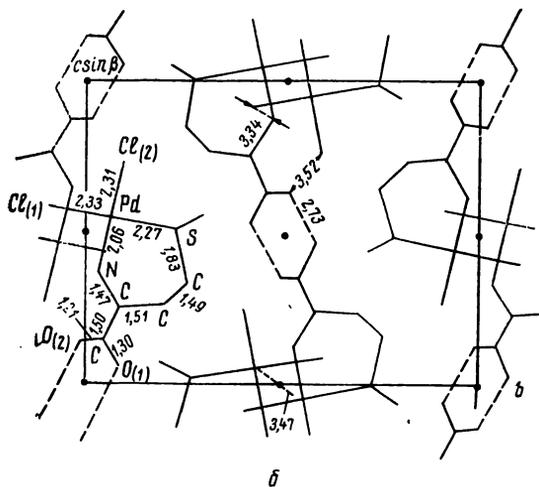
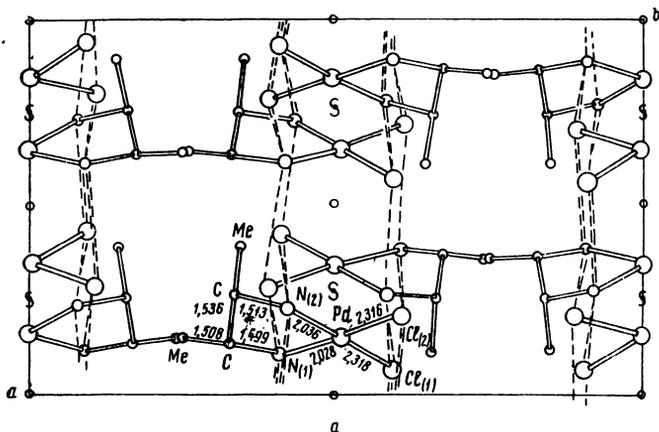


Рис. 5. Структурные мотивы:
 a — $\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CHMeCHMeNH}_2)\text{Cl}_2$; b — $\text{Pd}(D,L\text{-MetH})\text{Cl}_2$, где
 $\text{MetH}=\text{MeSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{NH}_2$

Сходный (но, по-видимому, не идентичный) структурный мотив, судя по краткому описанию, имеет и платиновый метионин $Pt(DL\text{-MetH})Cl_2$. Здесь, согласно авторам структурного исследования [55], псевдодимерные ассоциаты образуются за счет связей $O\cdots H\cdots O$. Такие же ассоциаты те же авторы нашли и в оптически активной форме $Pt(L\text{-MetH})Cl_2$. Во всех трех соединениях металлоциклы имеют конформацию кресла. Валентные расстояния в металлоциклах почти идентичны (рис. 6а, б). В близком по составу соединении платины с глицилметионином $Pt(Gly\text{-}L\text{-Met})Cl\cdot H_2O$ органическая группировка играет роль тридентатного лиганда (рис. 6в), причем

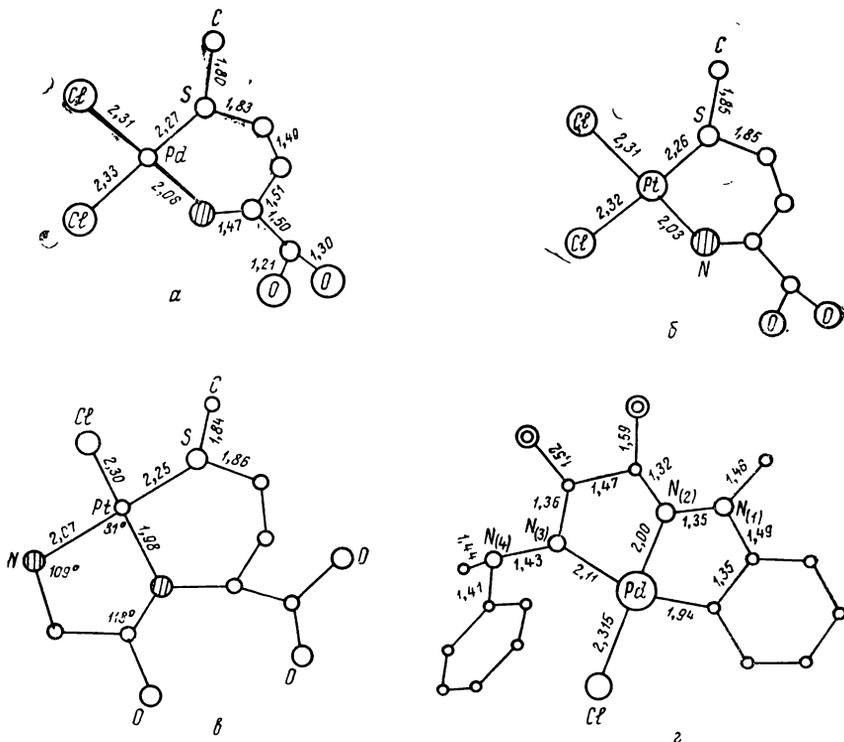


Рис. 6. Строение комплексов с аминоталлоциклами:
 а— $Pd(D,L\text{-MetH})Cl_2$; б— $Pt(D,L\text{-MetH})Cl_2$ и $Pt(L\text{-MetH})Cl_2$; в— $Pt(Gly\text{-}L\text{-Met})Cl\cdot H_2O$
 з— $Pd(BA(Me, Ph)_2Az)Cl$, где $MetH\text{-}MeSCH_2CH_2CH(COOH)NH_2$, $Gly\text{-}Met\text{-}MeSCH_2CH_2CH\text{-}(COO)NH\text{-}CH(OH)CH_2NH_2$, $BA(Me, Ph)_2Az\text{-}MePhNNC(Me)C(Me)NNMeC_6H_4$

N, S-цикл имеет уже не форму кресла, а форму ванны. Вследствие апротонирования карбоксилатных групп димерных ассоциатов не образуется; однако, в структуре сохраняется система водородных связей с участием молекулы воды, каждая из которых образует три водородные связи с атомами O двух комплексов.

Во всех рассмотренных метиониновых соединениях образование шестичленного металлоцикла с участием серы приводит к увеличению угла между связями металла внутри цикла на 8—9° по сравнению с идеальным для квадратной координации. Это отклонение влечет за собой искажение и других координационных углов. В более сложном по составу глицил-метиониновом соединении увеличение угла в шестичленном цикле практически полностью компенсируется уменьшением аналогичного угла в сопряженном пятичленном металлоцикле, так что единственным угловым искажением в координационном квадрате платины является отклонение центральной связи Pt—N от идеального направления.

Сложный по составу органический лиганд присутствует и в комплексе палладия с диацетил-бис-(N-метил-, N-фенил)-оизоном $\text{Pd}[\text{BA}(\text{Me}, \text{Ph})_2\text{Az}]\text{Cl}$; $\text{BA}(\text{Me}, \text{Ph})_2\text{Az} = \text{MePhNNC}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})\text{NNMeC}_6\text{H}_4$. Лиганд, содержащий две пары атомов азота, связанных группировкой MeC—SMe и насыщенных с обоих концов метильными и фенильными группами, присоединяется к металлу двумя центральными атомами азота и атомом углерода одной из фенильных групп, образуя два сопряженных металлоцикла (рис. 6 з). В этом соединении оба металлоцикла пятичленные, и в них участвуют лишь сравнительно небольшие по ковалентным радиусам атомы азота и углерода. Поэтому в обоих циклах углы при атоме Pd существенно меньше 90° (79 и 81°), что приводит к резкой неколлинеарности связей Pd—N и Pd—C в *транс*-позиции друг к другу (угол между ними составляет 162°) и некоторой гофрировке центрального узла комплекса. В целом, однако, весь комплекс (если не считать не связанную с Pd фенильную группу) практически плоский.

Все расстояния N—N, N—C и C—C в циклах короче сумм односвязных ковалентных радиусов, что свидетельствует о делокализации π -взаимодействия по системе. Различие в расстояниях Pd—N в *транс*-позиции к атомам углерода и хлора (2,11 и 2,00 Å соответственно) можно считать следствием *транс*-влияния σ -связанного атома углерода.

Межатомные расстояния M—lig в рассмотренных выше соединениях приведены в табл. 2.

Анализ межатомных расстояний в соединениях с N-донорными лигандами не дает вполне четкой картины взаимного влияния лигандов. Можно отметить лишь следующее.

Расстояния Pd—N и Pt—N, как правило, лежат в пределах 2,03—2,09 Å. Они остаются примерно одинаковыми в аммиачных и в пиридиновых соединениях (2,04—2,05 Å); меняются в зависимости от состава металлоцикла в комплексах с бидентатными аминами: от 2,03 Å в C-замещенном Pd(NH₂CHMeCHMeNH₂)Cl₂ до 2,09 Å в N-замещенном Pd(H₄EDTA)Cl₂; возрастают примерно до того же значения

при замене аммиака на монодентатный $N(OH)C_6H_{10}$ (2,08 А) или на имин $NHC(OH)CMe_3$ (2,085 А, если брать среднее по двум связям $Pd-N$ в этой не очень точно определенной структуре). Сокращены расстояния $M-N$ лишь в *цис*- $Pt(NH_3)_2Cl_2$ к *транс*- $Pd(DMN)_2Cl_2$.

В большинстве исследованных структур ацидолигандами являются атомы хлора. Это позволяет рассмотреть, имеется ли какая-либо закономерная зависимость расстояний $M-X$ от строения комплекса и состава N -донорного лиганда.

Сопоставление *цис*- и *транс*-изомеров $Pt(NH_3)_2Cl_2$ показывает, что в пределах погрешности длины связей $Pt-NH_3$ и $Pt-Cl$ не зависят от их взаимного расположения. В структуре $[PdEn_2][PdEn(S_2O_3)_2]$ не наблюдается существенной разницы в расстояниях $Pd-N$ в катионе и анионе. Остальной материал выявляет, как будто, существование общей качественной взаимосвязи между расстояниями $M-N$ и $M-Cl$: можно видеть, что в целом растяжение связи $M-N$ влечет за собой некоторое укорочение связи $M-Cl$ (снова вне зависимости от того, находятся ли атомы Cl в *цис*- или в *транс*-положении к донорным атомам азота). В тех комплексах, где расстояния $M-N$ лежат в пределах 2,03—2,05 А, связи $M-Cl$ имеют длину 2,32—2,33 А (исключение составляет $PdPu_2Cl_2$); удлинение расстояний $M-N$ до 2,07—2,09 А приводит к укорочению связей $M-Cl$ до 2,27—2,30 А. В $Pt[N(OH)C_6H_{10}]_2Cl_2$ они укорачиваются даже до 2,24 А.

2. Комплексы с *P*-донорными лигандами

В табл. 3 представлено около 15 мономерных соединений MA_2X_2 с монодентатными фосфиновыми лигандами, 5 дядерных комплексов $M_2A_2X_4$ с такими же лигандами, ряд соединений с бидентатными лигандами, содержащими атомы фосфора, и несколько соединений состава $M(PR_3)_3X_2$. Результаты исследований представляют интерес с трех точек зрения: 1) для выяснения структурной функции лигандов в соединении, 2) для выявления особенностей конформаций комплексов и специфических межмолекулярных взаимодействий, 3) для анализа взаимного влияния лигандов (вариаций в межатомных расстояниях $M-lig$).

А. Структурная функция лигандов

В большинстве исследованных соединений типа MA_2X_2 структурная функция участвующих кислотных и нейтральных групп была очевидной априори, и анализ строения кристаллов в этом отношении не дал чего-либо нового. Иначе обстояло дело в соединениях, где лиганды могли выполнять функции бидентатных лигандов. Здесь исследование позволило установить (или подтвердить) существенные особенности в способе

Фосфиновые соединения MA_2X_2 , $M(\widehat{AA})X_2$ и другие

Соединение	Тип комплекса	M—P, А	M—Hal, А	M—X, А	№ рн- сунка	Лите- ратура
<i>транс</i> -Pd(PEt ₃) ₂ Cl ₂	<i>транс</i> -MA ₂ X ₂	2, 298	2, 294	—		[59]
<i>транс</i> -Pt(PEt ₃) ₂ Br ₂	»	2, 315	2, 428	—		[59]
<i>транс</i> -Pd(PMe ₂ Ph) ₂ J ₂ (I)	»	2, 326 2, 333	2, 638 2, 619	—	10а	[60, 61]
<i>транс</i> -Pd(PMe ₂ Ph) ₂ J ₂ (II)	»	2, 333	2, 592	—	10б	[61]
<i>транс</i> -Pt(PEtPh ₂) ₂ - ClH	»	2, 267 2, 269	2, 422	—		[62]
<i>транс</i> -Pt(PEt ₃) ₂ BrH	»	2, 26 2, 26	2, 56	—		[63]
<i>транс</i> -Pd(PEt ₃) ₂ Cl- (C ₁₂ H ₉ N ₂)	»	2, 323 2, 307 2, 306 2, 299	2, 386 2, 379	2, 004 1, 983} c	8в	[64, 65]
<i>транс</i> -Pt(PBu ₃) ₂ - (SC ₆ F ₅) ₂	»	2, 329	—	2, 355 S		[66]
<i>цис</i> -Pt(PMe ₃) ₂ Cl ₂	<i>цис</i> -MA ₂ X ₂	2, 256 2, 239	2, 364 2, 388	—		[67]
<i>цис</i> -Pd(PMe ₂ Ph) ₂ Cl ₂	»	2, 260	2, 362	—		[68]
<i>цис</i> -Pt(PPh ₃) ₂ (CN)- (C≡C—CN)	»	2, 32 2, 33		1, 96 2, 02		[69]
<i>цис</i> -Pt(PEt ₂ Ph)- (CNEt)Cl ₂	»	2, 44	2, 314 2, 390	1, 83 C		[70]
<i>цис</i> -Pt(PEt ₃)(C ₆ H ₅)- (GePh ₂ OH)	»	2, 328 2, 317	—	2, 043 C		[71]
Pt(PPh ₃) ₂ O ₂	MA ₂ (\widehat{XX})	2, 282 2, 253	—	2, 01 2, 01	7а	[72]
Pt(PPh ₃) ₂ (OCMe ₂ O ₂)	»	2, 27 2, 24	—	2, 01 2, 00 O	7б	[73]

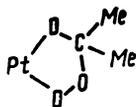
Соединение	Тип комплекса	M-P	M-Hal	M-X	№ РИ-сунка	Литература
Pt(PPh ₃) ₂ {(CF ₃ CN) ₂ N}	»	2,28 2,31	—	2,01 N 2,02 N	7в	[74]
Pt(PPh ₃) ₂ CO ₃	»	2,24	—	2,07 O	7е	[75]
Pd(PPh ₃)(MeOCSNPh) ₂	MA(A [∧] X)	2,232	—	2,346 S 2,307 S 2,094 N	7з	[76]
[Pt(PPh ₃) ₂ (S ₂ CF)]- [HF ₂]	[MA ₂ (A [∧] X)] ⁺	2,269 2,269	—	2,322 S 2,340 S	7д	[77]
Pd(Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ PPh ₂)- (SCN) ₂	M(AA [∧] X) ₂	2,260 2,245	—	—	8а	[78]
Pd(Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ CH ₂ - NMe ₂)(SCN) ₂	»	2,243	—	2,295 S 2,063 N 2,148 N	8б	[79, 80]
Pd(Ph ₂ PNETPPh ₂)Cl ₂	»	2,224	2,367	—		[81]
Pd[PEt(C ₁₂ H ₈)] ₃ Br ₂	MA ₃ X ₂	—	—	—		[82]
Pt[PEt(C ₁₂ H ₈)] ₃ Br ₂	»	—	—	—		[82]
Pt[PMe(C ₁₂ H ₈)] ₃ Br ₂	»	—	—	—		[82]
Pt ₂ (PPr ₃) ₂ Cl ₄	M ₂ A ₂ X ₄	2,230	2,425 Cl _M 2,315 Cl _M 2,279 Cl _K	—	9а	[83]
α-Pt ₂ (PPr ₃) ₂ Cl ₂ (SCN) ₂	»	2,444	2,304	2,078 N 2,327 S	9в	[84]
β-Pt ₂ (PPr ₃) ₂ Cl ₂ (SCN) ₂	»	2,262	2,77	1,965 N 2,408 S	9в	[84]
Pd ₂ (PPh ₃) ₂ (SC ₆ F ₅) ₄	»	2,294 2,262	— —	2,311 S _{конц} 2,363 S _{мост} 2,378 S _{мост} 2,328 S _{конц} 2,360 S _{мост} 2,381 S _{мост}	9б	[85]
[Pt ₂ (PPh ₃) ₄ (N-NH)- (NH ₂)](BPh ₄) ₂	»	2,27 2,29		1,97 }N 2,09 }	9з	[86]

Соединение	Тип комплекса	M—P	M—Hal	M—X	M—P, сутка	Литература
$\text{Pd}_2[(\text{CO})_4\text{FePPh}_2]_2\text{Cl}_2$	$\widehat{\text{M}}_2(\text{AX})_2\text{X}_2$	2, 15	2, 42 2, 45	—	9d	[87]
$\text{Pt}(\text{PPh}_3)\text{COFe}_2(\text{CO})_8$	$\widehat{\text{MA}}_2(\text{XX})$	2, 30 1, 94CO	—	2, 526 Fe		[198]
$\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})\text{S}$	$(\text{M—M})\text{A}_4\text{X}$	2, 267 2, 226 2, 318	—	2, 218 S 2, 227 S	9e	[88, 89]
<i>цис</i> - $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ - (H) ($\text{B}_9\text{H}_{10}\text{S}$)	>	2, 36 2, 39	—	2, 20— —2, 25 B 2, 43 S	9ж	[90]

связывания атомов в комплексе. Это относится, в частности, к группе соединений типа $\widehat{\text{M}}(\text{PR}_3)_2(\text{XX})$.

Особенно интересными оказались результаты структурного исследования двух соединений: *бис*-трифенилфосфин-пероксо-платины и продукта взаимодействия этого соединения с диметилацетоном. Комплекс $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{O}_2$ представлен на рис. 7а. Оба атома кислорода пероксогруппы связаны с атомом металла равноценно и все пять атомов (атом Pt, два атома O и два атома P) почти копланарны. Расстояние O—O в пероксогруппе равно 1,45 Å при погрешности в 0,04 Å, т. е. примерно одинаково близко к значению 1,51 (3) Å в $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{J}(\text{O}_2)\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [91], молекула кислорода в котором присоединена к металлу обратимо, и к значению 1,42(1) Å в $[\text{Rh}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\}_2(\text{O})_2] \cdot (\text{PF}_6)$ [92] с необратимо присоединенной молекулой O_2 . Связи M—O также имеют примерно равноценную длину во всех трех комплексах.

Взаимодействие координированной пероксогруппы с карбонильной группировкой молекулы ацетона приводит к связыванию одного из атомов O группы O_2 с атомом углерода и замыканию пятичленного металлоцикла



с практически теми же расстояниями Pt—O, что и в исходном пероксокомплексе, но с увеличением валентного угла при атоме платины от $43,1^\circ$ в трехчленном цикле до $83,2^\circ$ в пятичленном (рис. 7б).

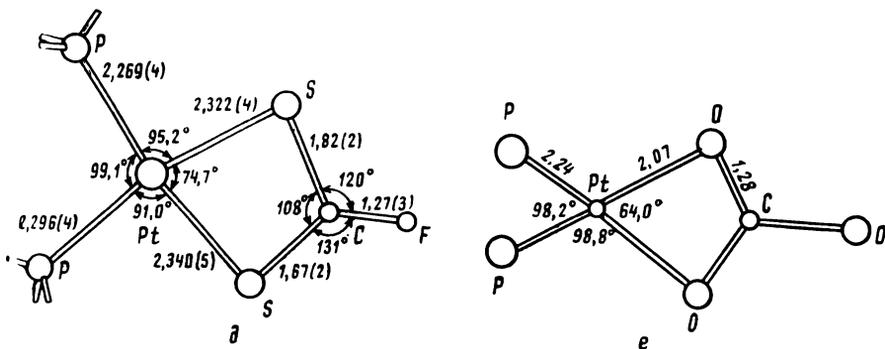


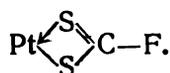
Рис. 7. Структура комплексов и межатомные расстояния в некоторых фосфинах:

a—Pt(PPh₃)₂O₂; *b*—Pt(PPh₃)₂(OCMe₂O₂); *в*—Pt(PPh₃)₂(CF₃CN)₂N; *г*—Pd(PPh₃)(MeOCSNPh)₂; *д*—[Pt(PPh₃)₂(S₂CF)](HF₂); *е*—Pt(PPh₃)₂(CO)₂.

Другим примером установления структурной формулы может служить исследование Pt(PPh₃)₂(CF₃CN)₂N. Анализ структуры выявил присутствие шестичленного металлоцикла (рис. 7*в*). Структурные данные непосредственно не позволяют судить, происходит ли присоединение группировки атомами азота или углерода. Однако, эти данные дают основу для правильной интерпретации ЯМР- и ИК-спектров, из которой вытекает, что лиганд связывается с металлом атомами азота [74, 93].

Не было, несомненно, излишним для выяснения (или подтверждения) способа присоединения кислотных лигандов и структурное исследование соединений PdPPh₃(MeOCSNPh)₂ (рис. 7*г*), [Pt(PPh₃)₂(S₂CF)](HF₂) (рис. 7*д*) и Pt(PPh₃)₂CO₂ (рис. 7*е*). В первом из этих соединений две Me-, Ph-тиокарбаматные группы имеют разную структурную функцию: одна из них играет роль монодентатного, другая — бидентатного

лиганда (соединение относится к типу MA(\widehat{AX})X). Обе присоединяются к металлу наименее электроотрицательными из трех возможных донорных атомов: монодентатная — атомом серы, бидентатная — атомами S и N, а не S и O. Аналогичная картина наблюдается и во втором соединении: атом F в присутствии двух атомов S в S₂CF в координации не участвует, и лиганд образует четырехчленный металлоцикл



Только карбонатный анион в Pt(PPh₃)₂CO₂ за неимением других возможностей присоединяется к Pt двумя кислоро-

ными атомами. Расстояния Pt—O в этом соединении существенно длиннее, чем в упомянутом выше пероксокомплексе и комплексе с лигандом O_2CMe_2O (2,07, 2,01 и 2,01 Å соответственно).

В несколько ином плане интересны стехиометрические результаты структурного исследования двух фосфин-роданидных соединений типа $M(\widehat{AA})X_2: Pd(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)(SCN)_2$

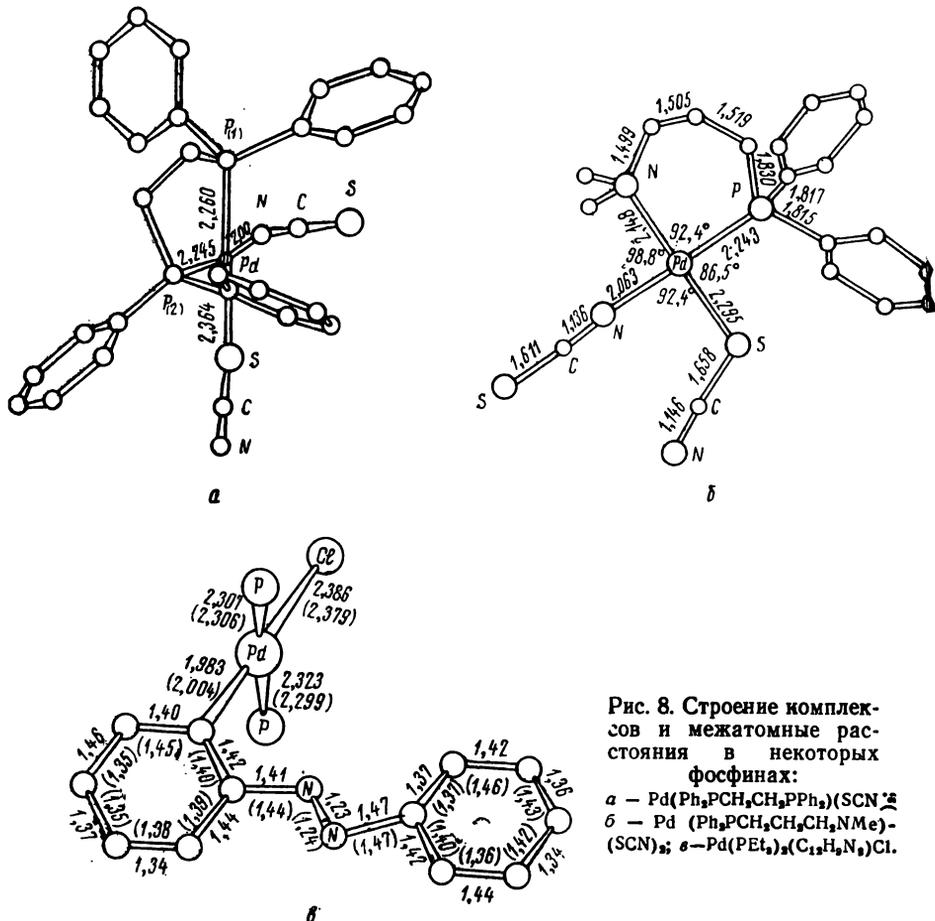


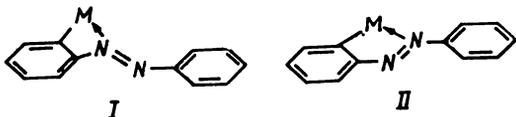
Рис. 8. Строение комплексов и межатомные расстояния в некоторых фосфинах:

а — $Pd(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)(SCN)_2$
 б — $Pd(Ph_2PCH_2CH_2CH_2NMe)(SCN)_2$
 в — $Pd(PEt_3)_2(C_{12}H_{11}N_9)Cl$.

и $Pd(Ph_2PCH_2CH_2CH_2NMe)(SCN)_2$. В обоих случаях структурное исследование подтвердило правильность интерпретации ИК-спектра, показав, что одна из роданидных групп присоединяется к металлу атомом серы, другая — атомом азота (рис. 8а и 8б). Кроме того, из структурных данных следует,

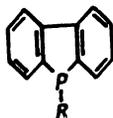
что во втором соединении роданидная группа (связь Pd—SCN) занимает *транс*-положение к атому азота металлоцикла, а изороданидная (связь Pd—NCS)— к атому фосфора, т. е. что в отношении донорных атомов второго периода (N) и третьего периода (S и P) комплекс имеет *цис*-строение. Этот факт, по-видимому, существен для понимания причин устойчивости комплекса с двойным связыванием роданидных групп.

Существование четырехчленного или, скорее, пятичленного металлоцикла представляется вероятным и при образовании комплекса металла с *о*-дiazобензолом C₁₂H₉N₂ (схемы I и II). Циклизация осуществляется, по-видимому, в Pd(PR₃)(Azb)Cl [94].



Однако, в *бис*-фосфиновом комплексе палладия состава Pd(PEt₃)₂(C₁₂H₉N₂)Cl, как показало структурное исследование, diazобензол присоединяется к металлу как монодентатный лиганд (только одним атомом углерода), т. е. не требует вытеснения хлора во внешнюю сферу или повышения координационного числа металла до пяти. Комплекс имеет *транс*-строение в отношении фосфиновых групп; diazобензольный лиганд находится в *транс*-конформации (рис. 8в). Расстояния и углы в нем близки к найденным в свободной молекуле diazобензола [95]. Существенная особенность комплекса — взаимная ортогональность плоскости координационного квадрата палладия и собственной плоскости органического лиганда. Этот факт в сочетании с *транс*-конформацией diazобензола заставляет предполагать, что неподеленная пара ближайшего к Pd атома азота в какой-то степени взаимодействует с металлом. Расстояние Pd···N в двух независимых (но идентичных по общей конфигурации) комплексах структуры равны соответственно 3,12 и 3,15 Å.

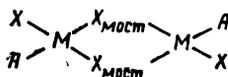
В связи с этой особенностью diazобензольного комплекса уместно упомянуть здесь же о группе соединений, относящихся не к классу MA₂X₂, а к классу MA₃X₂. Имеются в виду комплексы платины, палладия и никеля состава M[PR(C₁₂H₈)]₃X₂, где R=Me, Et; X=Br, CN, а фосфин имеет строение



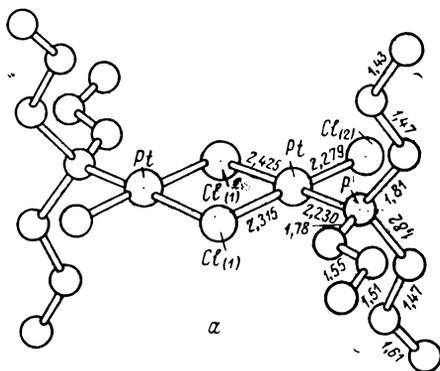
Здесь были найдены настоящие пятикоординатные комплексы. Форма полиэдров искажена, и, как обычно, искажения

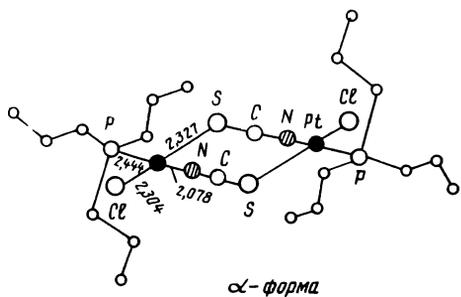
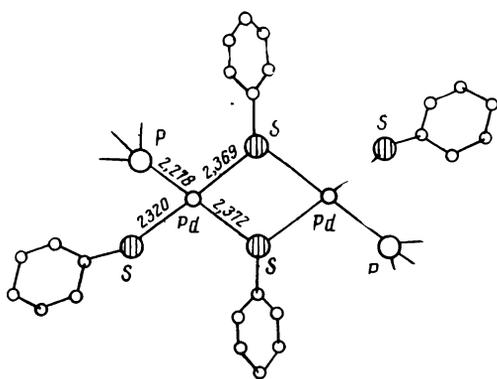
позволяют описывать их как на основе тетрагонально-пирамидального, так и на основе тригонально-бипирамидального приближения. Авторы работы [82] приписывают трем комплексам палладия и платины — $\text{Pd}[\text{PEt}(\text{C}_{12}\text{H}_8)]_3\text{Br}_2$ (I), $\text{Pt}[\text{PEt}(\text{C}_{12}\text{H}_8)]_3\text{Br}_2$ (II) и $\text{Pt}[\text{PMe}(\text{C}_{12}\text{H}_8)]_3\text{Br}_2$ (III) пирамидальное строение с одним из атомов Br в вершине пирамиды, двум соединениям никеля $\text{Ni}[\text{PEt}(\text{C}_{12}\text{H}_8)]_3(\text{CN})_2$ (IV) и $\alpha\text{-Ni}[\text{PMe}(\text{C}_{12}\text{H}_8)]_3(\text{CN})_2$ (V) — тригонально-бипирамидальное с группами CN в обеих вершинах бипирамиды, а второй модификации $\beta\text{-Ni}[\text{PMe}(\text{C}_{12}\text{H}_8)]_3(\text{CN})_2$ (VI) — пирамидальное строение, но уже с одной из фосфиновых групп в вершине пирамиды. Реально это описание характеризует разную степень искажения, и комплексы никеля IV и V являются, в сущности, промежуточными по форме между комплексами I, и VI. Искажения приписываются взаимному притяжению ароматических частей лигандов.

Все исследованные соединения состава $\text{M}_2\text{A}_2\text{X}_4$ с участием монодентатных фосфинов имеют традиционное *транс*-строение.

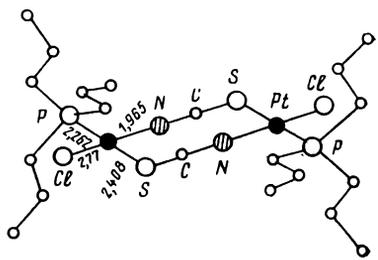


Это относится к $\text{Pt}_2(\text{PPR}_3)_2\text{Cl}_4$ (рис. 9а), $\text{Pd}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_4$ (рис. 9б), α - и β -формам $\text{Pt}_2(\text{PPR}_3)_2\text{Cl}_2(\text{SCN})_2$ (рис. 9в). Привлекает внимание лишь своеобразие структурного различия α - и β -форм последнего соединения. Как видно из рис. 9в, оно аналогично различию между *цис*- и *транс*-формами в случае



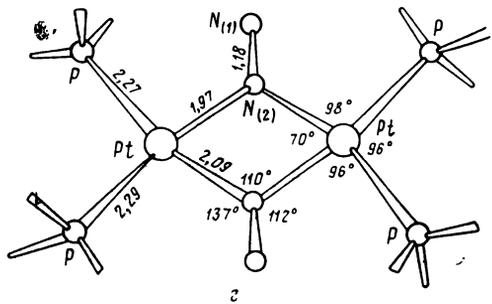


α -форма



β -форма

6



2

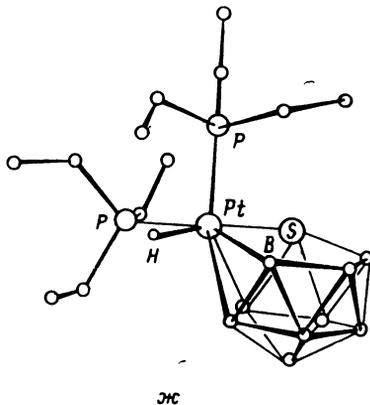
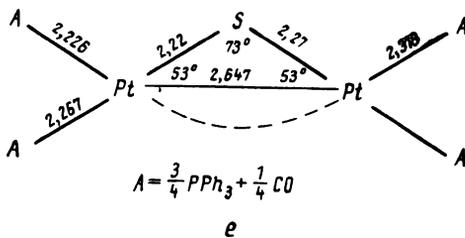
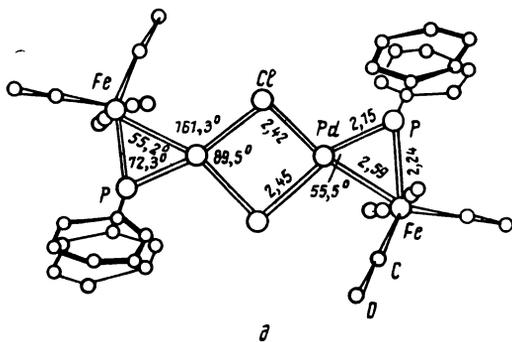


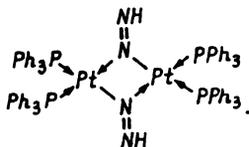
Рис. 9. Строение комплексов и межатомные расстояния в некоторых димерных комплексах:

a — $Pt_2(PPR_2)_2Cl_4$; b — $Pd_2(PPh_3)_2(SC_6F_5)_2$; e — α - и β - $Pt_2(PPR_2)_2Cl_2(SCN)_2$; z — $[Pt_2(PPh_3)_4(NNH)(NH_2)](BPh_4)_2$; d — $Pd_2(CO)_4FePPh_2Cl$; e — $Pt_2(PPh_3)_2(CO)S$; $ж$ — $Pt(PEt_3)_2(H)(B_2H_4S)$

На рис. 9б указаны расстояния, усредненные по двум независимым молекулам мономерных комплексов. В обоих изомерах мостиковую функцию выполняют роданидные группы: в обоих случаях они находятся в антипараллельной ориентации. Оба изомера в первом приближении centrosимметричны. Но в α -изомере фосфины занимают *транс*-положения

к атомам N мостиковых роданогрупп, а в β -изомере к атомам S.

Сходное строение имеют также двухядерные комплексные катионы в фосфиновом соединении состава $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_4(\text{NNH})(\text{NH}_2)](\text{BPh}_4)_2$, полученном смешиванием соединения $\text{Pt}(\text{N}_2\text{H})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ с NaBPh_4 в спиртовом растворе. Комплексы имеют центросимметричное строение



Поскольку, однако, максимумы, отвечающие группам NH, в разностном распределении электронной плотности оказались значительно слабее максимумов, соответствующих мостиковым атомам азота, авторы структурного исследования [86] предполагают либо статистическое распределение групп $\text{N}=\text{NH}$ и NH_2 по двум мостиковым позициям, либо статистическую смесь комплексов двух типов. Так или иначе, это исследование продемонстрировало существование мостиковых групп $\text{N}=\text{NH}$ и выявило способ их присоединения к атомам металла. Межатомные расстояния приведены на рис. 9г.

Следует также остановиться на результатах структурного исследования двух других димерных соединений $\text{Pd}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PPh}_2]_2\text{Cl}_2$ (рис. 9д) и $\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})\text{S}$ (рис. 9е)*. Оба комплекса содержат довольно необычные трехчленные гетероциклы с двумя атомами металла в цикле. В первом имеется два таких цикла, составленных из атомов Pd, Fe и P, во втором — один (центральный), составленный из двух атомов Pt и атома S. Образование таких циклов приводит, естественно, к резким искажениям в валентных углах при атомах Pd и Pt. В палладиевом димере внутрициклический угол при атоме Pd сокращен до $55,5^\circ$, в платиновом — аналогичный угол при атоме Pt — до $53,6^\circ$. Впрочем, нет никаких достоверных доказательств того, что максимальная электронная плотность связывающих молекулярных орбиталей действительно лежит вдоль прямой $\text{M}-\text{M}$, а не сдвинута в сторону от нее: либо к центру треугольного цикла (трехцентровая связь), либо в противоположном направлении. Последнее означает увеличение угла между направлениями областей сгущения электронной плотности (ситуация, условно описываемая термином «изогнутая связь» металл—металл). Впрочем, судя по геометрии комплексов, с одинаковым успехом можно говорить и об изогнутых связях Pd—P (или Pd—S во втором соединении).

* Группы PPh_3 и CO размещены статистически.

Особое место занимает среди других соединений, фигурирующих в табл. 3, *бис*-триэтилфосфин палладия состава $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{H})(\text{B}_9\text{H}_{10}\text{S})$. Структурное исследование этого соединения подтвердило исходную концепцию авторов синтеза и физико-химического исследования соединений этого класса [96] о конфигурации лигандов типа $(\text{B}_{10}\text{H}_{12})^{2-}$ и $(\text{B}_9\text{H}_{10}\text{S})^-$. Конфигурация комплекса платины с участием аниона $(\text{B}_9\text{H}_{10}\text{S})^-$ показана на рис. 9ж. Хотя атом водорода структурно не был зафиксирован, присутствие в ИК-спектре пика с частотой 2214 см^{-1} , отвечающей валентному колебанию $\text{Pt}-\text{H}$, не оставляет сомнения в существовании такой связи. На рис. 9ж показана наиболее вероятная позиция атома водорода.

Сульфоборановый лиганд присоединен к металлу четырьмя атомами: тремя атомами В и атомом S, связанными между собой и образующими П-образный фрагмент. Формальное координационное число платины равно семи. Однако авторы структурного исследования, основываясь на аналогии с формальной трактовкой комплексов $[\text{Pt}(\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2]^-$, рассмотренных ими ранее [96], считают, что сульфоборановый лиганд занимает два координационных места. Предполагается при этом, что электронная плотность, связывающая лиганд с платиной, сосредоточена в основном вдоль параллельных ребер В—В и В—S П-образного фрагмента лиганда. Если это действительно так, данное соединение можно считать аналогом диолефиновых комплексов. При такой трактовке координационное число платины снижается до пяти, а полиэдр ее можно трактовать, как искаженную тетрагональную пирамиду.

Б. Специфические межмолекулярные взаимодействия и конформация комплексов

В большинстве исследованных фосфиновых соединений координация металла квадратно-плоскостная без дополнительных взаимодействий по линии, перпендикулярной плоскости квадрата. Такое взаимодействие было отмечено лишь авторами структурного исследования *бис*-диметилфенилфосфиндидод-палладия $\text{Pd}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{J}_2$. Вещество выпадает из раствора в двух модификациях; основную массу составляют красные игольчатые кристаллы (I), а примерно 2% — желтые пластинчатые кристаллы (II). Структурному исследованию были подвергнуты обе формы. Выяснилось, что в принципе обе они отвечают *транс*-изомеру и отличаются друг от друга лишь поворотом пирамидальных групп



относительно связи Pd—P и соответственно разной укладкой комплексов в кристалле. В кристаллах модификации I комплексы занимают общие позиции; фосфиновые лиганды ориентированы так, что β -атомы водорода обеих фенильных групп приближаются к «своему» атому палладия с одной и той же стороны координационного квадрата на расстояния 2,85 Å (рис. 10а). С другой стороны того же квадрата располагается атом йода соседнего комплекса. Расстояние Pd...J 3,29 Å, явно означает наличие специфического взаимодействия.

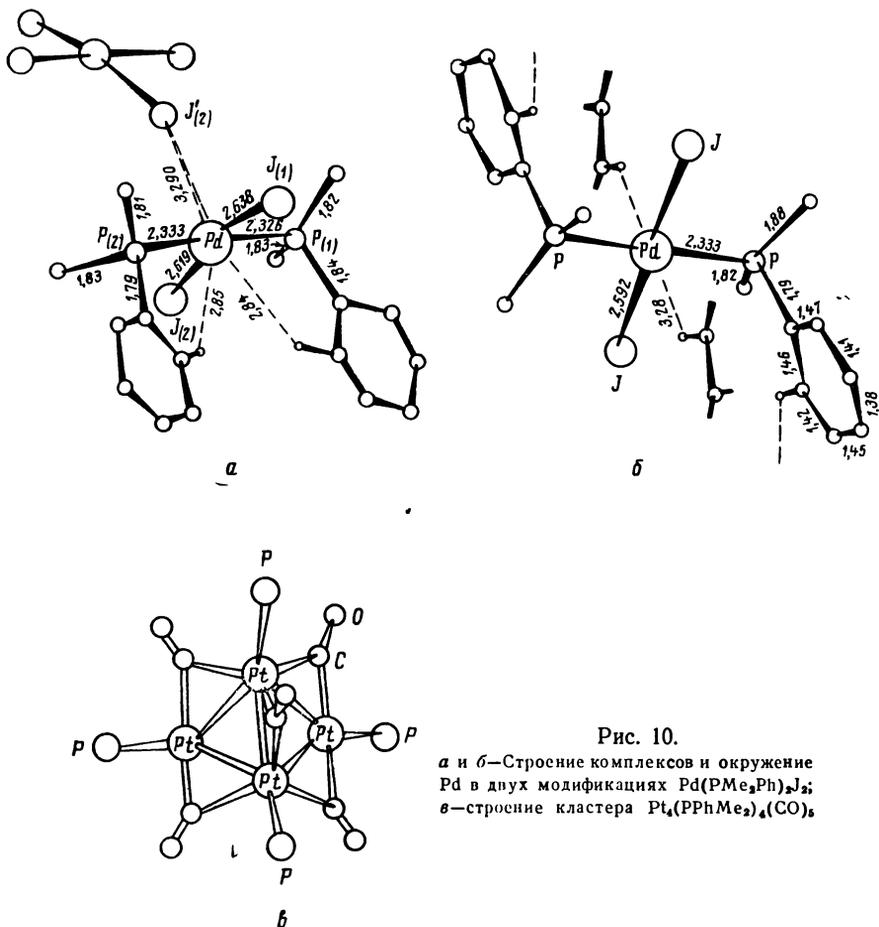


Рис. 10.

а и б—Строение комплексов и окружение Pd в двух модификациях Pd(PMe₂Ph)₂; в—строение кластера Pt₄(PPhMe₂)₄(CO)₆

В модификации II комплексы располагаются в центрах инверсии: фенильные кольца развернуты так, что их атомы водорода оказываются удаленными от металла (рис. 10б). Зато при упаковке в поле действия атома палладия с обеих

сторон от плоскости PdP_2J_2 оказывается по одному β -атому водорода соседних комплексов. Расстояния $\text{Pd} \cdots \text{H}$ равны 3,23А.

В подавляющем большинстве исследованных соединений имеются определенные искажения квадратной координации металла, связанные, как правило, либо с неравноценностью размеров атомов, непосредственно контактирующих с металлом, либо со стерическими требованиями металлоциклов.

Четкими примерами комплексов, угловые искажения которых определяются различиями в размерах лигандов, могут служить *транс*- $\text{Pt}(\text{PEtPh}_2)\text{ClH}$ и его бромный аналог *транс*- $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{BrH}$. В обоих случаях связи $\text{Pt}-\text{P}$ отклонены от атома галогена в сторону меньшего по размеру водорода: в первом из них углы $\text{X}-\text{Pt}-\text{P}$ увеличены до 92,6 и 94,5°, во втором — до 93,7 и 94,1°. К сожалению, отсутствие данных о положении гидридного атома водорода не позволяет судить, сопровождается ли это искажение отклонением атомов из общей плоскости.

Такое отклонение зафиксировано по крайней мере в трех соединениях. В *цис*- $\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2$ и в *цис*- $\text{Pd}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2$ атомы отклонены в разные стороны от средней плоскости, проведенной через атом металла, т. е. наблюдается искажение в сторону тетраэдрического расположения лигандов. В первом из этих комплексов атомы Cl смещены из средней плоскости на +0,121 и —0,145 А, атомы P — на +0,076 и —0,073 А, во втором — атомы Cl на +0,13 и —0,13, атомы P на +0,12 и —0,12 А. Авторы исследования объясняют это тетраэдрическое искажение стерическими затруднениями в касаниях крупных фосфиновых лигандов, занимающих соседние вершины координационного квадрата металла.

В комплексе *транс*- $\text{Pt}(\text{PBu}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ все четыре лиганда отклонены в одну сторону от плоскости, проведенной параллельно им через платину, т. е. наблюдается пирамидальное искажение координационного квадрата. Расстояние Pt от плоскости 2S , 2P составляет 0,28 А.

Угловые искажения в комплексах с бидентатными лигандами зависят от числа членов в металлоциклах. Пятичленные металлоциклы не вызывают существенных отклонений в углах от идеальных значений, в четырехчленном цикле в $\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PNEtPPh}_2)\text{Cl}_2$ уменьшается угол PPdP до 71,5°, увеличиваются остальные валентные углы при атоме металла, что создает некоторую пирамидальность полиэдра (сумма валентных углов при атоме Pd уменьшается до 350,6°).

Угловые искажения наблюдаются, естественно, и в димерных комплексах с мостиковыми атомами галогена или серы. В четырехчленных циклах M_2X_2 равновесные значения валентных углов при атомах X (sp^3 -гибридизация с участием двух неподеленных пар) должны лежать в области 95—105°,

что неизбежно вызывает уменьшение углов при атомах металла. В $Pt_2(PPF_3)_2Cl_4$ и $[Pt_2(PPh_3)_4(NNH)(NH_2)](BPh_4)_2$ они равны соответственно $83,6^\circ$ и 70° . В $Pd_2[Fe(CO)_4PPh_2]_2Cl_2$, содержащем, как упоминалось, трехчленные гетероциклы $PdFeP$, имеются, естественно, и другие весьма резкие угловые искажения. Помимо того, что угол при атоме Pd в цикле уменьшен до $55,5^\circ$, сам цикл вывернут из плоскости центрального четырехугольного (и центросимметричного) фрагмента Pd_2Cl_2 .

В. Взаимное влияние лигандов

Структурные исследования фосфиновых соединений рассматриваемого класса интересны не только для определения структурной функции компонент, образующих молекулы, и установления общей конфигурации комплексов, но и для сопоставления длин связей металл — лиганд. Сравнительно большой объем структурных данных позволяет сделать некоторые заключения об общем интервале значений, в которых лежат расстояния $Pd-P$ и $Pt-P$, о зависимости этих расстояний от природы других лигандов и их взаимного расположения и даже о зависимости тех же расстояний от природы функциональных групп, присоединенных к атомам фосфора.

Как видно из данных, приведенных в табл. 3, расстояния $Pd-P$ и $Pt-P$ в большинстве комплексов $M(PR_3)_2X_2$,

$M(PR_3)_2(\widehat{XX})$ и $M(\widehat{PP})X_2$ лежат в пределах $2,22-2,34$ А, в то время как ординарной связи (сумме ковалентных радиусов) должно было бы отвечать расстояние $2,40-2,42$ А, если судить по расстояниям $Pt-Cl$ и $Pt-N$ и обычной разнице в размерах атомов Cl, N и P .

Это обстоятельство и дало право утверждать, что в фосфиновых комплексах переходных металлов вообще и в комплексах Pd и Pt рассматриваемого типа, в частности, помимо σ -донорного взаимодействия $P \rightarrow M$ имеет место π -дативное взаимодействие $P \leftarrow M$, в котором участвуют несвязывающие заполненные d -орбитали металла и свободные слабо анти-связывающие орбитали фосфина. Такое «обратно-дативное» взаимодействие компенсирует тот чрезмерный положительный заряд, который возник бы на атоме фосфора (или на других атомах фосфинной группировки) при отдаче электронной пары металлу (см., например [59]).

С другой стороны, данные по рентгеноэлектронной спектроскопии (и, в частности, величина смещения уровней $Pt4f_{7/2}$ и $Pd3d_{5/2}$) в комплексах разного состава показывают, что из всех нейтральных лигандов фосфин является самым мощным донором электронов [97, 98]. Поскольку данные рентгеноэлектронной спектроскопии дают лишь интегральную характеристику переноса заряда, это означает, что σ -донорная

способность фосфина выражена настолько резко, чем в других лигандах, что общий перенос заряда на металл остается наибольшим несмотря на компенсирующее действие π -дативной компоненты связи. Не исключено, что именно наличие π -дативного взаимодействия стимулирует σ -донорный перенос заряда на атом металла.

К сожалению, данные, позволяющие проследить за изменением длины связи $\text{Pd}-\text{PR}_3$ и $\text{Pt}-\text{PR}_3$ в зависимости от природы групп R, весьма ограничены и не очень убедительны. В принципе можно использовать данные почти по всем соединениям с *транс*-расположением связей $\text{M}-\text{PR}_3$, поскольку влиянием *цис*-заместителей X на длину связи $\text{M}-\text{P}$ обычно можно пренебречь (исключения составляют гидриды). Однако, число исследованных структур *транс*- $\text{M}(\text{PR}_3)_2\text{X}_2$ невелико. Расстояния $\text{M}-\text{PR}_3$ в *цис*-комплексах MA_2X_2 , и тем более

$\text{MA}_2(\widehat{\text{XX}})$ можно сопоставлять только при условии неизменности лигандов X, чтобы исключить из рассмотрения влияние *транс*-партнеров на связь $\text{M}-\text{P}$. Практически, это позволяет сравнить лишь дихлориды $\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2$ и $\text{Pd}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2$.

Расстояния $\text{M}-\text{PR}_3$ в *транс*-дифосфиновых комплексах имеют следующие значения: для группы PEt_3 в $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2$ 2,298 А, в $\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2)\text{Cl}$ — 2,306 А, в $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Br}_2$ — 2,315 А; для группы PMe_2Ph в $\text{Pd}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{J}_2$ — 2,326; 2,334 (в одной модификации) и 2,333 (в другой модификации); для группы PBu_3 в $\text{Pt}(\text{PBu}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ — 2,329 А. В *цис*-комплексе $\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2$ среднее значение расстояний $\text{Pt}-\text{P}$ 2,248 А, в *цис*-комплексе $\text{Pd}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2$ 2,260 (2) А.

Из сопоставления приведенных цифр можно сделать заключение, что переход от PEt_3 или PMe_3 к PMe_2Ph или PEt_2Ph вызывает удлинение связи $\text{Pd}-\text{P}$ или $\text{Pt}-\text{P}$ на 0,03 А. Аналогичное удлинение имеет место, по-видимому, и при замене этильных групп на бутильные. Эффект, конечно, незначителен, а количество данных недостаточно, чтобы считать несомненным, что причина изменения расстояния лежит именно в замене функциональных групп в фосфиновых лигандах. Можно лишь предположительно утверждать, что усложнение состава групп R вызывает небольшое ослабление связи $\text{M}-\text{P}$ вследствие уменьшения либо донорного, либо дативного взаимодействия. По данным рентгеноэлектронной спектроскопии переход от *цис*- $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2$ к *цис*- $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ вызывает небольшой положительный сдвиг линии $\text{Pt}4f_{7/2}$ (73,1 и 73,3 эВ соответственно) [98]. Этот факт, как будто, свидетельствует об ослаблении σ -донорного, а не π -дативного взаимодействия.

Эффект *транс*-влияния фосфиновых лигандов легче всего проследить при сопоставлении *цис*- и *транс*-дифосфин-дигалогенидов. В *транс*- $\text{M}(\text{PR}_3)_2\text{Hal}_2$ расстояния $\text{M}-\text{Hal}$ имеют более или менее обычные значения: 2,31 А в случае Cl, 2,43 А в

случае Вг и 2,59—2,64 А в случае J, тогда как в *цис*-M(PR₃)₂Cl₂ расстояния M—Cl возрастают до 2,36 и 2,39 А. Из этих данных можно заключить, что фосфиновые группы обладают довольно значительным структурным *транс*-влиянием: они удлиняют связь M—Cl примерно на 0,05—0,08 А.

Из данных по рентгеноэлектронным спектрам следует, что *транс*-удлинение связи M—Cl, вызываемое воздействием фосфиновых лигандов, сопровождается довольно существенным уменьшением энергии связи Cl 2p_{3/2} (по сравнению с другими хлоридными комплексами). Это означает увеличение эффективного отрицательного заряда на хлоре за счет переноса его с фосфинового лиганда через атом металла [97, 98].

Четкое проявление *транс*-эффекта фосфиновой группы наблюдается и в димерных комплексах α- и β-Pt₂(PPr₃)₂Cl₂(SCN)₂ в одном из которых, как уже отмечалось, фосфиновые группы занимают *транс*-позиции к атомам азота, а атомы хлора — к атомам серы мостиковых роданидных групп, а в другом — наоборот. Переход от PPr₃—Pt—NCS к Cl—Pt—NCS вызывает укорочение связи Pt—N на 0,11 А, а переход от Cl—Pt—SCN к PPr₃—Pt—SCN удлинение связи Pt—S на 0,08 А.

Столь же выразительны данные по димерному комплексу Pt₂(PPr₃)₂Cl₄. Расстояние от металла до мостиковых атомов хлора зависит от природы *транс*-партнера: расстояние Pt—Cl_{мост} по координате PPr₃—Pt—Cl_{мост} на 0,10 А больше, чем по координате Cl—Pt—Cl_{мост}.

Значительно меньше различие расстояний в димерном комплексе с конкурирующими группами PPh₃ и SC₆F₅. В Pd₂(PPh₃)₂(SC₆F₅)₄ расстояние Pd—S_{мост} в *транс*-позиции к фосфину практически такое же, как в *транс*-позиции к SC₆F₅*. *Транс*-активность трифенилфосфина, по-видимому, мало отличается от *транс*-активности группы SC₆F₅. Имеющиеся данные позволяют судить и об обратном эффекте — о влиянии активного *транс*-партнера на длину связи металл-фосфин.

Иллюстрацией могут служить прежде всего все *транс*-дифосфиновые соединения. В комплексах *цис*-M(PR₃)₂X₂ с лигандами X, не активными в отношении *транс*-эффекта, расстояния M—P лежат в пределах 2,22—2,26 А, тогда как при *транс*-расположении связей M—PR₃ они возрастают до 2,30—2,33 А, т. е. в среднем на 0,08 А.

Другим примером воздействия *транс*-партнера на связь M—PR₃ может служить комплекс *цис*-Pt(PR₃)₂(CN) (C≡C—CN). Возможности дативного взаимодействия в системе M—C≡X (M⇌C=X⁻) хорошо известны. Очевидно, что имеется определенный предел обратной передачи электронной плотности с металла на лиганды с использованием π-дативного

* В табл. 3 приведены расстояния, усредненные по двум независимым комплексам.

механизма. Перераспределение этой передачи на четыре лиганда вместо двух (фосфиновых) вызывает удлинение связей Pt—PPh₃ до значений 2,32 и 2,33 Å, вместо обычных в *цис*-комплексах 2,25—2,26 Å.

В комплексе Pt(PEt₃)₂(Ph)(GePh₂OH) одна из фосфиновых групп находится в *транс*-положении к связи Pt—C (фенильной группы), другая в *транс*-положении к связи Pt—Ge. Обе связи Pt—P длиннее, чем в *цис*-галогенидных комплексах (2,317(5) и 2,328(5) Å соответственно). *Транс*-эффект связи M—C хорошо известен. По-видимому, связь Pt—Ge также вызывает определенное ослабление связи Pt с фосфиновой группой.

Судя по расстояниям, в совершенно особом положении находятся гидридные комплексы *транс*-Pt(PEtPh₂)₂ClH и *транс*-Pt(PEt₃)₂BrgH. В этих двух соединениях расстояния Pt—P существенно короче, чем в других *транс*-фосфиновых соединениях (2,268 Å в первом и 2,26 Å во втором), в то время как расстояния Pt—Hal длиннее, чем в *цис*-фосфиновых комплексах по координате P—M—Hal (Pt—Cl 2,42 Å; Pt—Br 2,56 Å). По-видимому, водород вызывает не только резкую *транс*-лабилизацию, но и существенное *цис*-закрепление. Возможно, что это связано с частичной ионизацией атома галогена, т. е. с передачей большей, чем обычно, электронной плотности с металлом на галоген, компенсируемой усилением донорной связи с атомами фосфора.

Г. Соединения нульвалентной платины с P-донорными лигандами

Все структурно исследованные соединения нульвалентной платины относятся к классу фосфинов. Большинство из них содержит также π-олефиновые лиганды, и поэтому в настоящем обзоре они рассматриваются в разделе, посвященном π-комплексным соединениям платины (II часть обзора). Работы по другим фосфинам Pt(O) настолько немногочисленны, что выделять их в специальную главу, посвященную только нульвалентной платине, не имеет особого смысла. Поэтому мы рассмотрим их в этом разделе вместе с другими фосфиновыми соединениями Pd и Pt, хотя по составу они, естественно, не отвечают общему заголовку главы. Исследованные соединения и основные межатомные расстояния перечислены в табл. 4. Все соединения молекулярны; в четырех из них комплексы мономерны, пятое содержит кластерные молекулы с четырьмя атомами Pt на комплекс.

Трис-трифенилфосфин платины Pt(PPh₃)₃ является, по-видимому, единственным из исследованных соединений этого элемента, в котором координационное число платины равно трем, а окружение имеет вид почти плоского треугольника.

Атом Pt выходит из плоскости трех атомов P на $\sim 0,1 \text{ \AA}$; сумма валентных углов P—Pt—P равна 359° (два угла по 122° , один 115°). Отклонения от точечной симметрии D_{3h} авторы исследования [99] объясняют стерическими препятствиями, возникающими в касаниях фенильных групп трех лигандов.

Кристаллы монокарбонил-трис-(трифенилфосфин)-платины $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3\text{CO}$ существуют в двух модификациях: моноклинной и тригональной. В обеих во внутреннюю сферу комплекса, помимо трех атомов P, входит карбонильная группа, и комплексы приобретают тетраэдрическое строение.

Таблица 4

Расстояния Pt—P и Pt—C в фосфиновых соединениях нульвалентной платины

Соединение	Pt—P	Pt—C	№ рисунка	Литература
$\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$	2,25—2,28	—		[99]
$\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3\text{CO}$ моноклинная	ср. 2,34	1,86		[100]
$\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3\text{CO}$ тригональная	ср. 2,36	1,84		[101]
$\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{Et})_2(\text{CO})_2$				[102]
$\text{Pt}_4(\text{PPhMe}_2)_4(\text{CO})_5$	2,26—2,29	—	10 в	[103]

В моноклинной модификации (ф. гр. $P2_1/n$) все комплексы структурно эквивалентны друг другу, в тригональной — имеется три структурно независимых сорта комплексов: два комплекса имеют S-, третий R-конформацию. Это соединение является, по-видимому, первым примером несбалансированной упаковки зеркально-изомерных молекул.

В обеих модификациях тетраэдры PtP_3C имеют приближительную симметрию C_{3v} , причем углы PPtP несколько меньше углов PPtC .

Тетраэдрическое строение имеют комплексы и в дикарбонил-бис-(дифенилэтилфосфине) платины $\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{Et})_2(\text{CO})_2$. Тетраэдры несколько искажены: углы P—Pt—P уменьшены до 98° , углы C—Pt—C увеличены до 117° , углы P—Pt—C имеют промежуточное значение 110° . Двугранный угол между плоскостями Pt_2P и Pt_2C составляет 86° .

Основу кластерного комплекса пентакарбонил-тетракис-(фенилдиметилфосфин)-тетра-платины $\text{Pt}_4(\text{PPhMe}_2)_4(\text{CO})_5$ составляет неплоский четырехугольник атомов Pt, образованный двумя почти равносторонними треугольниками с диэдрическим углом перегиба $95,5^\circ$ (рис. 10в). К каждой стороне треугольников примыкает по мостиковой карбонильной группе; координация каждого атома Pt дополняется одной фосфиновой группой. Таким образом, атомы Pt, расположенные

на линии перегиба четырехугольника, имеют координационные числа 7, а другие два атома Pt — координационные числа 5.

Из сопоставления данных, приведенных в табл. 4, видно, что расстояния в связях Pt—P в нульвалентных соединениях платины варьируют в столь же широких пределах, как и в соединениях Pt^{II}.

При треугольной координации в *трис*-трифенилфосфине и в кластерной структуре они почти на 0,1 Å короче, чем при тетраэдрической координации металла. Расстояния Pt—P в тетраэдрах нульвалентной платины существенно возрастают и по сравнению с аналогичными расстояниями в *цис*-квадратно-плоскостных комплексах двухвалентной платины, не ослабленных взаимным *транс*-влиянием фосфиновых групп.

Аналогичным образом и связи Pt—C(CO) в тетраэдрах нульвалентной платины удлинены на ~0,1 Å по сравнению со средним значением 1,76 Å в карбонильных соединениях Pt^{II}.

Эти результаты указывают на значительное ослабление дативного $d_{\pi} \rightarrow \pi$ -взаимодействия в связях обоих типов при переходе от квадратных комплексов Pt^{II} к тетраэдрическим Pt⁰. Причиной может быть как само изменение конфигурации (симметрии) комплекса, так и конкуренция в осуществлении такого взаимодействия в присутствии сразу четырех лигандов, способных к акцептированию электронов.

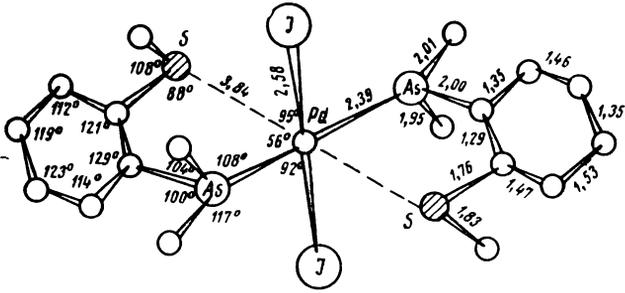
Расстояния Pt—Pt в кластерном комплексе лежат в пределах 2,75—2,79 Å; они увеличены на 0,2 Å по сравнению с аналогичными расстояниями в кластере $(\pi\text{-C}_8\text{H}_{12})_3\text{Pt}_3(\text{SnCl}_3)_2$. Это различие также можно приписать значительному оттягиванию электронной плотности с атомов платины на лиганды в карбонильном кластере, ослабляющем связи Pt—Pt.

3. Комплексы с другими донорными лигандами

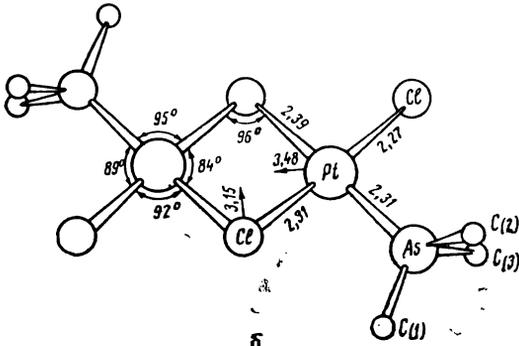
Замена групп PR₃ на AsR₃, как правило, не приводит к серьезным изменениям в геометрии комплексов. Однако специфической особенностью единственного структурно-исследованного арсина состава PdA₂X₂ — дийодо-*бис*-(диметил)-*о*-метилтиофениларсин палладия Pd(MeSC₆H₄AsMe₂)₂J₂ является присутствие в арсиновых лигандах атома серы — конкурента, также способного к образованию донорной связи с металлом (табл. 5). И хотя палладий координирован по квадрату двумя атомами йода и двумя атомами мышьяка, его *транс*-планарная координация дополняется до тетрагонально-бипирамидальной слабыми связями с атомами серы (рис. 11 а). Связи Pd—J имеют длину 2,58 (4) Å, отвечающую сумме ковалентных радиусов (1,31 + 1,28 Å), связи Pd—As — длину 2,39 (4) Å, как и в большинстве фосфинов существенно сокращенную по сравнению с суммой ковалентных ра-

Соединения MA_2X_2 , $M(\hat{A}\hat{A})X_2$ и другие
с As-, S-, Se- и C-донорными лигандами.

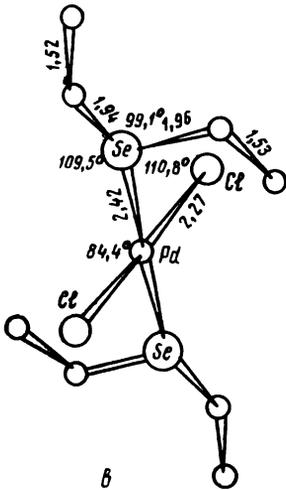
Соединение	Тип комплек-са	Донор-ные атомы	Межатомные расстоя-ния, Å		№ ри-сунка	Лите-ратура
			M—A	M—X		
<i>транс</i> -Pd (MeSC ₆ H ₁₁ -AsMe ₂) ₂ J ₂	MA ₂ X ₂	As	2,39 3,84	2,58 J	11 а	[105]
Pd (Me ₂ AsC ₆ H ₁₁ -AsMe ₂) ₂ J ₂	[M($\hat{A}\hat{A}$) ₂] ²⁺	As	2,38	3,52 J		[104]
Pt (Me ₂ AsC ₆ H ₁₁ -AsMe ₂) ₂ J ₂	[M($\hat{A}\hat{A}$) ₂] ²⁺	As	2,37	3,50 J		[106]
Pt (Me ₂ AsC ₆ H ₁₁ -AsMe ₂) ₂ Cl ₂	[M($\hat{A}\hat{A}$) ₂] ²⁺	As	2,38	4,16 Cl		[107]
Pt ₂ (AsMe ₃) ₂ Cl ₄	M ₂ A ₂ X ₄	As	2,308	2,268 Cl 2,312 Cl _{мост} 2,394 Cl _{мост}	11 б	[108]
<i>транс</i> -Pd (Et ₂ Se) ₂ Cl ₂	MA ₂ X ₂	Se	2,42	2,27 Cl	11 в	[109]
<i>транс</i> -Pd (Me ₂ SO) ₂ Cl ₂	MA ₂ X ₂	S	2,299	2,287 Cl	11 г	[110— 111]
<i>цис</i> -Pd (Me ₂ SO) ₂ (NO ₃) ₂	MA ₂ X ₂	S	2,231 2,253	2,066 O 2,066 O	11 д	[112]
Pt [S(<i>n</i> -ClC ₆ H ₄) ₂] ₂ Cl ₂	MA ₂ X ₂	S	2,278 2,292	2,298 Cl		[118]
Pt ₂ (SEt ₂) ₂ Br ₄	M ₂ A ₂ X ₄	S	2,21 2,26	2,38 Br _{конц} 2,40 Br _{конц}	11 ж	[113— 114]
Pd ₂ (SMe ₂) ₂ Br ₄	M ₂ A ₂ X ₄	S	2,30	2,40 Br _{мост} 2,43 Br _{мост} 2,45 Br _{мост}	11 е	[113— 114]
Pd (PrSeCH ₂ CH ₂ SePr)-Cl ₂	M($\hat{A}\hat{A}$)X ₂	Se	2,36 2,38	2,31 Cl 2,32 Cl		[194]
<i>цис</i> -Pt (CNPh) ₂ Cl ₂	MA ₂ X ₂	C	—	—		[70]
<i>транс</i> -Pd (CNBu) ₂ J ₂	MA ₂ X ₂	C	—	—		[115]
Pd (Me ₂ C ₂ N ₄ H ₄)Cl ₂	M($\hat{A}\hat{A}$)X ₂	C	1,948	2,387 Cl	11 з	[116— 117]



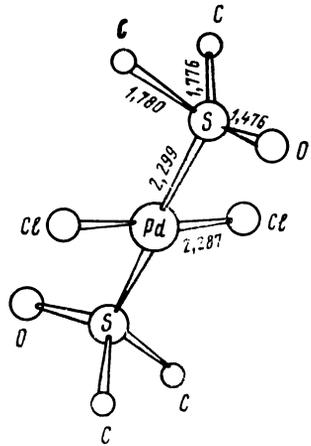
a



b



b



2

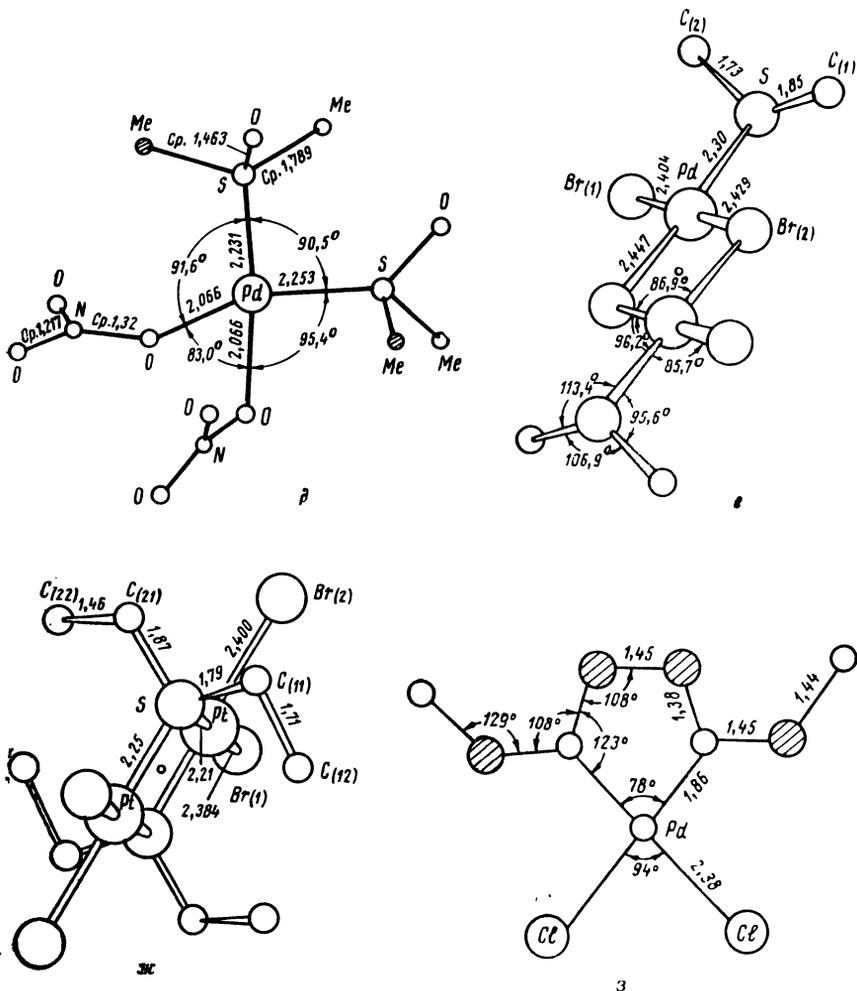


Рис. 11. Строение комплексов с лигандами, содержащими донорные атомы As, S, Se, C:

a—Pd(MeSC₆H₄AsMe₂)₂J₂; *б*—Pt₂(AsMe₂)₂Cl₄; *в*—*транс*-Pd(SeEt₂)₂Cl₂; *г*—*транс*-Pd(Me₂SO)₂Cl₂; *д*—*цис*-Pd(Me₂SO)₂(NO₂)₂; *е*—Pd₂(SMe₂)₂Br₄; *ж*—Pt₂(SEt₂)₂Br₄; *з*—Pd(Me₂C₂N₄H₄)Cl₂

диусов (1,31 + 1,18 Å), тогда как «связям» Pd...S отвечают расстояния 3,84 Å, значительно больше суммы аналогичных радиусов (1,31 + 1,04 Å).

Строение рассматриваемого комплекса выглядит особенно любопытным при сопоставлении со структурой ранее исследованных комплексов Ni, Pd и Pt состава M(DAS)₂X₂, где X=Cl, Br, J, и в частности, с Pd(Me₂AsC₆H₄AsMe₂)₂J₂ ([104], см. также обсуждение в [3]). Расстояния M—As здесь в пределах погрешности сохраняются неизменными (2,38 Å), одна-

ко, такую длину имеют уже все четыре связи Pd—As, тогда как расстояния Pd—J резко возрастают (до 3,52 Å), и именно эти контакты играют теперь роль дополнительного взаимодействия в направлении, перпендикулярном плоскости основного квадрата. Таким образом, замена группировки AsMe₂ на SMe приводит к коренному перераспределению электронной плотности в связывающих МО комплекса между донорными и ацидными лигандами, или, в формально-геометрической интерпретации — к перемене направления главной оси полиэдра с симметрией D_{4h}.

Структурные данные по димерному комплексу Pt₂(AsMe₃)₂Cl₄ (рис. 11 б) могут служить хорошим дополнением к данным по аналогичному фосфиновому комплексу Pt₂(PPr₃)₂Cl₄, рассмотренному выше. Связь Pt—As, так же как и Pt—P, значительно короче суммы ковалентных радиусов и короче, чем в мономерном комплексе с *транс*-расположением связей Pt—As. Если в фосфинах сумма радиусов и расстояния: Pt—A по координате A—Pt—A и по координате X—Pt—A равны 2,41, ~2,33 и ~2,26 Å соответственно, то аналогичные значения в арсиновых комплексах равны 2,49, 2,38 и 2,30 Å. Это означает, что сокращение расстояния в арсиновых комплексах выражено еще сильнее, чем в фосфиновых.

Различия в связях Pt—Cl в рассматриваемом димере копируют картину комплекса Pt₂(PPr₃)₂Cl₄. Концевые атомы Cl находятся, естественно, на самых коротких расстояниях от Pt (2,268 Å), а длины связей Pt—Cl_{мост} зависят от *транс*-партнера: по линии Cl—Pt—Cl_{мост} 2,312 Å, по линии AsMe₃—Pt—Cl_{мост} 2,394 Å. Арсиновая группа вызывает примерно такой же эффект удлинения *транс*-связи, как фосфиновая.

Из мономерных соединений MA₂X₂ с донорными атомами шестой группы в структурных работах последних лет представлены лишь три: два диметилсульфоксида и один диэтилселенид. Если присоединение группы SeEt₂ атомами Se является очевидным априори, то с OSMe₂ дело обстоит иначе: связь с металлом может осуществляться как через серу, так и через кислород. Последнее имеет место, например, в кристаллах [Fe(Me₂SO)₄Cl₂][FeCl₄] [119]. В полном согласии с общими тенденциями переход к более «мягким» металлам пятого и шестого периода вызывает обращение диметилсульфоксидных групп, и в обоих исследованных комплексах палладия Pd(Me₂SO)₂X₂, X=Cl, NO₃, донорные группы присоединяются к металлу атомами серы (рис. 11 г и д). Связи S—O имеют длину, обычную для двойной и близкую к найденной в свободной молекуле Me₂SO.

В Pd(Et₂Se)₂Cl₂ и Pd(Me₂SO)₂Cl₂ комплексы имеют *транс*-строение, в Pd(Me₂SO)₂(NO₃)₂ *цис*-конфигурацию. Связи Pd—lig в последнем не вполне копланары: атомы кисло-

рода нитратных групп, координируемые металлом, выведены из плоскости PdS_2 в одну и ту же сторону: один на 0,08 (1), другой — на 0,28 (1) А.

Расстояния Pd—Se в диэтилселенидном комплексе (рис. 11 в) равны 2,42 А, т. е. лишь незначительно короче суммы ковалентных радиусов (1,31+1,14 А), расстояния Pd—S в *транс*-диметилсульфоксидном комплексе 2,299 (1) А — сокращены по сравнению с суммой ковалентных радиусов (1,31+1,04 А) несколько сильнее. Переход к *цис*-диметилсульфоксидному комплексу сопровождается дальнейшим укорочением длины связей Pd—S : одной до 2,253 (3), другой — до 2,231 (3) А. Возможно, что реальная погрешность покрывает разницу в этих двух расстояниях, однако общее сокращение длины связи на 0,06 А при замене *транс*-партнера (серы на кислород) остается несомненным. Упрочнение связи согласуется с различием в положении соответствующих линий ИК-спектра. Авторы структурного исследования объясняют упрочнение связи в *цис*-комплексе усилением π -дативного взаимодействия Pd—S . Следует, однако, отметить, что этот эффект перераспределения π -электронной плотности, если он реально существует, не сказывается заметным образом на геометрических характеристиках связей в самой диметилсульфоксидной группе: расстояния S—O в *транс*- и *цис*-комплексах равны соответственно 1,476 (5) и 1,463 (7) А, средние значения расстояний S—C 1,778 (7) и 1,789 (7) А*.

С другой стороны, атомы кислорода нитратных групп, занимающие в *цис*- $\text{Pd}(\text{Me}_2\text{SO})_2(\text{NO}_3)_2$ *транс*-позиции к атомам серы, находятся от Pd на расстояниях 2,066 А, примерно на 0,1 А больших суммы ковалентных радиусов и длины связи Pd—O и Pt—O в большинстве внутрикмоплексных соединений этих металлов. Трудно сказать, следует ли отнести это за счет высокой электроотрицательности нитратных групп или за счет эффекта *транс*-влияния диметилсульфоксидных групп (перераспределение электронной плотности по связям S—Pd—O).

* Структурные данные по *транс*- $\text{Pd}(\text{Me}_2\text{SO})_2(\text{NO}_3)_2$ представляют определенный методический интерес. В работе [111] описаны результаты исследования двух разных образцов соединения, проведенного независимо двумя группами авторов по различной методике: фотографически без учета атомов водорода на заключительной стадии анализа и дифрактометрически с учетом атомов водорода. В первом случае было достигнуто значение *R*-фактора 0,118, во втором — 0,031 при формально рассчитанных стандартных отклонениях в расстояниях S—C 0,03А и 0,007А соответственно. Длины связей в комплексе приведены на рис. 11г, причем в скобках указаны результаты обработки фотографического эксперимента. В большинстве связей отклонения адекватны стандартным отклонениям худшего из двух экспериментов. Однако, данные по одной из связей S—C расходятся больше, чем на 0,06А. Этот факт, вероятно, может служить хорошей иллюстрацией реальных ошибок, которые могут возникать в координатах отдельных атомов при *R*-факторе на уровне 10—15%.

Кроме двух мономерных комплексов с S-донорными лигандами структурно были исследованы два родственных по составу димерных комплекса: $\text{Pd}_2(\text{SMe}_2)_2\text{Br}_4$ и $\text{Pt}_2(\text{SEt}_2)_2\text{Br}_4$. Несколько неожиданно выяснилось, что замена Pd на Pt и метильных групп на этильные меняет структурную функцию сульфидных группировок. Если в первом из этих соединений мостиками служат атомы галогена (рис. 11 е), то во втором — атомы серы диметилсульфидных групп, тогда как все четыре атома брома остаются концевыми (рис. 11 ж). Кроме того, переход сульфидной группировки из концевого положения в мостиковое, т. е. увеличение координационного числа серы, сопровождается не ослаблением связей с металлом, как это бывает обычно, а наоборот, ее укреплением: расстояния $\text{M}-\text{S}_{\text{мост}}$ в среднем короче, чем $\text{M}-\text{S}_{\text{конц}}$ (в первом соединении) на 0,07 Å, и вообще значительно короче обычных для связи Pd—S.

Расстояния M—Br имеют обычные значения и подчиняются обычным закономерностям. Связи $\text{M}-\text{Br}_{\text{конц}}$ в обоих комплексах имеют практически одинаковую длину (2,40 в первом и 2,38 — 2,40 Å во втором), т. е. не зависят от природы мостикового *транс*-партнера. Связи $\text{M}-\text{Br}_{\text{мост}}$ (в первом соединении) в среднем на 0,04 Å длиннее, чем $\text{M}-\text{Br}_{\text{конц}}$, причем степень ослабления связи зависит от природы *транс*-партнера: по координате $\text{Br}_{\text{конц}}-\text{Pd}-\text{Br}_{\text{мост}}$ расстояние Pd—Br_{конц} равно 2,43 Å, по координате $\text{Et}_2\text{S}-\text{Pd}-\text{Br}_{\text{мост}}$ оно на 0,02 Å больше. Поскольку вероятные погрешности в этой работе почти на порядок ниже, это различие можно приписать разной *транс*-активности диэтилсульфидной группы и атома брома.

Из комплексов $\text{M}(\text{AA})\text{X}_2$ с бидентатными лигандами, содержащими элементы шестой группы, исследован только один *бис*-изопропилселено-этанол-дихлорид палладия $\text{Pd}(\text{PrSeCH}_2\text{CH}_2\text{SePr})\text{Cl}_2$. Металлоцикл в этом соединении имеет *гош*-строение; пропильные группы расположены по одну сторону от координационного квадрата PdCl_2Se_2 . Связи Pd—Cl имеют обычную длину (2,31 и 2,32 Å). Расстояния Pd—Se в комплексе этого соединения несколько короче, чем в диэтил-селенидном комплексе (среднее значение 2,38 Å). Авторы структурного исследования этого соединения полагают, что сокращение расстояния по сравнению с ожидаемым для ординарной связи примерно на 0,07 Å можно объяснить слабым $d_{\pi}-d_{\pi}$ -взаимодействием Pd и Se хелатного лиганда.

Структурные данные по соединениям MA_2X_2 с нейтральными S-донорными лигандами представлены тремя соединениями: двумя изонитрильными *цис*- $\text{Pt}(\text{CNPh})_2\text{Cl}_2$ и *транс*- $\text{Pd}(\text{CNBu})_2\text{J}_2$, а также продуктом реакции изонитрильного комплекса $\text{Pd}(\text{CNMe})_4\text{Cl}_2$ с гидразином. Комплекс имеет состав $\text{Pd}(\text{Me}_2\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)\text{Cl}_2$.

Изонитрильная группа является близким электронным

аналогом карбонильной группы. И действительно, расстояния Pt—C в *цис*-Pt(CNPh)₂Cl₂—1,88 и 1,91(2) Å и в *транс*-Pd(CNBu)₂J₂ 1,92 Å примерно совпадают с обычными для связи M—CO. Группировки Pt≡C=N—Ph не строго линейны: углы при атомах C в двух независимых фрагментах первого соединения равны 170 и 178°, второго—174 и 177°. Вероятной причиной этого являются эффекты упаковки комплексов в кристалле. Не исключено и влияние различной степени заселенности π-орбиталей лигандов.

Вопрос о *транс*-эффекте, вызываемом кратными связями металл-лиганд, обсуждался в работах [3, 120—124]. В ряду M≡N, M≡O, M≡NO, M≡CNR, M≡CO карбонильная и изонитрильная группы вызывают наименьшие пертурбации в распределении электронной плотности по σ- и π-молекулярным орбиталям линейного фрагмента X—M—L. Практически их *транс*-эффект почти незаметен. Рассматриваемые примеры могут служить лишним подтверждением этого факта: расстояние M—C в *транс*-позиции к такой же изонитрильной группе почти не увеличено; расстояния до атомов Cl в *цис*-Pt(CNPh)₂Cl₂ практически совпадают с расстояниями в анионах [PtCl₄]²⁻ и в *цис*- и *транс*-изомерах Pt(NH₃)₂Cl₂.

В результате упомянутой выше реакции *тетраakis*-изонитрильного комплекса с гидразином или его производными происходит включение этих молекул в состав лиганда и возникает металлоцикл с двумя связями M←C. Структурно исследованы кристаллы Pd(Me₂C₂N₄H₄)Cl₂. Строение комплекса показано на рис. 11 з. Две изонитрильные группировки объединяются вместе гидразиновым мостиком. Результатом является небольшое сокращение расстояния Pd—C (возможно, в пределах погрешности опыта) и значительное усиление эффекта *транс*-удлинения. Расстояния Pd—Cl увеличиваются до 2,387 Å.

Аналогичное строение, судя по данным ИК- и ЯМР спектров, имеют соединения Pd и Pt, полученные при реакции с метил- и фенилпроизводными гидразина.

Глава III.

Внутрикомплексные соединения

Обычно структуры внутрикомплексных соединений (ВКС) классифицируют по составу «аналитического узла» (ближайшего окружения металла). Так, в томе 5 «Кристаллохимии» [192], посвященном соединениям никеля, его ВКС рассматривались в последовательности: узлы NiS₄, NiSe₄, NiS₂N₂, NiS₂O₂ и т. д. Однако такое расположение материала целесообразно лишь в тех случаях, когда для металла характер-

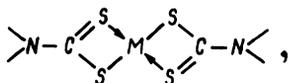
ны несколько разных координационных полиэдров и выбор последних зависит прежде всего от природы атомов, непосредственно связанных с металлом. Так обстоит дело в случае ВКС никеля. Платина и палладий имеют всегда устойчивую квадратную координацию (с возможным дополнением слабого взаимодействия металл—металл или металл—X). Стереохимические особенности их ВКС определяются главным образом характером металлоциклов в целом: числом членов металлоцикла (или мостикового фрагмента, связывающего два атома металла) и кратностью связей между атомами в металлоциклах и мостиковых фрагментах (от этого второго фактора зависит степень гофрированности металлоцикла).

Поэтому ниже все структурные данные по ВКС палладия и платины расположены в последовательности, отражающей строение металлоцикла (мостикового фрагмента) в целом относительно к природе атомов, непосредственно связанных с металлом. Список исследованных соединений и ссылки на оригинальные работы даны в табл. 6—8 и 11.

1. ВКС с четырехчленными металлоциклами и мостиковыми фрагментами $M-X-E-X-M$

Самым классическим примером ВКС с четырехчленными металлоциклами могут служить тиокарбаматные соединения. Имеются структурные данные по *бис*-диэтилдитиокарбамату никеля [125, 126], меди [127], цинка [128], кадмия [129, 130] и свинца [131], по *бис*-дипропилдитиокарбамату никеля [132, 133] и меди [134] и по *бис*-гексаметилендитиокарбамату меди [135].

В соединениях никеля и меди металл координирован по квадрату двумя бидентатными лигандами с образованием четырехчленных металлоциклов,

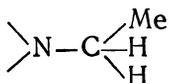


причем в кристаллах диэтилдитиокарбамата никеля квадратная координация металла дополняется до бипирамидальной двумя слабыми специфическими межмолекулярными контактами $Ni \cdots C$ длиной 3,54 Å, а в диэтилдитиокарбамате меди до пирамидальной — одной значительно более прочной межмолекулярной связью $Cu \cdots S$ длиной 2,85 Å, что приводит к созданию димерных ассоциатов и выводит атом меди из плоскости квадрата четырех атомов серы в сторону атома S второй половины димера. В диэтилдитиокарбаматах Zn и Cd димерное строение закрепляется: связь металла с атомом S,

расположенным в вершине пирамиды, становится прочнее, чем одна из четырех связей ее основания (в комплексе цинка 2,383 и 2,815 Å соответственно, в комплексе кадмия — 2,634 и 2,804 Å).

Кроме моноклинной α -модификации бис-диэтилдитиокарбамат никеля образует вторую, малоустойчивую β -модификацию, принадлежащую к тетрагональной сингонии. Кристаллы бис-диэтилдитиокарбамата платины изоструктурны этой β -форме. Структурное исследование $\text{Pt}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ позволяет выяснить смысл структурного различия двух форм кристаллов.

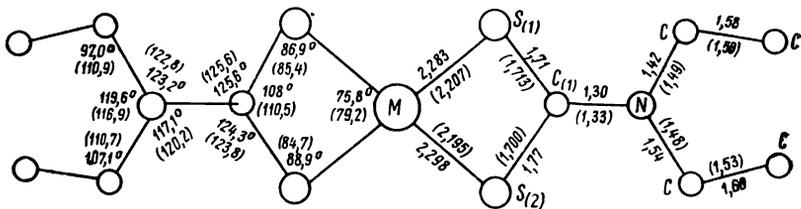
В кристаллах обоих соединений комплексы centrosymmetric, карбаматные группы образуют четырехчленные металлоциклы, все атомы комплекса, кроме этильных «хвостов», лежат в общей плоскости. Расположение последних в двух соединениях различно. В α -форме карбамата никеля группы CH_2 лежат приблизительно в той же плоскости, что и весь центральный фрагмент, а концевые группы Me незначительно отклоняются от нее (на 0,19 Å). В карбамате платины группы CH_2 слегка отклонены (попарно в одну и ту же сторону — на 0,15 Å), а группы Me резко выведены из плоскости в противоположные стороны. По существу основное различие в конформациях диэтилдитиокарбаматов Ni и Pt (а значит, и α - и β -комплексов Ni) заключается в циклической перестановке метильной группы и атомов водорода



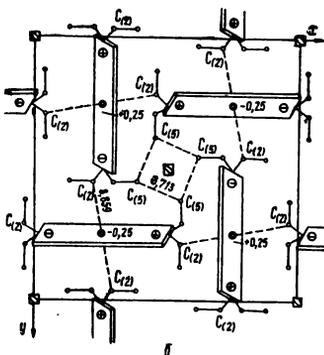
при повороте этильной группы как целого вокруг связи N—C.

На рис. 12а сопоставлены усредненные значения линейных и угловых характеристик комплексов платины и никеля (данные по α -комплексу Ni приведены в скобках). Основное и естественное различие заключается в длине связей M—S; в согласии с обычной разницей ковалентных радиусов переход от Ni к Pt приводит к удлинению этих связей на $\sim 0,1$ Å. В обоих случаях расстояния несколько меньше обычно принимаемых сумм односвязных ковалентных радиусов (2,25 и 2,35 Å соответственно), что может означать наличие определенного вклада π -взаимодействия в связи M—S в четырехчленных металлоциклах. В то же время при переходе от Ni к Pt расстояние S...S остается практически неизменным (2,81 Å); а это вызывает уменьшение угла при металле в металлоцикле на $3,4^\circ$ и увеличение углов при атомах S в среднем на 3° .

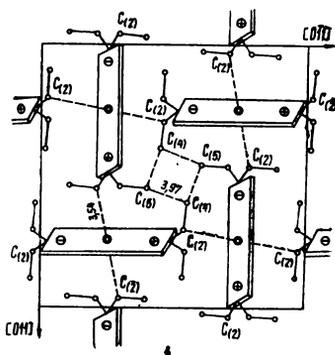
Имеется небольшое, но, возможно, существенное различие в расстояниях S—C и C—N: переход к Pt приводит к удлинению



a



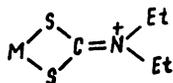
b



в

Рис. 12. Сопоставление структур диэтилдитиокарбаматов Pt и Ni:
 а — межatóмные расстояния в комплексах (для Ni в скобках); б и в — схемы односторонних проекций тетрагонального Pt(S₂CNEt₂)₂ и моноклинного Ni(S₂CNEt₂)₂.

нию первого в среднем на 0,04 и укорочению второго на 0,03А. Если эта разница не является лишь отражением погрешностей оценки, то она должна означать некоторое усиление относительного вклада канонической формы



в диэтилдитиокарбамате платины.

Хотя кристаллы комплексов α-Ni и Pt принадлежат к разным сингониям, в проекциях структур имеется много сходства.

На рис. 12б и 12в сопоставлены проекции тетрагонального кристалла комплекса платины на плоскость (001) и моноклинного кристалла комплекса никеля на плоскость (100), причем в последнем в качестве осей взяты направления [011] и [01̄1] с периодами, близкими к параметру *a* тетрагональных кристаллов (16,38 и 16,18А соответственно), и углом в 89°.

В обеих структурах главные оси молекул ориентированы одинаково, сами молекулы имеют большой поперечный и небольшой продольный наклон к плоскости проекции, а этильные группы вывернуты так, что располагаются почти парал-

лельно этой плоскости и образуют в центре ячейки четырехугольник межмолекулярных контактов. И в той, и в другой структуре над и под атомами металла располагаются атомы углерода групп CH_2 : в карбамате Ni на расстояниях 3,54А, в карбамате Pt — на расстояниях 3,89А, причем атомы водорода этих групп должны быть расположены к металлу еще ближе.

Имеются, однако, и существенные различия. Основное из них заключается в том, что в α -модификации комплекса никеля, в отличие от β -модификации, все атомы металла расположены на одной высоте по z . Это различие компенсируется разницей в комбинации наклонов собственных плоскостей соседних молекул, что и создает аналогию в контактах молекул друг с другом.

В тетрагональной β -модификации расстояния $\text{M}\cdots\text{CH}_2$ больше, чем в моноклинной α -модификации; сокращению этого расстояния препятствуют контакты этильных групп с атомами N и C тиокарбаматных групп.

Если учесть, что для комплексов никеля образование специфических межмолекулярных контактов более характерно, чем для Pd и Pt (ср., например, данные по $\text{M}(\text{DAS})_2\text{X}_2$ — стр. 55), то станет очевидным, что относительная неустойчивость β -формы диэтилдитиокарбамата Ni объясняется стремлением к созданию более коротких контактов $\text{Ni}\cdots\text{CH}_2$, осуществляемых в α -модификации.

Из соединений, содержащих лиганды с узлами



кроме бис-диэтилдитиокарбамата платины были структурно исследованы бис-дителибензоат палладия $\text{Pd}(\text{S}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_2$ и бис-*n*-изопропилбензоат платины, $\text{Pt}_2[\text{S}_2\text{CC}_6\text{H}_{11}\text{-}i\text{-}Pr)_4$ (см. табл. 6). Строение структурных единиц в кристаллах этих двух соединений совершенно различно. В первом из них комплексы мономерны. Так же как и в диэтилдитиокарбамате платины, лиганды образуют с металлом по два четырехчленных металлоцикла, и все атомы комплекса $\text{Pd}(\text{S}_2\text{CPh})_2$ в пределах погрешности лежат в одной плоскости. В структуре имеется две симметрически независимые системы комплексов, имеющих практически одинаковую геометрию (см. рис. 13а).

Расстояния Pd—S (среднее значение 2,335А) несколько больше найденных в диэтилдитиокарбамате и близки к нормальным значениям суммы односвязных ковалентных радиусов; расстояния S—C (1,70А) и C—C (1,47А) свидетельствуют о делокализации π -взаимодействия.

Основные межатомные расстояния в ВКС с четырехчленными металлоциклами или мостиковыми фрагментами $M-X-\Theta-X-M$ (A)

Соединение	Состав аналитического узла	Расстояния			№ рисунка	Литература
		M-S	M-N	M-O		
Pt (S ₂ CNEt ₂) ₂	PtS ₄	2,32 2,29			12 а	[136]
Pd (S ₂ CPh) ₂	PtS ₄	2,320— 2,343 (3)			13 а	[137]
Pt ₂ (S ₂ CC ₆ H ₄ - <i>изо</i> -Pr) ₄	PtS ₄				13 б	[138]
Pd [SC (OEt)NPh] ₂	PdS ₂ N ₂	2,342 2,367	2,069 2,078		13 в	[139]
[Pd ₃ (MeCOO) ₆]·H ₂ O	PdO ₄			1,973 2,014 (9)	14 а	[140]
[Pd ₃ (MeCOO) ₃ - (Me ₂ CNO) ₃]·0,5 C ₆ H ₆	PdO ₃ N		1,97 (2)	2,04 (2) 2,00 (2) 2,05 (2)	14 б	[141]
[Pd (SPr) ₂] ₆ *	PdS ₄	2,305— 2,454			14 в	[142]

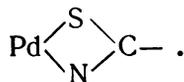
* В данную таблицу помещено условно

Способ упаковки комплексов резко отличается от найденного в кристаллах *бис*-диэтилдитиокарбамата платины: в *бис*-дितिобензоате молекулы укладываются параллельно друг другу со сдвигом, так что по обе стороны от каждого атома металла располагаются атомы серы соседних комплексов на расстояниях 3,32А с одной стороны и 3,46А — с другой (рис. 13а). В результате образуются цепочки комплексов, связанных как обычным ван-дер-ваальсовым взаимодействием многих атомов соседних лигандов, так и специфическим взаимодействием типа $M \cdots X$. Последнее, судя по расстояниям, является еще более существенным, чем в *бис*-диэтилдитиокарбамате никеля.

Переход к *бис*-*n*-изопропилбензоату платины вызывает коренное изменение структурных характеристик комплексов. Основу структуры составляют димеры весьма необычного строения (рис. 13б). Два атома платины находятся друг от друга на расстоянии 2,87А, свидетельствующем о весьма энергичном взаимодействии типа металл — металл. Каждый

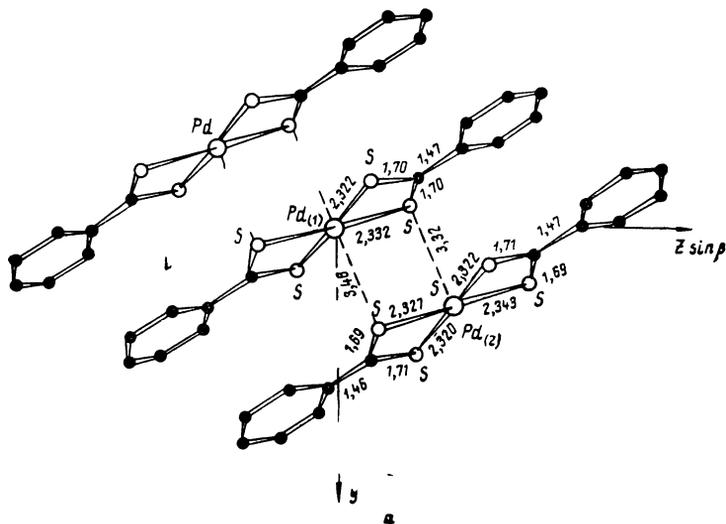
из них окружен по квадрату четырьмя атомами серы, образующими вместе два основания свернутой тетрагональной призмы. Угол скручивания составляет $12,4^\circ$. Способ связывания лигандов с металлом неодинаков. Два из четырех лигандов служат мостиками, стягивающими атомы металла, два других образуют четырехчленные металлоциклы (каждый со своим атомом платины). В целом, если рассматривать лишь хелатизацию антипризмы, последнюю можно описать как *ssll*-изомер, до сих пор не встречавшийся в комплексах металлов с координационным числом 8.

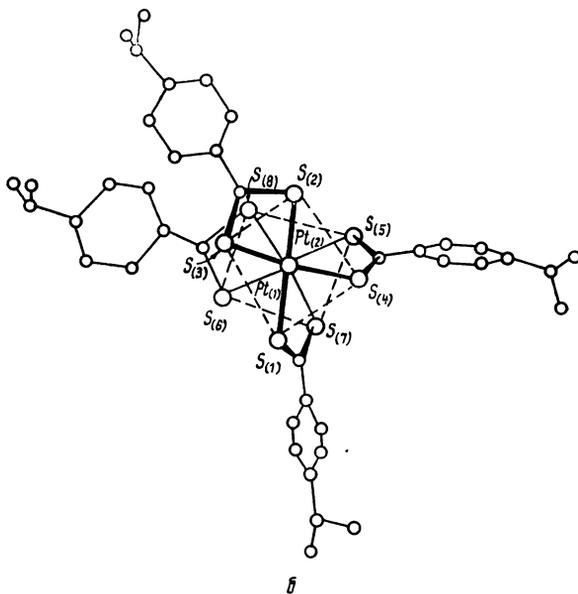
Из других соединений платины и палладия, родственных дитиокарбаматам, структурно было исследовано только одно — *бис*-(этоксид-N-фенилтиокарбамато)-палладий $\text{Pd}[\text{SC}(\text{OEt})\text{NPh}]_2$. Из данных по ИК- и электронным спектрам соединений семейства PdL_2 , где $\text{L}=\text{Ph}-\text{N}-\text{C}(\text{O-алкил})-\text{S}$, было сделано заключение, что металл связан с двумя лигандами через атомы серы и азота. Структурное исследование подтвердило этот результат. Как видно из рис. 13в, палладий координирован по квадрату, лиганды образуют четырехчленные металлоциклы



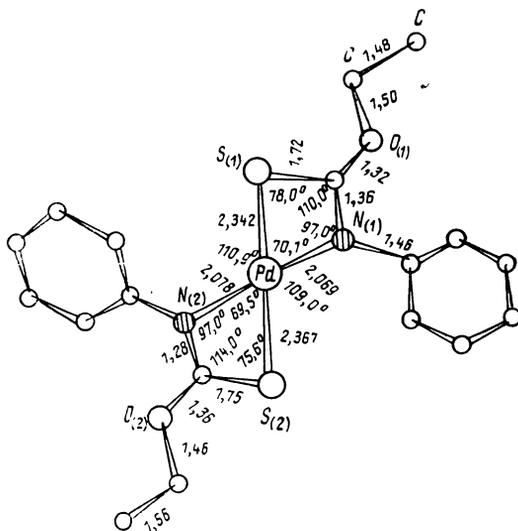
Это означает, что, как и в других случаях, при наличии конкурентных возможностей связь атома Pd с атомом N остается предпочтительнее связи Pd с O.

Расстояния Pd—S (и адекватно Pd—N) в этом соединении существенно длиннее, чем в рассмотренном выше диэтил-





а

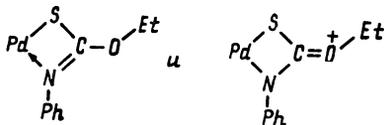


б

Рис. 13. Строение комплексов и межатомные расстояния в комплексах класса дитиокарбаматов:

а—Pd(S₂CPh)₂; б—Pt₂(S₂CC₆H₄-*изо*-Pr)₄; в—Pd[SC(OEt)NPh]₂

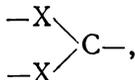
дитиокарбамате платины, что указывает на отсутствие π -взаимодействия металл — сера и металл — азот. С другой стороны, расстояния N—C в металлоцикле (среднее значение 1,32А) и расстояния C—O (среднее 1,34А) существенно короче типичных для обычных связей. По-видимому, они имеют большую степень дwoесвязности, обусловленной комбинацией канонических структур:



Эта особенность распределения π -электронов подчеркивает определенное сходство рассматриваемых лигандов с дитиокарбаматными и их существенное отличие от тиокарбамидных $R'-NH-CS-NH-R''$. В последних π -взаимодействие сосредоточено обычно в связи $S=C<$.

В структуре $Pd[SC(OEt)NPh]_2$ в отличие от диэтилдитиокарбамата платины специфических межмолекулярных контактов металла не найдено.

К комплексам, содержащим лиганды с узлами

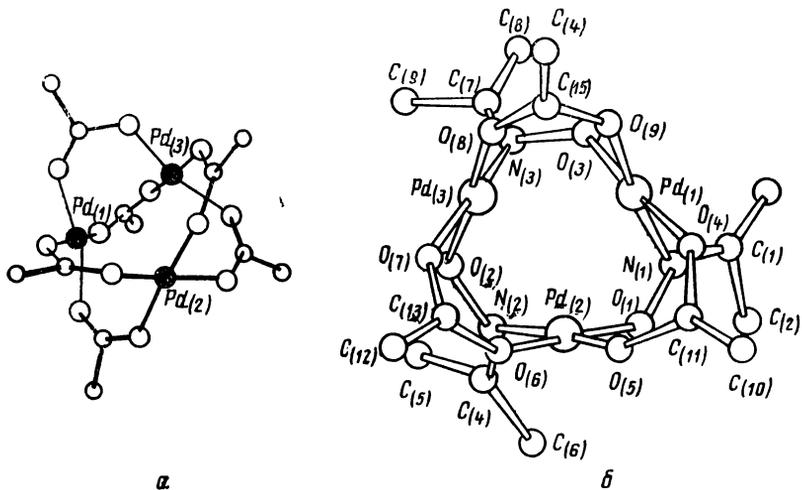


относятся также карбоксилаты $M(RCOO)_2$.

Как известно, для многих металлов характерно образование димерных комплексов $M_2(RCOO)_4A_2$ с четырьмя карбоксильными (чаще всего ацетатными) группами, стягивающими два атома металла ($M=Cu, Rh, Ru, Rr, Cr, Mo$). В отличие от них кристаллы *бис*-ацетата Pd содержат тримерные циклические комплексы. Соединение имеет состав $[Pd_3(MeCOO)_6] \cdot H_2O$, причем в структуре присутствуют две кристаллографически независимые тримерные молекулы одинаковой формы. Конфигурация комплекса показана на рис. 14а. Атомы Pd образуют почти равносторонний треугольник с расстояниями $Pd \cdots Pd$ 3,105—3,203А и связаны между собой ацетатными мостиками.

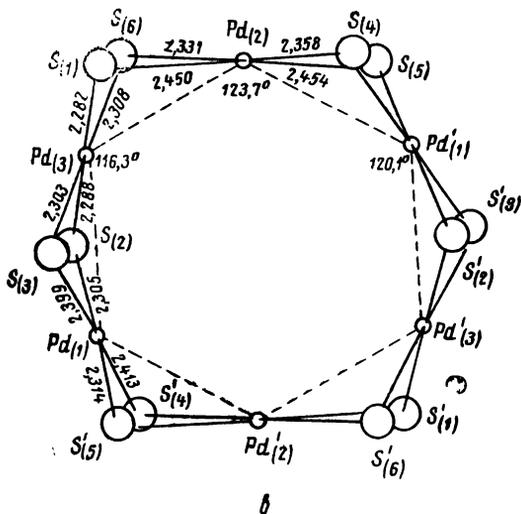
Симметрия комплекса близка к $62m$, каждый атом координирован четырьмя атомами кислорода, лежащими в одной плоскости, и выведен из этой плоскости по направлению к центру комплекса на $\sim 0,25A$.

Предполагается, что причиной этого смещения являются напряжения, возникшие в валентных углах Pd—O—C при их увеличении по сравнению с идеальными (в структуре эти уг-



а

б



в

Рис. 14. Некоторые полиядерные комплексы Pd и Pt:
 а—тример $\text{Pd}_3(\text{MeCOO})_6$; б—тример $\text{Pd}_3(\text{MeCOO})_6(\text{Me}_2\text{CNO})_3 \cdot 0,5\text{C}_6\text{H}_6$; в—гексамер $\text{Pd}_6(\text{SPR})_{12}$

лы лежат в пределах $127,8(0,8) - 133,2(0,8)^\circ$. Авторы работы [140] полагают, что именно напряженность системы связей тримерного комплекса определяет его относительную неустойчивость.

Возможно, однако, что смещение атомов Pd к центру

комплекса вызывается и определенным (слабым) взаимным притяжением атомов металла.

Связи Pd—O имеют длину, обычную для ординарных связей.

Сходное строение имеют молекулы в кристаллах ацетато-ацетоксимата палладия состава $[\text{Pd}_3(\text{MeCOO})_3(\text{Me}_2\text{CNO})_3] \cdot 0,5\text{C}_6\text{H}_6$. В основе структуры комплекса лежат аналогичные тримерные циклы с двойными мостиками между атомами палладия. Однако здесь половина ацетатных групп заменена на ацетоксиматные группы, дающие мостики



укороченные по сравнению с ацетатными мостиками на одно звено (рис. 146).

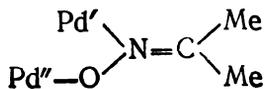
Если смотреть вдоль тройной оси комплекса, ацетатные и ацетоксиматные группы располагаются по разные стороны треугольника атомов Pd.

Поэтому плоскости координационных квадратов в этом комплексе не перпендикулярны плоскости, проходящей через атомы металла, а отклонены на 10° в одну и ту же сторону (зонтичное строение). По той же причине расстояние Pd—Pd в этом соединении несколько короче, чем в ацетате палладия (3,009А).

Авторы структурного исследования отмечают, что валентные углы при атомах Pd близки к 90° . Этим, вероятно, подразумевается, что отклонение металла из плоскости координационного квадрата трех атомов O и одного N незначительно. И ацетатные, и ацетоксимные группы в пределах погрешности плоские.

Присоединение ацетоксима к металлу сразу двумя атомами — O и N — явление, по-видимому, редкое. Такое присоединение отмечено лишь в ацетоксимате цинка состава $[\text{ZnMe}(\text{Me}_2\text{CNO})]_4$ [143], в тетрамерном комплексе которого ацетоксимные группы также являются мостиковыми, но связывают по три атома металла: атом кислорода образует связь с двумя атомами цинка, атом азота — с одним.

Расстояния Pd—O в рассматриваемом соединении имеют более или менее обычные значения, связь Pd—N (1,97А) несколько короче обычной. Расстояние N—O, равное 1,37, соответствует ординарной связи, расстояние C—N — 1,31А близко к требуемому для двойной связи. Иначе говоря, линейные параметры ацетоксимной группы отвечают канонической формуле

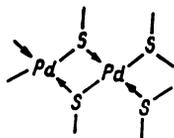


с небольшим сопряжением π -взаимодействия в фрагменте $\text{Pd}' \leftarrow \text{N}=\text{C}$.

Расстояния $\text{C}-\text{O}$ в ацетатных группах (1,22А) свидетельствуют о повышенной кратности связей $\text{C}-\text{O}$.

Бис-(алкилмеркаптиды) переходных металлов $\text{M}(\text{SR})_2$ в принципе не относятся к классу внутрикомплексных соединений. Однако кристаллическая структура *бис*-(*N*-пропилмеркаптида палладия) ближе всего примыкает к только что описанным тримерным ацетатам и ацетоксидам палладия.

Как обнаружено при структурном исследовании, основу структуры составляют гексамерные комплексы $\text{Pd}_6(\text{SC}_3\text{H}_7)_{12}$. Каждый атом Pd координирован по квадрату четырьмя атомами серы, а каждый атом серы принадлежит двум атомам палладия. Цепочка изгибаясь замыкается на себя с образованием шестичленного кольца — короны. Каждый из трех расположенных друг над другом шестиугольников — из атомов S , из атомов Pd и снова из атомов S — гофрирован и шестиугольники несколько свернуты один относительно другого (рис. 14*в*). Пропильные группы, присоединенные к атомам серы, располагаются по обе стороны основного остова короны



Расстояния $\text{Pd}-\text{S}$ в молекулах лежат в пределах 2,311—2,338А (среднее значение 2,327А), углы $\text{S}-\text{Pd}-\text{S}$ в четырехчленных циклах — в пределах 81,8—82,2° (ср. 82,0°), углы $\text{Pd}-\text{S}-\text{Pd}$ в тех же циклах — в пределах 83,5—85,1° (ср. 84,1°), расстояния $\text{Pd}-\text{Pd}$ 3,088—3,147А (ср. 3,115А), углы $\text{Pd}-\text{Pd}-\text{Pd}$ 117—123°; расстояния $\text{S}\cdots\text{S}$ 3,40—3,70 А, углы $\text{S}-\text{S}-\text{S}$ 114—124°.

Среднее расстояние между двумя атомами серы в кольцах атомов серы одной и той же молекулы равно 3,10А.

Расстояния $\text{S}-\text{C}$ в связях серы с пропильными группами лежат в интервале 1,82—1,87А; среднее значение 1,845А — на 0,03А больше обычной суммы ковалентных радиусов. Координация атомов серы двумя атомами Pd и атомом C пирамидальная. Среднее значение суммы валентных углов между тремя связями атома S равно 299°.

Кратчайшие контакты между молекулами в кристалле, по-видимому, чисто ван-дер-ваальсовы. Никаких специфических взаимодействий, дополняющих координацию палладия до пирамидальной, в структуре не отмечается.

Гексамерные комплексы аналогичного строения были найдены ранее в кристаллах *бис*-(этилмеркаптида) никеля и *бис*-(2-оксиэтилмеркаптида) никеля.

Стереохимия *бис*-меркаптида палладия напоминает строение некоторых галогенидов платины и палладия, построенных из зигзагообразных цепочек на основе квадратно-плоскостных фрагментов MX_4 . В сущности отличие заключается лишь в направлении перегиба в каждой последующей складке: при чередовании этих направлений возникает бесконечная цепь, при сохранении одного и того же направления — образуется кольцо. Из сравнения же с кластером $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ можно предположить, что причиной перегиба по линии $\text{X}\cdots\text{X}$ является стремление к сближению атомов металла.

2. ВКС с неплоскими пятичленными металлоциклами

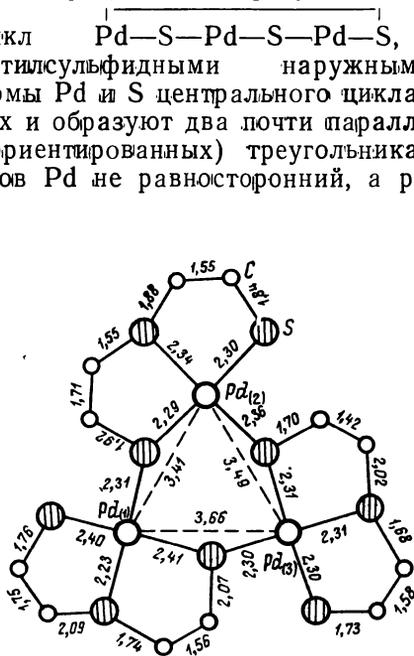
Анализ стереохимии комплексов этой второй группы внутримолекулярных соединений Pd и Pt (табл. 7) удобнее всего

Таблица 7

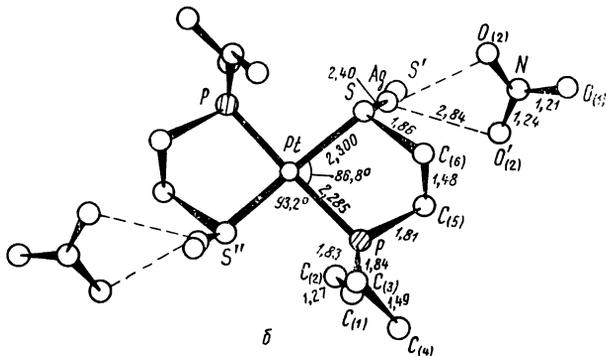
Основные межатомные расстояния в комплексах с неплоскими пятичленными металлоциклами (А)

Соединение	Состав аналитического узла	Расстояние			№ приписка	Литература
		M—S	M—N	M—O; M—P		
$\text{Pd}_3(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3$	PdS_4	2,33— 2,41			15 а	[144]
$\text{Pt}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2)_2 \cdot \text{AgNO}_3$	PtS_2P_2	2,300		2,285	15 б	[145]
$[\text{PdEn}_2]\text{Cl}_2$	PdN_4		2,043 2,030		15 в	[146]
$[\text{PdEn}_2][\text{PdEn}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$	PdN_4		2,071			[57]
$\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_2)_2$	PdN_2O_2		2,026	2,021	15 г	[147]
$\{\text{Pt}[\text{N}(\text{O})\text{CMeCMe}_2\text{NH}_2]_2\text{H}\}\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	PtN_4		2,02; 2,03 1,95 2,03		15 д	[148]
$[\text{Pd}(\text{PhMePCH}_2\text{CH}_2\text{PMePh})_2] \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	PdP_4			2,33		[149]

начать с кристаллов 2,2'-димеркаптодиэтилсульфида палладия, также содержащих тримерные циклически построенные комплексы (состава $\text{Pd}_3(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3$). Лиганды здесь тридентатны, каждый из них образует два пятичленных металлоцикла со «своим» атомом палладия. Одновременно один из боковых атомов серы образует связь со вторым атомом металла. То же повторяется у второго и третьего атомов Pd, и в результате образуется центральный шестичленный цикл $\text{Pd}-\text{S}-\text{Pd}-\text{S}-\text{Pd}-\text{S}$, обрамленный димеркаптодиэтилсульфидными наружными циклами (рис. 15а). Атомы Pd и S центрального цикла находятся на разных уровнях и образуют два почти параллельных (антипараллельно ориентированных) треугольника, причем треугольник атомов Pd не равносторонний, а равнобедренный.



а



б

Каждый атом палладия окружен приблизительно по квадрату четырьмя атомами серы. Расстояния Pd—S лежат в пределах 2,29—2,41А, причем не наблюдается систематического различия между связями Pd—S разных типов. Средняя длина связи атома палладия с монодентатно-присоединенным боковым атомом серы составляет 2,333А, с центральным (в лиганде) атомом серы 2,273А, со вторым боковым атомом серы (имеющим одновременно мостиковую

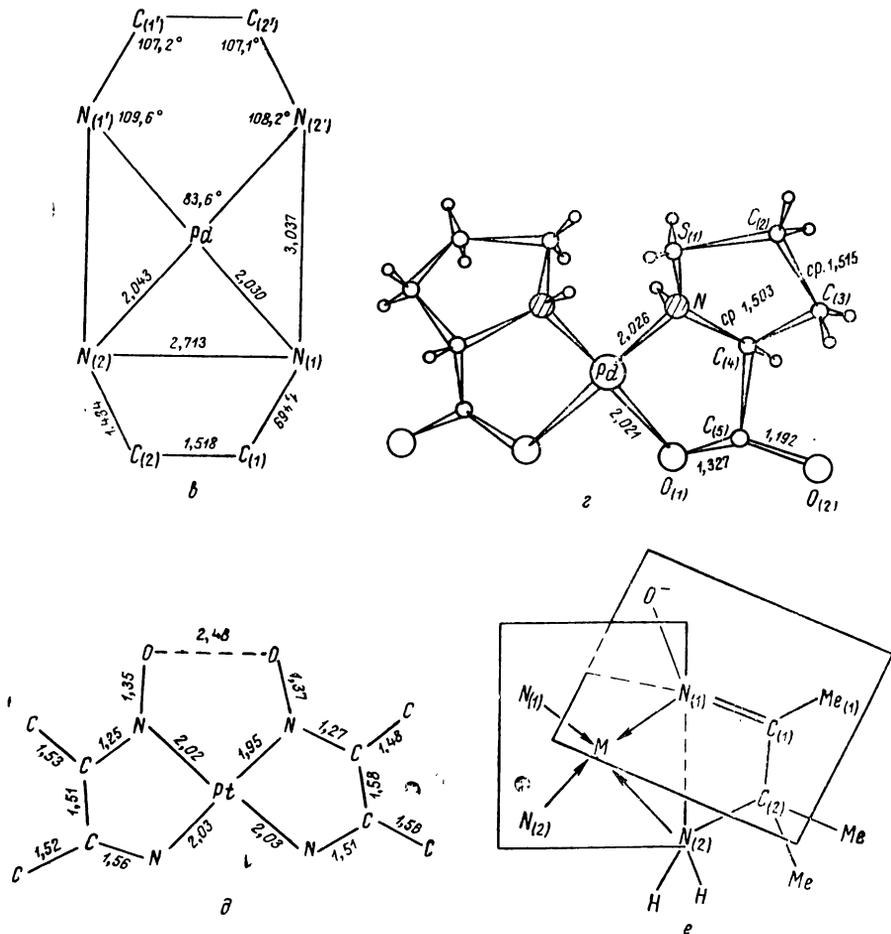


Рис. 15. Межатомные расстояния и строение комплексов с неплоскими пятичленными металлоциклами:

a—Pd₂(SCH₂CH₂SCH₂CH₂S); *б*—Pt(SCH₂CH₂PEt₂)₂·AgNO₃; *в*—[PdEn₂]Cl; *г*—bis-(L-пролинат)Pd; *д*—{Pt[N(O)CMeCMe₂NH₂]₂H}Cl·H₂O; *е*—схема гофрировки металлоцикла в {M[N(O)CMeCMe₂NH₂]₂H}⁺

функцию) — 2,337А, связь того же атома серы с соседним атомом палладия имеет среднюю длину 2,323А.

Расположение атомов Pd и мостиковых атомов S на разных уровнях означает, что плоскости координационных квадратов PdS₄ наклонены к плоскости центрального треугольника S₃ (зонтичная структура).

Комплексы аналогичного состава были синтезированы на основе различных металлов — Ni, Pd, Pt, Pb, Hg [144]. Структурно исследованы только кристаллы Pd- и Ni-димеркаптодиэтилсульфидов. Они не изоструктурны, причем комплексы Ni в отличие от комплексов Pd оказались не тримерными, а димерными с неплоским центральным узлом Ni—S—Ni—S , перегиб которого по линии S...S сокращает расстояние Ni—Ni до 2,73А.

Димеркаптоэтиленовые металлоциклы имеют *гош*-строение, обычное для симметричных металлоциклов с «тетраэдрическими» атомами С, причем соседние (сопряженные) металлоциклы имеют противоположную конформацию (один λ , другой δ), так что связи центрального атома серы лиганда образуют пирамиду.

В кристаллах остальных структурно-изученных ВКС с пятичленными неплоскими металлоциклами комплексы мономерны.

По составу наиболее близким аналогом к только что рассмотренному соединению является, пожалуй, двойная соль *бис*- (меркаптоэтилен-диэтилфосфина) платины с нитратом серебра Pt[SCH₂CH₂PEt₂]₂·AgNO₃.

В кристаллах этого соединения мономерные комплексы Pt(SCH₂CH₂PEt₂)₂ с двумя хелатными группами связаны в бесконечные цепи атомами серебра, акцептирующими электронные пары атомов серы соседних комплексов (рис. 15б). Атомы платины занимают центры инверсий; комплексы, следовательно, имеют *транс*-строение. Металлоциклы — неплоские с *гош*-отклонением групп CH₂ из плоскости координационного квадрата платины; общая конформация — $\delta\lambda$.

Основные межатомные расстояния указаны на рис. 15б. Расстояния Pt—S — 2,30 А — близки к кратчайшим в описанной выше структуре димеркаптодиэтилсульфида; расстояния Pt—P — 2,28 А — короче обычных при *транс*-расположении фосфиновых групп. Неожиданно (и необъяснимо) коротким оказалось расстояние С—С в одном из этильных фрагментов фосфина (1,27 А); авторы структурного исследования [145] приписывают этот результат неточности определения позиции одного из атомов углерода (константа В этого атома равна 19 А²).

Атомы серебра координированы по искаженному тетраэдру двумя атомами серы и двумя атомами кислорода нитрат-

ных групп. Однако, если расстояния $\text{Ag—S—}2,40 \text{ \AA}$ - несколько короче обычных для Ag^I , то связи $\text{Ag—O—}2,84 \text{ \AA}$ значительно длиннее ожидаемых.

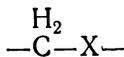
Стереохимическими аналогами димеркаптоэтиленовых или меркаптоэтиленфосфиновых металлоциклов можно считать этилендифосфиновые и этилендиаминовые циклы, хотя в последних оба атома фосфора (или азота) образуют донорные связи; комплексы в целом являются катионными и, строго говоря, не относятся к классу ВКС.

Структурно исследованы кристаллы $[\text{Pd}(\text{PhMePCH}_2\text{CH}_2\text{PMePh})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$, $[\text{PdEn}_2]\text{Cl}_2$ и $[\text{PdEn}_2][\text{PdEn}(\text{S}_2\text{O}_3)]_2$ (последнее соединение уже было рассмотрено в главе II, табл. 2).

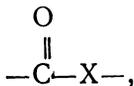
Фосфиновый комплекс центросимметричен; металлоциклы в нем непlosкие и имеют асимметричное *gosh*-строение, т. е. конфигурацию, промежуточную между формой конверта и симметричной *gosh*-формой с симметрией C_2 . Расстояния Pd—P равны $2,33 \text{ \AA}$.

Комплексы $[\text{PdEn}_2]^{2+}$ в обоих этилендиаминовых соединениях практически идентичны. Атомы Pd занимают центры инверсии; лиганды имеют *gosh*-строение. Расстояния N—C и C—S обычные для этилендиаминовых циклов (рис. 4г и 15в), расстояния Pd—N соответствуют обычным для ординарных связей. Дополнительных контактов между атомами металла с другими атомами, отвечающих специфическому межмолекулярному взаимодействию, не наблюдается. В кристаллах имеется лишь развернутая система водородных связей $\text{N—H}\cdots\text{Cl}$ (в первом соединении) и $\text{N—H}\cdots\text{O}$ (во втором).

В рассмотренных выше соединениях все связи в пятичленных металлоциклах носят существенно ординарный характер. То же относится к металлоциклу и в *бис*-(*L*-пролинате) палладия, $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_2)_2$. Однако, если в описанных выше комплексах все атомы углерода, входившие в цикл, имели тетраэдрическое sp^3 -распределение связей, то в пролинате одна из группировок



заменяется на $\{sp^2$ -гибридную



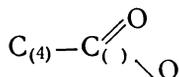
что влечет за собой увеличение внутрициклического угла при атоме углерода и приводит к асимметрии в геометрии металлоцикла.

Неплоскостность металлоцикла при этом, естественно, сохраняется, поскольку требования к валентным углам и равновесным межатомным расстояниям не могут быть обеспе-

чены при размещении всех атомов металлоцикла в одной плоскости. Однако асимметрия состава глицинового металлоцикла приводит и к асимметричности его гофрировки.

Общее строение комплекса исследованного *бис*-(*L*-пролината) палладия показано на рис. 15г. Комплекс имеет *цис*-строение. Глициновый металлоцикл сопряжен по линии N—C с пирролидиновым кольцом. Оба цикла неплоские.

Несимметричную гофрировку металлоцикла удобнее всего описать как двойной перегиб: один по линии N···O, отклоняющий атомы углерода C₍₄₎ и C₍₅₎ из плоскости центрального узла PdN₂O₂, второй, обратного направления, по линии O···C₍₄₎, возвращающий атом C₍₅₎ ближе к плоскости центрального узла. Результирующие отклонения атомов C₍₄₎ и C₍₅₎ равны 0,55 и 0,29А соответственно. Перегиб по линии O···C₍₄₎ относится не только к атому C₍₅₎, но и к связанному с ним карбонильному атому кислорода: вся группировка



в пределах погрешности сохраняет плоскостное строение.

Пирролидиновое кольцо имеет конформацию конверта; атом C₍₁₎ отклоняется из плоскости остальных четырех атомов на 0,56А.

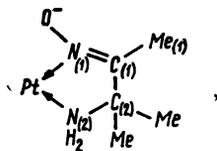
Связи Pd—N и Pd—O имеют обычную длину; расстояния N—C и C—C (средние значения 1,503 и 1,515А соответственно) также близки к обычным для ординарных связей (C—C несколько сокращены). Различия между расстояниями C—O_{коорд} и C—O_{карбон} (0,14А) примерно такое же, как и во многих других структурно исследованных карбоксилатах с монодентатным присоединением карбоксильных групп; как обычно, эта разница меньше, чем формально требуемая для ординарной и двойной связи C—O.

Две половины комплекса связаны осью второго порядка, т. е. конгруентно равны друг другу. Федоровская группа кристалла *B*22₁2; следовательно и все комплексы в нем конгруентно одинаковы.

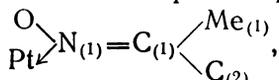
Судя по расстояниям между атомами азота и карбонильными атомами кислорода соседних комплексов (2,85А), между комплексами имеются водородные связи N—H···O. Система таких связей создает в кристалле слои молекул.

Несколько особняком от других внутрикмоплексных соединений с неплоскими пятичленными металлоциклами стоит структура моногидрата *бис*-(2-амино-2-метил-3-бутанон-оксимата) платино-хлорида {Pt{N(O)CMe₂NH₂]₂H}Cl·H₂O. Кристаллы этого соединения изоструктурны исследованным ранее кристаллам аналогичного соединения никеля. Строение комплекса показано на рис. 15д. Атом Pt образует два пяти-

членных металлоцикла $\overline{\text{Pt}-\text{N}_{(1)}-\text{C}-\text{C}-\text{N}_{(2)}}$, в которых $\text{N}_{(1)}$ — оксимный, $\text{N}_{(2)}$ — аминный атомы азота. Комплекс имеет *цис*-строение, и судя по межатомным расстояниям «лишний» (печетный) протон располагается между атомами кислорода двух хелатных колец, создавая на комплексе в целом положительный заряд. Как по формальному распределению кратных связей в предельной формуле



так и по наблюдаемым расстояниям можно заключить, что π -взаимодействие сосредоточено в основном в связи $\text{N}_{(1)}-\text{C}$ (среднее значение 1,26Å). Такое распределение связей требует, в принципе, плоскостного строения фрагмента



но не накладывает ограничения на положение атома $\text{N}_{(2)}$. Требования минимализации угловых напряжений в металлоцикле должны привести к отклонению этого атома из общей плоскости, т. е. к перегибу металлоцикла по линии $\text{Pt} \cdots \text{C}_{(2)}$ (конформация конверта).

При описании структуры никелевого аналога авторы [150] берут за основу плоскость центрального квадрата MN_4 и отмечают, что атомы С, связанные с атомами N, лежат по одну сторону от этой плоскости, а атомы O — по другую. Из схемы, изображенной на рис. 15е, нетрудно убедиться, что это описание в общем передает в иной форме требуемую конформацию конверта металлоцикла и плоскостное (или близкое к плоскостному) строение фрагмента $\text{PtN}_{(1)}\text{OC}_{(1)}\text{C}_{(2)}\text{Me}_{(1)}$.

Межатомные расстояния в металлоциклах комплекса и расстояния $\text{C}-\text{C}_{\text{Me}}$ имеют обычные значения. Связи платины с оксимными атомами азота (sp^2 -гибридными) несколько короче, чем с аминными (sp^3 -гибридными); различие в расстояниях (0,05Å) адекватно найденному в аналогичном комплексе никеля.

Сопоставление комплексов Ni и Pd выявляет еще одну интересную деталь. Увеличение расстояний $\text{M}-\text{N}_{(1)}$ при переходе от Ni к Pt (при почти неизменных углах между связями металла) приводит к возрастанию расстояния $\text{N}_{(1)} \cdots \text{N}_{(2)}$ соседних металлоциклов на $\sim 0,2\text{Å}$. Между тем расстояние

$O \cdots N \cdots O$ увеличивается только на 0,1А. Водородная связь явно оказывает сопротивление удалению атомов кислорода друг от друга; результирующее расстояние является, вероятно, следствием компенсации силы, стягивающей атомы O , и напряжений, возникающих при уменьшении углов $M-N_{(1)}-O$.

Уменьшение этих углов, в свою очередь, вызывает небольшие возмущения в валентных углах между другими атомами металлоциклов; общий эффект заключается в повороте обоих металлоциклов в плоскости центрального квадрата навстречу друг другу (к атому водорода); результатом является увеличение противолежащего угла $N_{(2)}-M-N_{(2)}$ на 6° при переходе от Ni к Pt .

В кристаллах имеется также система межмолекулярных водородных связей с участием анионов хлора и молекул воды.

3. ВКС с плоскими пятичленными металлоциклами

В эту группу попадает довольно большое число исследованных соединений с комплексами, весьма различными как по общему составу, так и по составу аналитических узлов. Структурные данные имеются: по трем соединениям с узлами $M-4N$ (*бис*-глиоксиматы палладия и платины, диметилглиоксимат палладия), по одному — с узлом $M-4S$ (*бис*-этилен 1,2-дитиолен палладия), по двум совершенно различным по природе соединениям с узлами $M-2N, 2S$ (*бис*-8-меркаптохинолилат палладия и *бис*-тионитрозилат палладия), по трем родственным друг другу соединениям с узлами $M-2N, 2O$ (*бис*-8-оксихинолинаты палладия) и по одному соединению с узлом $M-2S, 2As$ (*бис*-диметил-*о*-тиолофениларсин платины). Составы соединений приведены в табл. 8.

Рассмотрим сначала строение комплексов, в органической части которых отсутствуют ароматические циклы.

Глиоксиматы и их производные принадлежат к одному из наиболее детально исследованных классов ВКС. Определены структуры *бис*-глиоксиматов Ni, Pd, Pt , *бис*-диметилглиоксиматов Ni, Pd, Pt и Cu , метилэтилглиоксимата Ni и некоторых других родственных соединений разных металлов (см. [153, 162—168]).

Бис-глиоксиматы Ni, Pd и Pt изоструктурны; то же относится к их диметилглиоксиматам. Все эти соединения в кристаллоструктурном отношении родственны: плоские комплексы расположены бескопечными пачками, «нанизанными» на одну из координатных осей, т. е. размещаются друг над другом так, что образуются бесконечные цепочки $M \cdots M \cdots M$. В кристаллах глиоксиматов цепочки состоят из трансляционно эквивалентных молекул, в кристаллах диметилглиоксиматов молекулы чередуются по своей ориентации в собственных плоскостях

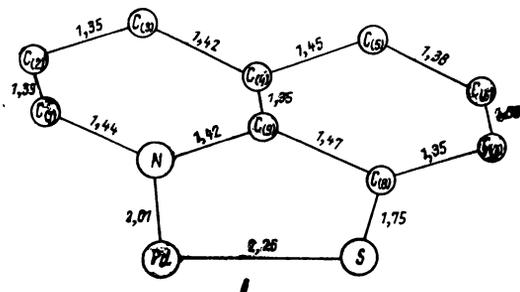
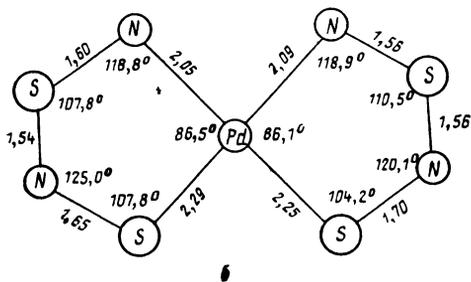
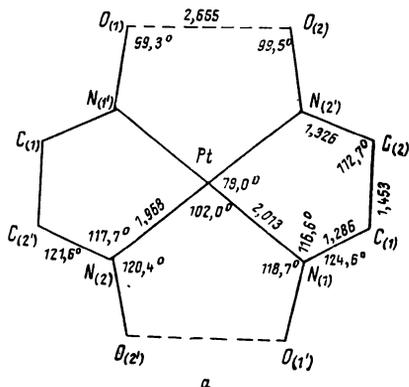
Основные межатомные расстояния в ВКС с плоскими пятичленными металлоциклами (А)

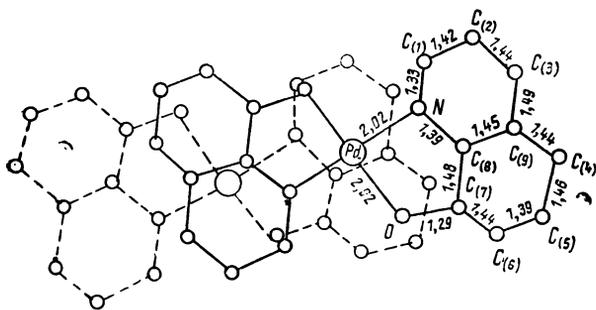
Соединение	Состав аналитического узла	Расстояние			№ рисунка	Литература
		M—N M—AS	M—S	M—O		
$\text{Pd}[\text{N}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_2\text{N}(\text{OH})]_2$	PdN_4					[151]
$\text{Pt}[\text{N}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_2\text{N}(\text{OH})]_2$	PtN_4	1,968 2,013			16a	[152]
$\text{Pd}[\text{N}(\text{O})\text{C}_2\text{Me}_2\text{N}(\text{OH})]_2$	PdN_4	1,99 1,93				[153]
$\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_2\text{S})_2$	PdS_4					[154]
$\text{Pt}(\text{SC}_2\text{H}_2\text{S})_2$	PtS					[154]
$\text{Pd}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2$	PdS_2N_2	2,05 2,09	2,25 2,29		16б	[155]
$\text{Pd}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})_2$	PdS_2N_2	2,01	2,26		16в	[156]
$\text{Pt}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})_2$	PtS_2N_2	2,05	2,27			[157]
$\text{Pd}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$	PdO_2N_2	2,02(2)		2,02(2)	16г	[158]
$\text{Pd}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CN})_4$	PdO_2N_2	2,00			16д	[159]
$\text{Pd}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot \text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$	PdO_2N_2	1,97		1,98		[160]
$\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{AsMe}_2)_2$	PtS_2As_2	2,354(1)	2,308(3)			[161]

(молекулы трансляционно эквивалентны через одну). Наиболее интересное различие между строением цепочек в этих двух группах соединений заключается в следующем: в диметилглиоксиматах расстояния M—M почти не зависят от природы металла (3,245 Å у Ni-, 3,26 Å у Pd- и 3,235 Å у Pt-комплекса), в глиоксиматах — значительно возрастают в ряду Pt→Pd→Ni (3,504; 3,558 и 4,196 Å соответственно). Это возрастание связано с постепенным увеличением угла наклона

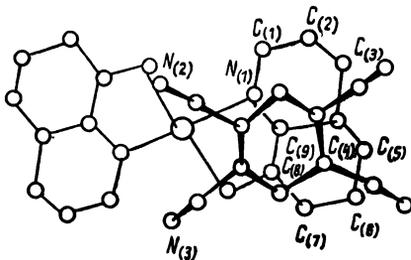
собственных плоскостей молекул к оси М...М...М (отклонением угла от 90°). В результате в глиоксимате никеля атомами, ближайшими к Ni по обе стороны от его плоскости, являются уже не соседние атомы металла, а атомы кислорода (по два на расстояниях 3,40 и 3,45 Å с каждой стороны).

Структурные данные по бис-диметилглиоксиматам Pd и Pt приведены в томе 2 серии «Кристаллохимия» ([169], стр. 8). Детальных данных о межатомных расстояниях в бис-глиоксимате Pd не имеется. Линейные и угловые характеристики комплекса в бис-глиоксимате платины приведены на рис. 16а.





а



б

Рис. 16. Межатомные расстояния и строение комплексов с плоскими пятичленными металлоциклами:
 а—*бис*-глиоксимат Pt; б—*бис*-тионитрозилат Pd; в—*бис*-(8-меркаптохинолилат) Pd; з—*бис*-(оксихинолилат) Pd; д—Pd(C₅H₄NO)₂·C₆H₅(CN)₄

Все соответственные расстояния и валентные углы в комплексах Ni, Pd и Pt очень близки; однотипны и тенденции в отклонениях этих характеристик от средних значений, получаемых, если комплексу приписать симметрию D_{2h} .

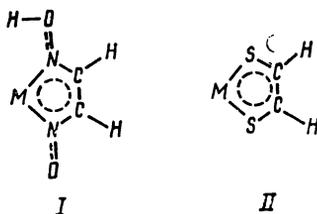
Значения межатомных расстояний в глиоксиматных металлоциклах свидетельствуют о более или менее равномерной делокализации π -взаимодействия по циклу и связям N—O; в наименьшей степени в этом взаимодействии участвует, вероятно, атом металла.

Так же как и в рассмотренном выше *бис*-(2-амино-2-метилбутанон-оксиматном) комплексе плато-хлорида, между атомами кислорода двух хелатирующих лигандов образуются водородные связи. Отличие заключается в том, что такие связи имеются по обе стороны металла, и поэтому «скручивание» циклов навстречу друг другу (в собственной плоскости) происходить не может. По той же причине переход от Ni к Pt вызывает увеличение расстояния O...O не на 0,1Å, а на 0,2Å: от 2,45Å в глиоксимате Ni до 2,66Å в глиоксимате Pt.

Авторы работы [152] считают, что при таком расстоянии $O \cdots O$ в глиоксимате Pt водородные связи должны быть асимметричны. Это, в свою очередь, ставит вопрос об асимметрии распределения межатомных расстояний в $O-N$ и расстояний в металлоциклах. Этот вопрос, к сожалению, остается открытым. С одной стороны, как отмечалось выше, отклонения от средних значений, диктуемых симметрией D_{2h} , во всех трех комплексах по знаку одностипны (центр инверсии, конечно, сохраняется), с другой стороны, они лежат в пределах погрешности и по обычным статистическим критериям не могут быть уверенно классифицированы, как реальные.

Между молекулами соседних «пачек» в кристалле действуют водородные связи $C-H \cdots O$; кратчайшие расстояния $C \cdots O$ равны 3,11 и 3,21 Å.

Сtereoхимическим аналогом глиоксиматного хелата (I) можно считать дитиоглиоксалевый (или этилен-1,2-дитиолатный) (II):



И тот и другой лиганд можно считать производным этилена, получаемым при замещении двух атомов водорода группами (или атомами), активными для хелатизации. Строение комплексов никеля и некоторых других металлов семейства «дитиолатов» подтверждает их стереохимическую аналогию с глиоксиматами: в этих соединениях комплексы имеют плоскостное строение, и π -взаимодействие в той или иной степени рассредоточено по металлоциклу.

Однако в структуре простейших соединений платины и палладия этой группы — самих бис- (этилен-1,2-дитиолатов) — имеется еще одна особенность. Мономерные комплексы объединяются попарно с прочной связью металл—металл с расстояниями Pd—Pd 2,79, а Pt—Pt 2,76 Å. В результате димеризации восемь атомов серы образуют почти правильный куб со средним расстоянием $S \cdots S$ 3,026 Å, очень близким к тем, которые характеризуют расстояния $S \cdots S$ не только в мономерных плоско-квадратных комплексах бис-дитиолатов, но и в мономерных тригонально-призматических комплексах трис-дитиолатов (V, Mo, Re и других металлов).

Большой интерес представляют результаты структурного исследования соединений никеля и палладия с лигандами HNSNS, называемыми далее условно тионитрозилатами. Авторами работ [155] было обнаружено, что $Ni(HN_2S_2)_2$ кристаллизуется в двух модификациях, обозначенных ими как I и II. Они же нашли, что $Pd(HN_2S_2)_2$ изоструктурен модификации II никелевого соединения. Структурно были исследованы: модификация I *бис*-тионитрозилата никеля и *бис*-тионитрозилат палладия. Исследование показало, что в обоих случаях общая геометрия комплексов одна и та же: комплексы мономерны, координация металла квадратная, металлоциклы плоские и комплексы в целом имеют *цис*-строение (рис. 16б). Таким образом, различие между модификациями I и II не является следствием *цис-транс*-изомерии, а носит кристаллоструктурный (упаковочный) характер.

В структуре кристаллов никелевого соединения модификации I имеется два сорта симметрически независимых комплексов. В структуре *бис*-тионитрозилата палладия — только одни. В табл. 9 приведены межатомные расстояния в металлоциклах во всех трех комплексах и их усредненные значения. Из этих данных вытекает, что и в тионитрозилатах, так же как и в глиоксиматах и дитиолатах, π -взаимодействие де локализовано по кольцу.

Этот результат не является тривиально очевидным. Наиболее очевидная предельная схема связей тионитрозилатного металлоцикла (схема А) в общем аналогична валентной схеме металлоцикла в амино-бутанон-оксиматном комплексе (схема Г), который, как отмечалось выше, имеет неплоское строение и характеризуется четко локализованной π -связью. Близка к этой же схеме (с инверсией) и вторая каноническая форма тионитрозилатного цикла (схема Б). И лишь третья

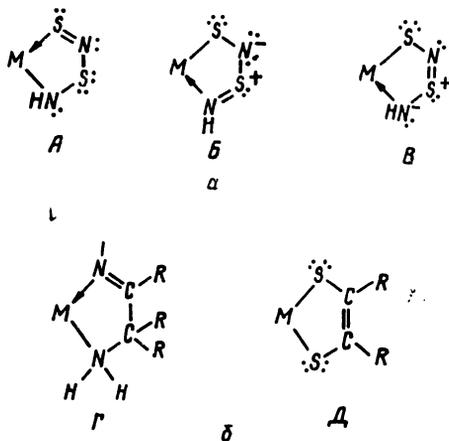


схема *B* является аналогом одной из двух предельных схем дитиолатного металлоцикла (схема *D*).

Структурное исследование обнаруживает, что в действительности связи в металлоцикле тионитрозила делокализованы. По-видимому, размерные и угловые характеристики пятичленного металлоцикла, составленного из атомов NSNS и металла, таковы, что не препятствуют расположению всех пяти атомов в одной плоскости даже при образовании связей по схеме *A* или *B* (в отличие от amino-бутанон-оксиматного цикла), а это служит основой для делокализации π -взаимодействия.

Возвращаясь к табл. 9, можно отметить определенное различие между распределением длины связей в металло-

Таблица 9

Межатомные расстояния в циклах бис-тионитрозилатов никеля и палладия

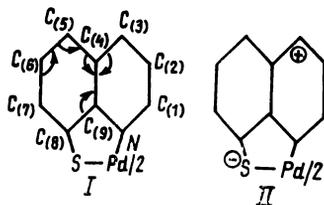
Связь	Ni (1)	Ni (2)	Pd	Среднее значение
M—S ₍₁₎	2,136	2,141	2,269	—
S ₍₁₎ —N ₍₁₎	1,621	1,656	1,675	1,631
N ₍₁₎ —S ₍₂₎	1,620	1,547	1,550	1,572
S ₍₂₎ —N ₍₂₎	1,529	1,654	1,582	1,588
N ₍₂₎ —M	1,907	1,844	2,069	—

цикле одного из независимых комплексов Ni, с одной стороны, и в металлоцикле второго комплекса в том же соединении и в металлоцикле комплекса палладия — с другой. Если считать это различие реальным, оно означает, что модификация I бис-тионитрозилата никеля состоит из двух сортов комплексов, различных по распределению π -взаимодействия: в одном из них усилено участие валентной схемы *B*, в другой — валентной схемы *B*. Во второй модификации, судя по данным, полученным для палладиевого комплекса, вторая из этих схем несколько превалирует над первой.

Ко второй серии ВКС с плоскими пятичленными металлоциклами можно отнести все те соединения, в которых металлоциклы сопрягаются с ароматическими циклами. Структурные данные имеются только по пяти родственным соединениям: двум меркаптохинолинатам и трем оксихинолинатам.

Бис-(8-меркаптохинолинаты) палладия и платины изоструктурны. Более детально исследованию был подвергнут первый из них. Комплексы Pd(C₉H₆NS)₂ мономерны и центросимметричны. Химическое строение комплексов и межатомные расстояния указаны на рис. 166.

Расстояния Pd—N (2,01) и Pd—S (2,26А) согласуются с обычными. Сопоставление межатомных расстояний в лиганде и в молекуле хинолина [170], выявляющее укорочение связи C₍₄₎—C₍₉₎ и удлинение связей C₍₄₎—C₍₃₎, C₍₄₎—C₍₅₎, C₍₅₎—C₍₆₎, C₍₆₎—C₍₇₎, C₍₉₎—C₍₈₎, C₍₉₎—N и N—C₍₁₎, свидетельствует, по мнению авторов исследования, об увеличении электронной плотности на связи C₍₄₎—C₍₉₎ в результате миграции π-электронов с других связей по схеме I и о мезоинном строении комплекса, в соответствии с высказанной ранее гипотезой [171], по схеме II.



Кристаллы бис-(меркаптохинолината) палладия и платины принадлежат к триклинной сингонии с $z=1$. Это означает, что все молекулы в кристалле трансляционно эквивалентны. Они располагаются в виде бесконечных пачек со сдвигом, так что соседние молекулы пачки имеют большую поверхность соприкосновения и при этом их центральные узлы PdN₂S₂ располагаются над (и под) органической частью лигандов соседних комплексов.

Переход от меркаптохинолинатов к оксихинолинатам, судя по имеющимся структурным данным, вызывает существенные стереохимические изменения.

Структурно исследованы при соединения: бис-(8-оксихинолинат) палладия Pd(C₉H₆NO)₂, двойное соединение бис-(8-оксихинолината) палладия с 1,2,4,5-тетрациан-бензолом C₆H₂(CN)₄ и аналогичное соединение с хлоранилом C₆O₂Cl₄.

В хинолиновых системах всех трех соединений распределение укороченных и удлиненных связей выглядит совершенно иначе, чем в меркаптохинолинате палладия. В табл. 10 приведены расстояния C—C и N—C в молекуле хинолина, в меркаптохинолинате и в трех исследованных оксихинолинатах.

Основное отличие заключается в увеличении, а не укорочении связи C₍₄₎—C₍₉₎, сопрягающей два цикла, и сокращении, а не удлинении связи N—C₍₁₎. Если в Pd(C₉H₆N)₂ кратчайшей из связей C—C является связь C₍₄₎—C₍₉₎, (а также C₍₇₎—C₍₈₎ и C₍₂₎—C₍₃₎), а самой длинной C₍₆₎—C₍₇₎, то в Pd(OC₉H₆N)₂, наоборот, первая из них удлинена, а вторая является самой короткой.

Межатомные расстояния С—С и N—С в хинолиновых системах

Связь	Молекула хинолина	<i>бис</i> -(меркаптохинолилат) Pd	<i>бис</i> -(оксихинолилат) Pd	<i>бис</i> -(оксихинолилат) Pd·C ₆ H ₂ (CN) ₄	<i>бис</i> -(оксихинолилат) Pd·C ₆ O ₂ Cl ₄
C ₍₁₎ —C ₍₂₎	—	1,39	1,42	—	—
C ₍₂₎ —C ₍₃₎	—	1,35	1,44	—	1,35
C ₍₃₎ —C ₍₄₎	1,36	1,42	1,49	—	1,46
C ₍₄₎ —C ₍₅₎	1,42	1,45	1,44	—	1,33
C ₍₅₎ —C ₍₆₎	1,36	1,38	1,46	—	1,39
C ₍₆₎ —C ₍₇₎	1,40	1,50	1,39	—	1,45
C ₍₇₎ —C ₍₈₎	—	1,35	1,44	—	1,38
C ₍₈₎ —C ₍₉₎	1,42	1,47	1,48	1,45	—
C ₍₉₎ —C ₍₄₎	1,40	1,35	1,45	—	1,42
C ₍₉₎ —N	1,40	1,42	—	1,32	1,44
N—C ₍₁₎	1,34	1,44	1,33	1,31	1,31

Впрочем, разброс между соответствующими расстояниями в трех исследованных оксихинолиновых соединениях настолько значителен, что ставит под сомнение декларируемую авторами структурных исследований точность, а следовательно и реальность всех различий в распределении длин связей. Это относится, естественно, и к трактовке перераспределения плотности при переходе к меркаптохинолилату палладия.

С другой стороны, индивидуальные различия в дистанционных параметрах связей трех оксихинолилатов могут быть приписаны различию в способе упаковки молекул в кристаллах.

В простом *бис*-(оксихинолилате) палладия, так же как и в *бис*-(меркаптохинолилате), молекулы укладываются пачками со сдвигом (рис. 16з), так что центральный узел PdN₂O₂ одной молекулы располагается против органической части лиганда соседней молекулы. При этом в *бис*-(оксихинолилате) квадратная координация металла формально дополняется до искаженно-октаэдрической взаимодействием с серединами связей C₍₄₎—C₍₉₎. Это обстоятельство, в принципе, может вызывать удлинение связи C₍₄₎—C₍₉₎ вместо укорочения, наблюдаемого в меркаптохинолилате.

В двойных соединениях *бис*-оксихинолилатов с тетрацианобензолом и хлоранилом наблюдается типичное для комплексов с переносом заряда образование колонок с чередующимися молекулами двух сортов. Характер наложения молекул двух сортов (в проекции на плоскость одной из них) в

кристаллах первого из этих двух соединений показан на рис. 16д. Связь $C_{(4)}-C_{(9)}$, сопрягающая циклы хинолина, располагается над центром бензольного кольца; атом палладия — между двумя цианидными группами. Кратчайшие расстояния $Pd \cdots C_{(CN)}$ равны 3,48А. Средние плоскости молекул $Pd(OC_6H_9N)_2$ и $C_6H_2(CN)_4$ образуют угол $4,5^\circ$.

Во втором соединении присутствие атомов хлора несколько меняет ситуацию. Превалирующим оказывается специфическое межмолекулярное взаимодействие $Pd \cdots Cl$ (3,44А). Это взаимодействие увеличивает угол наклона плоскостей молекул друг к другу до $19,5^\circ$, но не уничтожает других коротких контактов между молекулами двух сортов: $C \cdots O$ 3,09 и 3,37А; $C \cdots C$ 3,12; 3,40; 3,44 и 3,52А.

4. ВКС с шестичленными металлоциклами

Исследованные внутрикомплексные соли палладия и платины с шестичленными металлоциклами (см. табл. 11) можно условно разделить на две группы по тому же принципу, что и ВКС с пятичленными циклами.

К первой группе относятся пять структур: три — с центральным узлом $M-4O$ (*бис*-ацетилацетонат палладия, *бис*-дибензоилметанат палладия и *бис*-1-фенил-1,3-бутандионат палладия), одна — с центральным узлом $M-2O,2S$ (*бис*-монотиодибензоилметанат палладия) и одна — с узлом $M-4S$ (*бис*-дитиобинурет палладия).

Ко второй группе относятся пять структур с узлами $M-4N$ (см. табл. 11) и шесть структур с узлами $M-2N, 2O$ (салицилаллиминаты и родственные им соединения).

Во всех исследованных β -дикетонатах и тио- β -дикетонатах двухвалентного палладия органическая часть присоединена к металлу как бидентатный лиганд через атомы $X=O$ или S .

Линейные и угловые параметры молекулы *бис*-ацетилацетоната палладия $Pd(Me_2C_2CHO_2)_2$ приведены на рис. 17а. По данным авторов работы [172], все атомы комплекса в пределах погрешности лежат в общей плоскости. Упаковка комплексов в структуре обеспечивает специфическое межмолекулярное взаимодействие атома Pd с группами CN металлоциклов соседних комплексов ($Pd \cdots C$ 3,37 А), дополняющее квадратную координацию металла до тетрагонально-бипирамидальной (аналогичное взаимодействие в изоструктурном ацетилацетонате меди осуществляется на более коротком расстоянии 3,01 А).

Комплексы исследованного *бис*-монобензоилацетоната палладия (*бис*-1-фенил-1,3-бутандионата палладия) $Pd(PhMe-C_2CHO_2)_2$ имеют *транс*-конфигурацию. Параметры комплекса приведены на рис. 17б. Центральная часть молекулы в

**Основные межатомные расстояния в ВКС с шестичленными
металлоциклами**

Соединения	Состав аналити- ческого узла	Расстояние, А			№ ри- сунка	Литера- тура
		М—О	М—S	М—N		
$\text{Pd}(\text{Me}_2\text{C}_2\text{CHO}_2)_2$	PdO_4	1,96(1) 1,96(1)			17а	[172]
$\text{Pd}(\text{PhMeC}_2\text{CHO}_2)_2$	PdO_4	1,965(15) 1,976(14)			17б	[173]
$\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{C}_2\text{CHO}_2)_2$	PdO_4	1,96 и 1,96			17в	[174]
$\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{C}_2\text{CHSO}_2)_2$	PdO_2S_2		2,26 2,22			[175]
$\text{Pd}[(\text{NH}_2)_2\text{C}_2\text{NS}_2]_2$	PdS_4		2,29 2,30		17г	[176]
$\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CHONe}_t)_2$	PdN_2O_2	1,94		1,86		[177]
$\alpha\text{-Pd}(\text{C}_6\text{H}_3\text{MeCHONPr})_2$	PdN_2O_2	1,987		2,032		[178]
$\beta\text{-Pd}(\text{C}_6\text{H}_3\text{MeCHONPr})_2$	PdN_2O_2	1,988		2,019		[178]
$\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_3\text{EtCHONPr})_2$	PdN_2O_2	1,991		2,031	17д	[179]
$\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CHONBu})_2$	PdN_2O_2	1,982(7)		2,059(9)		[180]
$\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CHONOH})_2$	PdN_2O_2	1,982		1,961		[181]
$\text{Pd}(\text{Mpm})_2^*$	PdN_4			2,026(11) 2,030(10)		[195]
$\text{Pd}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_3)_2$	PdN_4			2,02 2,02	18а	[182]
$\text{PtC}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8$	PtN_4			1,97 1,99	18б	[183]
$[\text{PdC}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_5](\text{ClO}_4)$	PdN_4			2,01 2,02	18в	[184]
$[\text{PtC}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_5](\text{ClO}_4)$	PtN_4			2,00 2,02		[184]

* Мрп—4,4'-дикарбоксиэтил-3,3',5,5'-тетраметилдипиррометилен $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$.

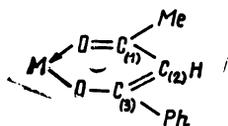
пределах погрешности плоская. Фенильное кольцо повернуто относительно плоскости металлоцикла на 23°. Молекулы в кристалле упаковываются в слои так, что по обе стороны от атома Pd одной молекулы располагаются атомы углерода метильных групп соседних комплексов на расстоянии 3,75А.

Линейные и угловые характеристики молекулы бис-добензоилметаната палладия Pd(Ph₂C₂CHO)₂ приведены на рис. 17в. Центральная часть комплекса и здесь в пределах погрешности плоская, а фенильные кольца повернуты относительно плоскости металлоцикла — одно на 8,5°, другое — на 5,5°. Способ укладки комплексов в кристалле в этом соединении снова иной, чем в ацетилацетонате и монобензоилацетонате. В этом случае атом металла контактирует с средней связью C₍₄₎—C₍₉₎ фенильной группы (расстояния Pd...C₍₄₎, Pd...C₍₉₎ и Pd — середина связи C₍₄₎—C₍₉₎ равны 3,42; 3,35 и 3,30А соответственно).

Различие в характере дополнительных контактов металла в группе родственных по составу соединений и явная зависимость этих контактов от удобства общей упаковки при замене метильных групп на фенильные свидетельствует о малом вкладе специфических межмолекулярных взаимодействий M—C в общую энергию структуры.

Сравнение межатомных расстояний в металлоциклах $\overline{\text{Pd}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{O}}$ в трех описанных β-дикетонатах палладия позволяет проследить за перераспределением электронной плотности при замене метильных групп на фенильные.

Прежде всего различие в расстояниях C—C в металлоцикле бис-ацетилацетоната Pd разумно отнести за счет погрешности эксперимента и принять за истину среднее значение 1,41—1,42А. Из сопоставления расстояний в ацетилацетонате и дибензоилметанате вытекает, что переход от первого ко второму сопровождается укреплением как обеих связей O—C, так и обеих связей C—C металлоцикла. При замене лишь одной из двух метильных групп на фенильную возникает тенденция к локализации π-взаимодействия, в пределе описываемая канонической формулой



с некоторым дополнительным размазыванием π-электронного облака между связями C₍₂₎—C₍₃₎ и C₍₃₎—Pd. Аналогичный

результат был получен при исследовании монобензоилацетоната меди [185].

Замена метильных групп на фенильные практически не влияет на длину связей Pd—O.

В кратком сообщении об исследовании структуры монодибензоилметаната палладия Pd(Ph₂C₂CHSO)₂ упоминается лишь о том, что комплексы имеют *цис*-строение и что расстояния Pd—S равны 2,22 и 2,26 Å при угле S—Pd—S (между циклами), близком к 90°. Аналогичные по составу соединения Pd и Pt изоструктурны.

Если в дитиоацетилацетонате обе метильные группы заменить на группы NH₂, а центральную группу СН на атом N, мы получим изоэлектронную систему аниона дитиобиурета S=C(NH₂)—N=C(NH₂)—S⁻.

Структурное исследование *бис*-дитиобиурета палладия Pd((NH₂)₂C₂NS)₂ показывает, что этот лиганд присоединяется к металлу так же, как и β-дикетонные лиганды, т. е. образует с атомом палладия шестичленный металлоцикл со связями Pd—S (рис. 17а) *.

Однако, в отличие от *бис*-ацетилацетоната молекула *бис*-дитиобиурета палладия существенно неплоская. Во-первых, в ней имеется два резких перегиба (на 38° по линиям S...S, что приводит к ступенчатой форме комплекса с расстоянием между параллельными плоскостями S₍₁₎S₍₂₎N₍₃₎ почти в 2 Å (аналогичный перегиб на 21° наблюдается и в *бис*-дитиобиурете меди). Во-вторых, сами органические лиганды также неплоские. В них можно наметить две дополнительные линии перегиба: по S₍₁₎...N₍₃₎ и по S₍₂₎...N₍₃₎. Угол между общей плоскостью атомов S₍₁₎C₍₁₎N₍₁₎ и N₍₃₎ и плоскостью центрального треугольника S₍₁₎S₍₂₎N₍₃₎ составляет 20,6°, а между последней и плоскостью второго бокового фрагмента S₍₂₎C₍₂₎N₍₂₎N₍₃₎ 5,6°.

Расстояния Pd—S имеют более или менее обычные значения; расстояния S—C соответствуют ординарным связям. Все расстояния C—N существенно короче, чем ожидаемые для ординарных связей, причем внутрициклические связи на 0,04 Å короче боковых. По-видимому, π-электронное взаимодействие сосредоточено в основном в фрагменте H₂N—C—C—N—C—NH₂ с большей плотностью электронов в центральной части этого фрагмента.

Во второй группе ВКС с шестичленными металлоциклами основное место занимают салицилаллиминаты. Салицилал-N-алкил- и салицилал-N-арилиминаты переходных металлов образуют одно из наиболее хорошо изученных в структурном отношении семейств внутримолекулярных соеди-

* На рис. 17а воспроизведено без исправлений изображения молекулы из статьи [176]

нений. Имеются детальные обзоры, в которых рассмотрены характерные общие черты соединений этого класса и их индивидуальные особенности [169, 186]. Поэтому ниже дается лишь краткая информация по структурам исследованных соединений Pd и Pt, относящихся к этому семейству. Исследованные соединения палладия можно объединить общей формулой $\text{Pd}(3\text{-R}'\text{C}_6\text{H}_3\text{CHONR})_2$, где $\text{R}=\text{Et}$, *изо*-Pr, *трет*-Bu, OH; $\text{R}'=\text{H}$, Me, Et. Структурные данные имеются по *бис*-(N-этилсалицилаллиминату) палладия $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CHONEt})_2$, по двум модификациям *бис*-(N-изопропил-3-метилсалицилаллимината) палладия $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_3\text{MeCHONPr})_2$, *бис*-(N-изопропил-3-этилсалицилаллиминату) палладия $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_3\text{EtCHONPr})_2$ (рис. 17*д*), по *бис*-(N-трет-бутилсалицилаллиминату) палладия $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CHONBu})_2$ и *бис*-(салицилалальдоксимату) палладия $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CHONOH})_2$.

В кристаллах всех перечисленных соединений атомы палладия располагаются в центрах инверсии и координированы по квадрату двумя атомами азота и двумя атомами кислорода. Во всех соединениях молекулы в целом неплоские. Межатомные расстояния в металлоциклах исследованных салицилаллиминатов палладия приведены в табл. 12.

Таблица 12

Межатомные расстояния в металлоциклах исследованных N-замещенных салицилаллиминатов палладия

Соединение	Pd—N	N—C ₍₇₎	C ₍₇₎ — C ₍₁₎	C ₍₁₎ — C ₍₂₎	C ₍₂₎ —O	O—Pd
$\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CHONEt})_2$	1,86	1,31	1,49	1,40	1,32	1,94
$\alpha\text{-Pd}(\text{C}_6\text{H}_3\text{MeCHONPr})_2$ тетрагональная	2,032	1,290	1,435	1,423	1,308	1,987
$\beta\text{-Pd}(\text{C}_6\text{H}_3\text{MeCHONPr})_2$ моноклиная	2,019	1,294	1,437	1,391	1,310	1,988
$\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_3\text{EtCHONPr})_2$	2,031	1,286	1,435	1,409	1,310	1,991
$\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CHONBu})_2$	2,059	1,287	1,473	1,408	1,308	1,982
$\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CHONOH})_2$	1,961	1,291	1,433	1,421	1,312	1,982
$\Sigma R_{\text{ковал}}$	2,01	1,47	1,54	1,54	1,43	1,97

Как видно из табл. 12, данные по первому из помещенных в ней соединений резко выпадают из общей картины. Если учесть, что сокращение расстояния Pd—N почти на

0,2А сопровождается не только незначительным увеличением расстояния N—C₍₁₎, но и неправдоподобно большим удлинением связи азота с атомом углерода этильной группы (1,59А, что значительно больше суммы ковалентных радиусов), можно предположить, что этот результат связан с ошибкой в определении координат атома азота. Последний, по-видимому, следует сместить в основном в сторону атома С_{ет}. При этом и валентный угол при атоме азота, равный 133° в первом соединении, приблизится к значениям, характерным для остальных соединений (120—128°).

Межатомные расстояния в металлоциклах остальных пяти соединений очень близки друг к другу. Исключение составляет только расстояние Pd—N в салицилальдоксимате, укороченное примерно на 0,08А. Вероятной причиной является значительное различие в характере радикала, присоединенного к азоту в первых четырех соединениях (алкилы) и в последнем (гидроксильная группа).

В N-алкилзамещенных салицилаллиминатах расстояние Pd—N соответствует обычным представлениям о сумме ординарных ковалентных радиусов Pd и N (1,31 и 0,70А). То же относится к расстояниям Pd—O во всех соединениях (1,31 + 0,66А). Все остальные связи значительно короче ординарных, так что сомнений в делокализации π-электронно-го взаимодействия по всей системе атомов O, N и C двух сопряженных циклов быть не может.

В табл. 13 приведены расстояния C—C в бензольных кольцах лигандов в тех же соединениях. Если снова исключить первое соединение табл. 13, четко выявляются тенденции к удлинению двух связей, ближайших к C₍₁₎—C₍₂₎, сопря-

Таблица 13

Межатомные расстояния C—C (А) в бензольных кольцах N-замещенных салицилаллиминатов палладия

Соединение	C ₍₁₎ — C ₍₂₎	C ₍₂₎ — C ₍₁₎	C ₍₃₎ — C ₍₄₎	C ₍₄₎ — C ₍₅₎	C ₍₅₎ — C ₍₆₎	C ₍₆₎ — C ₍₁₎
Pd(C ₆ H ₄ CHONeEt) ₂	1,40	1,40	1,40	1,42	1,42	1,39
α-Pd(C ₆ H ₃ MeCHONPr) ₂ тетрагональная	1,423	1,411	1,364	1,398	1,356	1,401
β-Pd(C ₆ H ₃ MeCHONPr) ₂ моноклиная	1,391	1,407	1,378	1,350	1,369	1,425
Pd(C ₆ H ₃ EtCHONPr) ₂	1,409	1,431	1,377	1,386	1,353	1,413
Pd(C ₆ H ₄ CHONBu) ₂	1,408	1,421	1,391	1,401	1,390	1,428
Pd(C ₆ H ₄ CHONOH) ₂	1,421	1,426	1,398	1,404	1,356	1,444
Среднее значение	1,410	1,419	1,372	1,388	1,365	1,422

гающей два цикла, значительному укорочению двух последующих и некоторому сокращению противоположной связи $C_{(4)}-C_{(5)}$. Остальные расстояния ($N-C_R$, $C_{(3)}-C_{R'}$, $C-C$ в R и R') соответствуют обычным ординарным связям.

Несмотря на делокализацию π -взаимодействия по всей центральной системе легких атомов, комплексы всех рассмотренных соединений (даже без учета атомов заместителей R и R') существенно неплоские. Главная тенденция заключается в двойном перегибе по линиям $O \cdots N$ металлоциклов, придающем молекулам ступенчатую форму. Наличие этого перегиба может служить еще одним косвенным подтверждением, что связи металла с атомами кислорода и азота не затрагиваются делокализованным π -связывающим электронным облаком.

В большинстве исследованных соединений углы перегиба невелики — лежат в пределах $6-8^\circ$, что приводит к ступеньке в $0,4-0,5 \text{ \AA}$. Минимальным является перегиб в *бис*-салицилалальдоксимате палладия ($\alpha=2^\circ$; $\Delta=0,16 \text{ \AA}$). Однако в *бис*-(*N*-трет-бутил-салицилалиминате) палладия, так же как в *бис*-(дитиобиурете) палладия и *бис*-(*N*-этилсалицилалиминате) никеля перегибы выражены значительно резче. В $Pd(C_6H_4CHONBu)_2$ углы перегиба равны $35,6^\circ$; расстояние между параллельными плоскостями бензольных циклов $1,72 \text{ \AA}$.

В тех соединениях, где перегибы по линии $N \cdots O$ незначительны, отмечен также перекос металлоцикла относительно бензольного кольца. Атом кислорода металлоцикла выходит из плоскости бензольного кольца в ту же сторону, что и атом металла, атомы N и $C_{(7)}$ — в противоположную. Величина смещения из плоскости кольца для трех соединений палладия и аналогичных по составу соединений никеля приведена в табл. 14.

Таблица 14

Смещения атомов M , O , N и $C_{(7)}$ в некоторых замещенных салицилалиминатах палладия и никеля (А)

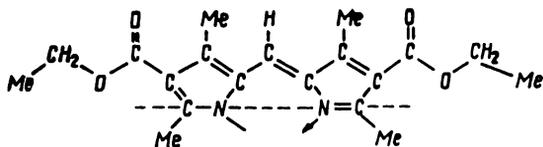
Соединение	M	O	N	$C_{(7)}$
σ -Pd($C_6H_3MeCHONPr$) ₂ тетрагональная	-0,256	-0,052	0,049	0,073
β -Pd($C_6H_3MeCHONPr$) ₂ моноклинная	-0,212	-0,057	0,201	0,145
Ni($C_6H_3MeCHONPr$) ₂	-0,294	-0,039	0,187	0,170
Pd($C_6H_3EtCHONPr$) ₂	-0,210	-0,021	0,024	0,007
Ni($C_6H_3EtCHONPr$) ₂	{-0,310 -0,220}	{-0,066 -0,062}	{0,021 0,055}	{0,061 0,083}

Одной из интересных проблем стереохимии N-замещенных салицилаллиминатов переходных металлов является анализ стерических затруднений, возникающих между атомами заместителя R и атомами металлоциклов. В этом отношении наиболее четкие результаты дало исследование *бис*-(N-изопропил-3-этилсалицилаллимината) палладия, в ходе которого удалось локализовать положение атомов водорода ($R = 0,023$). Расположение и обозначение всех атомов молекулы, включая атомы водорода, показано на рис. 17e. Стерические затруднения проявляются в укороченных расстояниях $N_{(8)} \cdots O'$ (2,19Å) и $N_{(93)} \cdots H_{(7)}$ (2,10Å), что на 0,3—0,4Å меньше суммы соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов. Развороту изопропильной группы вокруг связи N—C₍₈₎, снимающему эти затруднения, препятствует возникновение аналогичных затруднений в касаниях изопропильной группы с этильной, замещающей водород при атоме C₍₃₎.

Из других ВКС Pd и Pt с шестичленными металлоциклами в структурных работах последних лет фигурируют только пять, все с центральными узлами M—4N: *бис*-4,4'-дикарбоксиэтил-3,3',5,5'-тетраметилдипиррометилен палладия Pd(Mpm)₂, *бис*-2,2'-дипиридилминат палладия, A/D-секо-корриноидные комплексы палладия и платины и фталоцианин платины.

Структурные данные по первым четырем из этих соединений могут служить иллюстрацией разного способа решения проблемы стерических затруднений.

В молекуле Pd(Mpm)₂ такие затруднения должны были возникнуть в касаниях метильных групп в орто-положении двух дипирролметиленовых лигандов, если бы атом металла и пиррольные кольца



лежали в общей плоскости. Молекулы, однако, имеют существенно неплоское строение. Перегибы по линиям N...N каждого из лигандов (уничтожающие копланарность трех связей атома N) приводят к ступенчатому строению комплекса в целом. Углы перегиба близки к 45°, высота «ступеньки» достигает 1,05Å. В результате метильные группы двух лигандов, находящиеся в орто-положении к Pd, оказываются по разные стороны от плоскости центрального квадрата PdN₄ на расстояниях, ликвидирующих стерические затруднения.

Расстояния Pd—N, равные в среднем 2,028Å, согласуются

с обычными в ВКС палладия с ненасыщенными металлоциклами.

Структура бис-2,2'-дипиридилмината палладия достаточно подробно описана в одном из предшествующих обзоров ([169], стр. 16). Дипиридилминные металлоциклы в принципе должны иметь плоское строение. Однако при присоединении двух лигандов к одному и тому же атому металла они явно мешают друг другу. Для увеличения расстояний между атомами углерода двух лигандов (атомов C₍₅₎ и C'₍₁₀₎ на рис. 18а) требуется либо изменить взаимную ориентацию

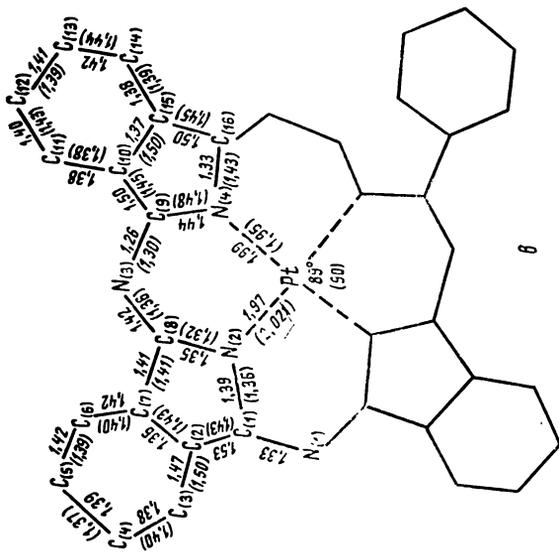
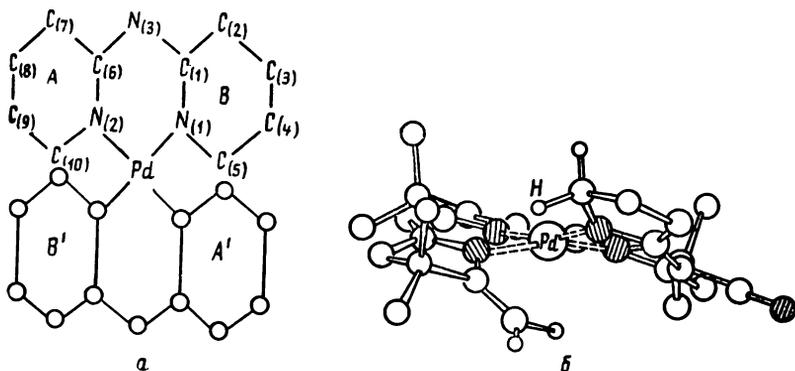


Рис. 18. Строение комплексов ВКС с узлами MN₄ и шестичленными металлоциклами:
 а—бис-(2,2'-дипиридилминат) Pd; б—секо-корриноидный комплекс Pd; в—фталоцианин

двух металлоциклов, т. е. произвести тетраэдрическое искажение квадрата PdN_4 , либо нарушить плоскостное строение самих лигандов. Исследование показало, что в рассматриваемом случае происходит второе. Комплекс в целом сохраняет центросимметричное строение; центральный узел остается плоским. Однако боковые «крылья» лигандов отгибаются в разные стороны. Линия перегиба проходит через атомы $N_{(3)}$, Pd и $N'_{(3)}$, так что каждый из лигандов имеет форму ванны, «смотрящей» в противоположные стороны. Очевидной причиной перегиба является необходимость увеличить расстояния между атомами углерода двух лигандов. Кратчайшее расстояние между ними (атомы $C_{(5)}$ и $C_{(10)}$) составляет 3,10А.

Расстояния $Pd-N$ равны 2,022А, т. е. имеют обычные значения.

Однозарядные комплексные катионы, условно названные *секо-корриноидными*, имеют состав и структуру, описываемую формулой



Лиганд тетрадентатен. Стерические затруднения возникают в касаниях группы CH_2 , присоединенной (двойной связью) к кольцу *A*, и ближайшей группой CH_2 кольца *D*.

Структурно были исследованы перхлоратные соли *A/D-секо-корриноидов* Ni , Pd и Pt . Строение комплексов всех трех металлов оказалось весьма сходным, а Pt и Pd — практически идентичным.

Сопряжение циклов *B* и *C* двух половин лиганда делает лиганд в этом соединении менее податливым, чем в *бис-ди-пиридилминате* палладия. И хотя он в целом теряет плоскостное строение, в основном стерические затруднения ликвидируются благодаря выходу связей MN из общей плоскости, т. е. переходу от квадратно-плоскостного к уплощенно-тетраэдрическому строению центрального узла. Общий вид комплекса палладиевого соединения со стороны цианидной группы показан на рис. 18б.

Секо-корриноидный комплекс Ni претерпевает более выраженную «тетраэдризацию», чем Pd и Pt . Отклонения атомов N от средней плоскости в Ni -комплексе достигают 0,31—0,32А, в Pd — 0,23А, в Pt — 0,21—0,22А. Авторы исследова-

ния связывают это различие не столько с усилением сопротивления к выводу связей из общей плоскости при переходе от Ni к Pd и Pt, сколько с увеличением расстояний M—N: от 1,87—1,90А в комплексе Ni, до 2,00—2,03А в комплексах Pd и Pt, что приводит к уменьшению стерических затруднений между A- и D-циклами.

Отличие фталоцианинов от *секо*-корриноидных комплексов рассмотренного типа заключается в полном замыкании связей органического лиганда по периметру комплекса и в замене неплоских пятичленных углеродных колец на плоские циклы с сопряженными связями. В результате, с одной стороны, усиливается тенденция к размещению всех атомов лиганда в общей плоскости, с другой — исчезают стерические затруднения. Вполне естественно, что комплексы фталоцианинов переходных металлов, как правило, имеют плоскостное строение.

Для фталоцианина платины известно несколько полиморфных модификаций. Судя по структурным данным по α - и β -модификациям, различаются они в основном способом упаковки молекул при сохранении общих геометрических (линейных и угловых) характеристик комплексов. На рис. 18в приведена геометрия комплекса и указаны расстояния, полученные при исследовании обеих модификаций. Средние значения расстояний в двух модификациях: Pt—N 1,98 и 1,98А, C—N 1,35 и 1,37А, C—C в бензольных циклах 1,40 и 1,42А, C—C в изоиндольных кольцах 1,48 и 1,44А.

В обеих модификациях атомы Pt занимают центры инверсии. В обеих модификациях отклонения атомов из общей плоскости незначительны; в среднем они составляют 0,07А.

Основное различие в двух модификациях заключается в разном наклоне плоскости молекул к оси b (моноклинного кристалла): в α -форме нормаль к плоскости образует с этой осью угол 25,3°, в γ -форме — 30,8°. Ни в том, ни в другом случае не наблюдается специфического межмолекулярного взаимодействия типа M...M или M...X. Ближайшие к платине атомы соседней молекулы находятся на расстояниях, превышающих 3,6А. В этом отношении обе формы фталоцианина платины отличаются от β -модификации фталоцианина меди, где координация металла дополняется до бипирамидальной двумя контактами Cu...N длиной 3,28А.

Расстояния M—N во фталоцианине Pt несколько короче, чем в *бис*-дипиридилминате Pd и *секо*-корриноидных комплексах Pd и Pt. Среднее значение расстояний составляет 1,98А. По-видимому, это может означать определенное участие металла в системе делокализованных π -связей органической системы.

Соединения с комплексными катионами [MA₃X]⁺, [MA₄]²⁺ и другими

Структурные данные по соединениям двухвалентных Pd и Pt, содержащим комплексные катионы [MA₃X]⁺, [MA₄]²⁺ и др., сравнительно малочисленны. Многие из них были рассмотрены выше в других разделах в связи с присутствием в составе соединения также и комплексных анионов или в связи с аналогией в строении лигандов. В частности, это относится к группе аминов: [Pt(NH₃)₄][PtX₄], [Pt(NH₂)₄][PtX₄] см. табл. 1), [Pd(NH₃)₃SO₃] (табл. 2), [PdEn₂]Cl₂ и [PdEn₂][PdEn(S₂O₃)₂] (табл. 7).

Из аммиачных соединений, кроме упомянутых, были исследованы [Pt(NH₃)₄]SO₄, [Pt(NH₃)₂(NHMe₂)₂]Cl₂, [Pd(NH₃)₃NO₂]₂[Pd(NH₃)₄](NO₃)₄ и [Pt(NH₃)₄][Re₂O₃(CN)₈]. Кристаллы первого из этих соединений относятся к тетрагональной сингонии. Они построены из колонок комплексов, в каждой из которых чередуются квадратно-плоскостные катионы [Pt(NH₃)₄]²⁺ и тетраэдрические анионы SO₄²⁻. Колонки связаны между собой винтовыми осями четвертого порядка так, что в соседних колонках на примерно одинаковых уровнях по *c* располагаются анионы и катионы, по-видимому, связанные между собой водородными связями N—H...O. Других деталей структуры и межатомных расстояний авторы не приводят. Кристаллы дихлорида *транс-бис*-(диметиламин)-диамминплатины [Pt(NH₃)₂(NHMe₂)₂]Cl₂ принадлежат к триклинной сингонии. Водородные связи Me₂N—H...Cl создают в структуре слои. Расстояния Pt—N в пределах погрешности одинаковы и имеют обычную длину (среднее значение 2,04А). То же относится к связям N—C (1,47А). В кристаллах третьего соединения колонок также не имеется. Собственные плоскости катионов [Pd(NH₃)₄]²⁺ располагаются параллельно (001), катионов [Pd(NH₃)₃NO₂]⁺ параллельно (110) и (110), анионов NO₃⁻ — параллельно (100) и (010). В катионах первого типа, имеющих собственную симметрию 4₂m, расстояния Pd—NH₃ равны 2,044 (8)А, в катионах второго типа (с собственной симметрией *mm*) — 2,034 (4)А и 2,053 (3)А, причем второе значение относится к расстоянию Pd—NH₃ в *транс*-позиции к связи Pd—NO₂; расстояние Pd—N в последней равно 1,984 (8)А. Между ионами действуют водородные связи.

Данные о межатомных расстояниях M—N в других аммиачных, а также этилендиаминовых комплексах двухвалентных Pt и Pd приведены в табл. 15. Как видно, разброс в расстояниях весьма значителен: от 1,95А в *цис*-Pt(NH₃)₂Cl₂

Расстояние M—N в аммиачных и этилендиаминовых соединениях
двухвалентных Pd и Pt (A)

Соединение	Расстояние M—N	№ ри- сунка	Литература
[Pt(NH ₃) ₄][PtJ ₄]	Данных нет		[39]
[Pt(NH ₃) ₄]SO ₄	—		[187]
[Pt(NH ₃) ₄][Re ₂ O ₃ (CN) ₈]	2,051		[188]
[Pt(NH ₃) ₂ (NHMe ₂) ₂]Cl ₂	2,038 (21) 2,042 (27)		[196]
K[Pt(NH ₃)Cl ₃]·H ₂ O	2,060 2,00		[8]
<i>цис</i> -Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂	1,95 (3) 2,05 (4)	3 а	[43]
<i>транс</i> -Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂	2,05 (4)	3 б	[43]
Pd(NH ₃) ₃ SO ₃	2,061 (2) 2,10 (2) 2,15 (2)		[49]
[Pd(NH ₃) ₃ NO ₂] ₂ [Pd(NH ₃) ₄](NO ₃) ₄	2,034 2,044 2,053		[189]
[PdEn ₂][PdEnS ₂ O ₃]	2,07 (1) 2,09 (1)	4 з	[57]
[PdEn ₂]Cl ₂	2,030 2,043	15 в	[146]

до 2,10А в Pd(NH₃)₃SO₃ (если не считать значения 2,15А в *транс*-позиции к группе SO₃). Среднее значение равно ~2,04А для M—NH₃ и 2,06А для M—N_{En}.

Кроме тетраминовых комплексов из соединений, содержащих катионы [PtA₄]²⁺ с монодентатными лигандами, структурно исследован только дихлорид *тетрацис*-карбамида платины {Pt[SC(NH₂)₂]₄}Cl₂ [197]. Хотя общее химическое строение соединения является обычным (комплексные катионы с квадратной координацией атомами серы и анионы хло-

ра), некоторые детали структуры представляют несомненный интерес.

1) Связи S—C карбамидных молекул, образующие со связями Pt—S обычные углы $\sim 110^\circ$, не лежат в плоскости квадрата PtS₄, а отклоняются в разные стороны от этой плоскости так, что комплекс в целом остается примерно centrosимметричным. Отклонение связи S—C от плоскости PtS₄ лежит в пределах 43—64°.

Расстояния Pt—S несколько короче ожидаемых для ординарных связей (среднее значение 2,334А), связи S—C и C—N имеют обычную длину.

2) Анионы хлора располагаются на оси квадрата PtS₄ с двух сторон от Pt на расстояниях 3,594(3) и 3,791(3)А. В этом отношении строение кристаллов аналогично найденному в Pt(Me₂AsC₆H₄AsMe₂)₂Cl₂ (см. табл. 5 и обсуждение на стр. 52—56), и не исключено, что замена Cl на Br и J может привести к упрочнению взаимодействия Pt...Hal, т. е. к еще более ясно выраженному дополнению квадратной координации до бипирамидальной (см. [3], стр. 85).

Из соединений других химических классов, содержащих катионные комплексы, в предыдущие разделы попало несколько фосфиновых соединений. Имеются в виду, в частности, фосфин с димерными комплексами [(PPh₃)₄Pt₂(μ-NH)₂][BPh₄]₄ (табл. 3), а также [Pd(PhMePCN₂CH₂CH₂PMePh)₂]Cl₂·EtOH (табл. 7).

Как уже отмечалось, комплексы Pd и Pt состава M(PR'R₂)₃X₂ (табл. 3) оказались пятикоординационными с полиэдрами в форме искаженной тетрагональной бипирамиды. Пятикоординационное строение комплексов было найдено и в двух соединениях с полидентатными арсинами: в [Pt(QAs)J](BPh₄), где QAs — *трис*-(*о*-дифениларсинфенилен)-арсин As(*о*-C₆H₄AsPh₂)₃ [190], и в [Pd(TPAS)Cl]ClO₄·C₆H₆, где TPAS — *о*-фенилен-*бис*-(*о*-диметиларсинофенилметиларсин) C₆H₄[As(Me)C₆H₄AsMe₂]₂ [191]. В первом из этих двух соединений, содержащем лиганд с тремя металлоциклами, сходящимися на центральном атоме As, комплекс имеет форму тригональной бипирамиды (рис. 19а), во втором, с лигандами, образующими при последовательных металлоцикла, комплекс имеет форму тетрагональной пирамиды (рис. 19б). К сожалению, краткое сообщение по первой из этих структур, опубликованное еще в 1961 году, не содержит детальных данных кроме указания, что атом Pt смещен из экваториальной плоскости в сторону вершины, занятой атомом йода. Межатомные расстояния Pd—L во второй структуре приведены на рис. 19б. Наиболее важной чертой комплекса является характерная для низкоспиновых комплексов металлов с электронной конфигурацией *d*⁸ резкая неравноценность связей M—L_{осн} и M—L_{акс}.

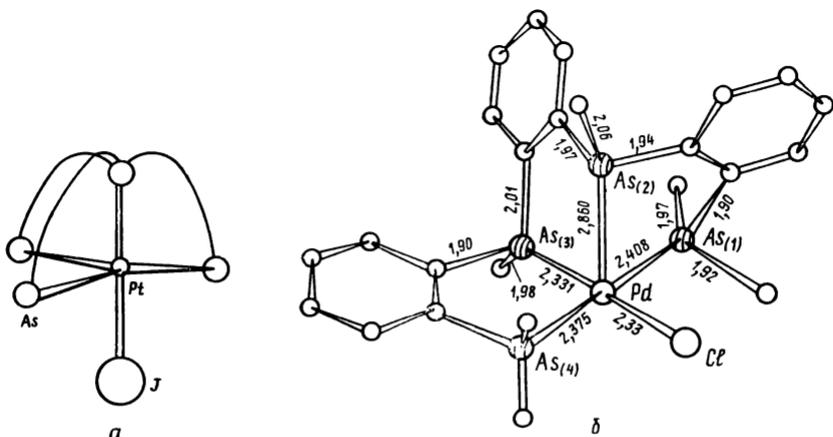


Рис. 19. Структура пятикоординационных комплексных катионов в: а — $[\text{Pt}(\text{QAs})\text{J}](\text{BPh}_4)$, где $\text{QAs} = \text{As}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{AsPh}_2)_2$; б — $[\text{Pd}(\text{TPAS})\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2$, где $\text{TPAS} = \text{Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4\text{As}(\text{Me})\text{C}_6\text{H}_4\text{As}(\text{Me})\text{C}_6\text{H}_4\text{AsMe}_2$

Аксиальная связь $\text{Pd}-\text{As}$ значительно слабее связей $\text{Pd}-\text{As}$, лежащих в основании. Разница настолько существенна, что присутствие пятой аксиальной связи не вызывает обычного смещения атома металла в сторону вершины пирамиды; все пять атомов основания пирамиды лежат в общей плоскости со средним расхождением в $0,06\text{Å}$. Координация металла также не дополняется до псевдооктаэдрической специфическим взаимодействием с атомом О или Н.

Второй интересной чертой рассматриваемого комплекса является неравноценность расстояний $\text{Pd}-\text{As}$ в связях, лежащих в основании пирамиды. Связь $\text{Pd}-\text{As}$ в *транс*-позиции к Cl заметно короче, чем связи по координате $\text{As}-\text{Pd}-\text{Cl}$ ($2,33$ и $2,395\text{Å}$ соответственно). Расстояние $\text{Pd}-\text{Cl}$ имеет обычное значение ($2,33\text{Å}$). Возможно, что именно эта асимметрия в связях $\text{Pd}-\text{As}$, расположенных в основании пирамиды, приводит к смещению аксиального атома As с нормали к плоскости основания на 10° .

ЛИТЕРАТУРА

1. Кукина Г. А. «Ж. структурн. химии», 1962, 3, № 1, 108
2. Кукина Г. А. «Ж. структурн. химии», 1962, 3, № 4, 474
3. Порай-Кошиц М. А., Гилинская Э. А. Итоги науки. Серия химия. Кристаллохимия. 1964, (том 1). М., изд-во ВИНТИ, 1966
4. Dickinson R. G. «J. Amer. Chem. Soc.», 1922, 44, 2404
5. Бокий Г. Б., Вайнштейн Б. К., Бабарэко А. А. «Изв. АН СССР, отд. хим. наук», 1951, 6, 667

6. Бокий Г. Б., Кукина Г. А. «Кристаллография», 1957, 2, № 3, 400
7. Jeannin Y. P., Russell D. R. «Bull. Soc. franc. mineral. et cristallogr.», 1968, 91, № 6, 340
8. Jeannin Y. P., Russell D. R. «Inorgan. Chem.», 1970, 9, № 4, 778
9. Brodersen K., Thiele G., Gaedcke H. «Z. anorgan. und allg. Chem.», 1966, 348, № 3-4, 162
10. Thiele G., Brodersen K., Kruse E., Holle B. «Naturwissenschaften», 1967, 54, № 23, 615
11. Thiele G. «Chem. Ber.», 1968, 101, № 8, 2771
12. Brodersen K., Thiele G., Schnering H. G. «Z. anorgan. und allg. Chem.», 1965, 337, № 3-4, 120
13. Schäfer H., Weis U., Rinke K., Breudel K. «Angew. Chem.», 1967, 79, № 5, 244
14. Wiese U., Schäfer H., Schnering H. G., Brendel C., Rinke K. «Angew. Chem.», 1970, 82, № 3, 135
15. Thiele G., Woditsch P. «Angew. Chem.», 1969, 81, № 17-18, 706
16. Brodersen K., Thiele G., Holl B. «Z. anorgan. und allg. Chem.», 1969, 369, № 3—6, 154
17. Waser J., McClanahan E. D. «J. Chem. Soc.», 1951, 413
18. Waser J., McClanahan E. D. «J. Chem. Soc.», 1952, 199
19. Muller O., Roy R. «Symp. 158th Meet Amer. Chem. Soc., New York N. Y., 1969», Washington D. C., 1971, 28
20. Krogmann K. «Z. Naturforsch.», 1968, 23b, № 7, 1012
21. Krogmann K. «Z. anorgan. und allg. Chem.», 1968, 358, № 3-4, 97
22. Mattes R., Krogmann K. «Z. anorgan. und allg. Chem.», 1964, 332, № 5-6, 247
23. Krogmann K., Mattes R. «Acta crystallogr.», 1963, 16, № 13, Sixth Crystallogr. Congr., Abstr. 4.70
24. Krogmann K., Dodel P., Hansen H. D. «Proc. Int. Conf. Coordinat. Chem.», Vienna, 1964, Sept., № 1B4, p. 157
25. Krogmann K. «Z. anorgan. und allg. Chem.», 1966, 346, № 3-4, 188
26. Ledent J. «Bull. Soc. roy. sci. Liège», 1967, 36, № 5-6, 295
27. Moreau-Jolin M.-L. «Bull. Soc. franc. mineral. et cristallogr.», 1968, 91, № 4, 332
28. Krogmann K., Hausen H. D. «Z. anorgan. und allg. Chem.», 1968, 358, № 1-2, 67
29. Krogmann K., Hausen H. D. «Z. Naturforsch.», 1968, 23b, № 8, 1111
30. Dupont L. «Bull. Soc. roy. sci. Liège», 1967, 36, № 1-2, 40
31. Dupont L. «Acta crystallogr.», 1970, B26, № 7, 964
32. Jérôme-Létrutte S. «Acta crystallogr.», 1971, B27, № 8, 1624
33. Krogmann K., Ringwald G. «Z. Naturforsch.», 1968, 23b, № 8, 1112
34. Fontaine F. «Bull. soc. roy. sci. Liège», 1968, 37, № 9-10, 437
35. Mawby A., Pringle G. E. «Chem. Commun.», 1970, № 6, 385
36. Bell J. D., Waters T. N. «Acta crystallogr.», 1966, 21, № 3, 440

37. Atoji M., Richardson J. W., Rundle R. F. «J. Amer. Chem. Soc.», 1957, 79, № 12, 3017
38. Miller J. R. «J. Chem. Soc.», 1961, Oct., 4452
39. Adams D. M., Morris D. M. «J. Chem. Soc.», 1969, A, № 5, 765
40. Cradwick M. E., Hall D., Phillips R. K. «Acta crystallogr.», 1971, B27, № 2, 480
41. Cramer R. D., Lindsey R. V., Prewitt C. T., Stolberg U. G. «J. Amer. Chem. Soc.», 1965, 87, № 3, 658
42. Порай-Кошиц М. А. «Тр. ин-та кристаллографии АН СССР», 1954, 9, 229
43. Milburn G. H. W., Truter M. R. «J. Chem. Soc.», 1969, A, № 11, 1609
44. Bellamy L. J. «The Infrared Spectra of Complex Molecules». Methuen. Co., Ltd., London, 1958
45. Кули-Заде Т. С. «Рентгеноструктурное исследование некоторых комплексных соединений палладия с органическими лигандами». Дисс. канд. хим. наук. Москва, ИОНХ АН СССР
46. Moras D., Dehand J., Weiss R. «C. r. Acad. sci.», 1968, C267, № 22, 1471
47. Brown D. B., Robin M. B., Burbank R. D. «J. Amer. Chem. Soc.», 1968, 90, № 20, 5621
48. Kinoshita Y. «Bull. Chem. Soc. Jap.», 1967, 40, № 12, 2777
49. Spinnler M. A., Becka L. N. «J. Chem. Soc.», 1967, A, № 7, 1194
50. Power L. F. «Inogr. and Nucl. Chem. Lett.», 1970, 6, № 10, 791
51. Robinson D. J., Kennard C. H. L. «Chem. Communs», 1967, № 23, 1236
52. Robinson D. J., Kennard C. H. L. «J. Chem. Soc.», 1970, A, № 7, 1008
53. Ito T., Marumo F., Saito Y. «Acta crystallogr.», 1971, B27, № 9, 1695
54. Warren R. C., Connell J. F., Stephenson N. C. «Acta crystallogr.», 1970, B26, № 10, 1402
55. Freeman H. C., Golomb M. L. «Chem. Communs», 1970, № 22, 1523
56. Bombieri G., Caglioti L., Cattalini L., Fousellini E., Gasparini F., Graziani R., Vigato P. A. «Chem. Communs», 1971, № 22, 1415
57. Baggio S., Amzel L. M., Becka N. «Acta crystallogr.», 1970, B26, № 11, 1698
58. Порай-Кошиц М. А., Пожидаев А. И., Польшова Т. Н., «Ж. структурн. химии», 1973, 14 (в печати)
59. Messmer G. G., Amma E. L. «Inorgan. Chem.», 1966, 5, № 10, 1775
60. Bailey N. A., Jenkins J. M., Mason R., Shaw B. L. «Chem. Communs», 1965, № 11, 237
61. Bailey N. A., Mason R. «J. Chem. Soc.», 1968, A, № 11, 2594
62. Eisenberg R., Ibers J. «Inorgan. Chem.», 1965, 4, № 6, 773
63. Owston P. G., Partridge J. M., Row J. M. «Acta crystallogr.», 1960, 13, № 3, 246
64. Siekman R. W., Weaver D. L. «Chem. Communs», 1968, № 17, 1021

65. Weaver D. L. «Inorgan. Chem.», 1970, 9, № 10, 2250
66. Fenn R. H., Segrott G. R. «J. Chem. Soc.», 1970, A, № 17, 2781
67. Messmer G. G., Amma E. L., Ibers J. A. «Inorgan. Chem.», 1967, 6, № 4, 725
68. Martin L. L., Jacobson R. A. «Inorgan. Chem.», 1971, 10, № 8, 1795
69. Baddley W. H., Ponattoni C., Bandoli G., Clemete D. A., Belluco U. «J. Amer. Chem. Soc.», 1971, 93, № 21, 5590
70. Jovanovič B., Monojlovic-Muir L., Muir K. W. «J. Organometal. Chem.», 1971, 33, № 3, 75
71. Gee R. J. D., Powell H. M. «J. Chem. Soc.», 1971, A, № 12, 1956
72. Kashiwagi T., Yasuoka N., Kasai N., Kakudo M., Takahashi S., Hagihara N. «Chem. Communs», 1969, № 13, 743
73. Ugo R., Conti F., Cenini S., Mason R., Robertson G. B. «Chem. Communs», 1968, № 23, 1498
74. Bland W. J., Kemmitt R. D. W., Nowell J. W., Russell D. R. «Chem. Communs», 1968, № 17, 1065
75. Cariati F., Mason R., Robertson G. B., Ugo R. «Chem. Communs», 1967, № 8, 408
76. Furlani C., Tarantelli T., Gastaldi L., Porta P. «J. Chem. Soc.», 1971, A, № 23, 3778
77. Evans A., Hacker M. J., Kemmit R. D. W., Russell D. R., Stocks J. «J. Chem. Soc., Chem. Communs», 1972, № 2, 72
78. Beran G., Palenik G. J. «Chem. Communs», 1970, № 20, 1354
79. Clark G. R., Palenik G. J., Meek Devon. «J. Amer. Chem. Soc.», 1970, 92, № 4, 1077
80. Clark G. R., Palenik G. J. «Inorgan. Chem.», 1970, 9, № 12, 2754
81. Payne D. S., Makuolu J. A. A., Speakman J. C. «Chem. Communs», 1965, № 23, 599
82. Powell H. M., Chui K. M. «Chem. Communs», 1971, № 17, 1037
83. Black M., Mais R. H. B., Owston P. G. «Acta crystallogr.», 1969, B25, № 9, 1760
84. Gregory Ursula A., Jarvis J. A. J., Kilbourn B. T., Owston P. G. «J. Chem. Soc.», 1970, A, № 17, 2770
85. Fenn R. H., Segrott G. C. «J. Chem. Soc.», 1970, A, № 19, 3197
86. Dobinson G. C., Mason R., Robertson G. B., Ugo R., Conti F., Morelli D., Genini S., Bonati F. «Chem. Communs», 1967, № 15, 739
87. Kilbourn B. T., Mais R. H. B. «Chem. Communs» 1968, № 23, 1507
88. Skapski A. C., Troughton P. G. H. «Chem. Communs», 1969, № 4, 170
89. Skapski A. C., Troughton P. G. H. «J. Chem. Soc.», 1969, A, № 18, 2772
90. Kone A. R., Guggenberger L. J., Muettertis E. L. «J. Amer. Chem. Soc.», 1970, 92, № 8, 2571
91. McGinnety J. A., Doedens R. J., Ibers J. A. «Inorgan. Chem.», 1967, 6, № 12, 2243
92. McGinnety J. A., Payne N. C., Ibers J. A. «J. Amer. Chem. Soc.», 1969, 91, № 23, 6301
93. Clarke B., Green M., Osborn R. B. L., Stone F. G. A. «J. Chem. Soc.», 1968, A, № 1, 167

94. Core A., Siekman R. W. «J. Amer. Chem. Soc.», 1965, 87, № 14, 3273
95. Brown C. J. «Acta crystallogr.», 1966, 21, № 1, 146
96. Klanberg F., Wegner P. A., Parshall G. W., Muetterties E. L. «Inorgan. Chem.», 1968, 7, № 10, 2072
97. Порай-Кошиц М. А., Нефедов В. И. «Вестн. АН СССР», 1972, № 8, 33
98. Nefedov V. I., Porai-Koshits M. A. «Mater. Res. Bull.», 1972, 7, 1543
99. Albano V. G., Bellon P. L., Scatturin V. «Chem. Commun.», 1966, № 15, 507
100. Albano V. G., Basso Ricci G. M., Bellon P. L. «Inorgan. Chem.», 1969, 8, № 10, 2109
101. Albano V. G., Bellon P. L., Sansoni M. «Chem. Commun.», 1969, № 16, 899
102. Albano V. G., Bellon P. L., Manassero M. «J. Organometall. Chem.», 1972, 35, № 2, 423
103. Vranka R. G., Dahl L. F., Chini P., Chatt J. «J. Amer. Chem. Soc.», 1969, 91, № 6, 1574
104. Harris C. H., Nyholm R. S., Stephenson N. C. «Nature», 1956, 177, 1127
105. Beale J. P., Stephenson N. C. «Acta crystallogr.», 1970, B26, № 11, 1655
106. Stephenson N. C. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1962, 24, 791
107. Stephenson N. C., Jeffrey G. A. «Proc. Chem. Soc.», 1963, June, 173
108. Watkins S. F. «J. Chem. Soc.», 1970, A, № 1, 168
109. Skakke P. E., Rosmussen S. E. «Acta chem. scand.», 1970, 24, № 7, 2634
110. Bennett M. J., Cotton F. A., Weaver D. L. «Nature», 1966, 212, 286
111. Bennett M. J., Cotton F. A., Weaver D. L., Williams R. J., Watson W. H. «Acta crystallogr.», 1967, 23, № 5, 788
112. Longs D. A., Hare C. R., Little R. G. «Chem. Commun.», 1967, № 21, 1080
113. Goggin P. L., Goodfellow R. J., Sales D. L., Stokes J., Woodward P. «Chem. Commun.», 1968, № 1, 31
114. Sales D. L., Stokes J., Woodward P. «J. Chem. Soc.», 1968, A, № 8, 1852
115. Bailey N. A., Walker N. W., Williams Julieta W. «J. Organometall. Chem.», 1972, 37, № 2, C49
116. Burke A., Baech A. L., Enemark J. H. «J. Amer. Chem. Soc.», 1970, 92, № 8, 2555
117. Butler W. M., Enemark J. H. «Inorgan. Chem.», 1971, 10, № 11, 2416
118. Spofford W. A., Amma E. L., Senoff C. V. «Inorgan. Chem.», 1971, 10, № 10, 2309
119. Bennett M. J., Cotton F. A., Weaver D. L. «Acta crystallogr.», 1967, 23, № 4, 581
120. Порай-Кошиц М. А., Атовмян Л. О. Итоги наук. Серия химия. Кристаллохимия. 1966 (том 3). М., изд-во ВИНТИ, 1968
121. Порай-Кошиц М. А., Воротникова В. Н., Сергиенко В. С., Сокол В. И. Итоги науки. Серия химия. Кристаллохимия. 1969 (том 6). М., изд-во ВИНТИ, 1971
122. Порай-Кошиц М. А., Ходашова Т. С., Анцышкина А. С. Итоги науки. Серия химия. Кристаллохимия. 1970 (том 7). М., изд-во ВИНТИ, 1971
123. Шусторович Е. М., Буслаев Ю. А., Кокунов Ю. В. «Ж. структурн. химии», 1972, 13, № 1, 111

124. Шусторович Е. М., Порай-Кошиц М. А., Ходашова Т. С., Бусласв Ю. А. «Ж. структурн. химии», 1973, 14, № 4, 706
125. Шугам Е. А., Левина В. Н. «Кристаллография», 1960, 5, 257
126. Bonamico M., Dessy G., Mariani C., Vaciago A., Zambanelli L. «Acta crystallogr.», 1965, 19, 619
127. Bonamico M., Dessy G., Mungnoli A., Vaciago A., Zambanelli L. «Acta crystallogr.», 1965, 19, 886
128. Bonamico M., Mazzone G., Vaciago A., Zambonelli L. «Acta crystallogr.», 1965, 19, 898
129. Colapietro M., Domenicano A., Vaciago A., Zambonelli L. «Седьмой международный конгресс Союза кристаллографов и симпозиум по росту кристаллов. Тезисы докладов, IX, 16, 147». М., 1966
130. Шугам Е. А., Агре В. Е. «Кристаллография», 1968, 13, 253
131. Жданов Г. С., Звонкова З. В., Рамнев Н. П. «Кристаллография», 1956, 1, 5, 514
132. Peyronel I. G. «Z. Kristallogr.», 1940, 103, 139
133. Peyronel I. G. «Z. Kristallogr.», 1940, 103, 157
134. Pignedolli A., Peyronel I. G. «Atti soc. nature e mat. Modena», 1961, 92, 161
135. Звонкова З. В., Поветьева З. П., Возженников В. М., Глушкова В. П., Яковенко В. И., Хваткина А. Н. «Седьмой международный конгресс Союза кристаллографов и симпозиум по росту кристаллов. Тезисы докладов, IX, 71, 146». М., 1966
136. Аманов А. З., Кукина Г. А., Порай-Кошиц М. А. «Ж. структурн. химии», 1967, 8, № 1, 1967
137. Bonamico M., Dessy G. «Chem. Commun», 1968, № 9, 483
138. John P., Fackler, Jr. «J. Amer. Chem. Soc.», 1972, 94, № 3, 1009
139. Gastaldi L., Porta P. «Gazz. chim. ital.», 1971, 101, № 9, 141
140. Skapski A. C., Smart M. L. «Chem. Commun», 1970, № 11, 658
141. Mawby A., Pringle G. E. «Chem. Commun», 1970, № 9, 560
142. Kunchur N. R. «Acta crystallogr.», 1968, B24, № 12, 1623
143. Coates G. E., Wade K. Ogranometallic compounds. Vol. I. London, 1967, p. 139
144. Barclay G. A., McPartlin E. M., Stephenson N. C. «Inorgan. and Nucl. Chem. Lett.», 1968, 3, № 10, 397
145. Stickler P. «Helv. chim. acta», 1969, 52, № 1, 270
146. Wiesner J. R., Lingafelter E. C. «Inorgan. Chem.», 1966, 5, № 10, 1770
147. Ito T., Marumo F., Saito Y. «Acta crystallogr.», 1971, B27, № 5, 1060
148. Schlemper E. O. «Inorgan. Chem.», 1969, 8, № 12, 2740
149. Groth P. «Acta chem. scand.», 1970, 24, № 8, 2785
150. Schlemper E. O. «Inorgan. Chem.», 1968, 7, № 6, 1130
151. Calleri M., Ferraris G., Viterbo D. «Inorgan. chim. acta», 1967, 1, 297
152. Ferraris G., Viterbo D. «Acta crystallogr.», 1969, B25, № 10, 2066
153. Panattoni C., Frasson E., Zannetti R. «Gazz. chim. ital.», 1959, 89, 2135
154. Browall K. W., Interrante L. V., Kasper J. S. «J. Amer. Chem. Soc.», 1971, 93, № 23, 6289
155. Weiss J., Thewalt U. «Z. anorgan. und allg. Chem.», 1968, 363, № 3-4, 159
156. Озолс Я. К., Озола А. Д., Печ Л. Я., Иевиньш А. Ф. «Изв. АН ЛатвССР, сер. хим.», 1971, № 3, 376

157. Озола А. Д., Печ Л. Я., Озолс Я. К., Иевиньш А. Ф. «Изв. АН ЛатвССР, сер. хим.», 1970, № 3, 373
158. Prout C. K., Wheeler A. G. «J. Chem. Soc.», 1966, A, № 9, 1286
159. Каменар В., Prout C. K., Wright J. D. «J. Chem. Soc.», 1966, A, № 6, 661
160. Каменар В., Prout C. K., Wright J. D. «J. Chem. Soc.», 1965, Sept., 4851
161. Beale J. P., Stephenson N. C. «Acta crystallogr.», 1971, B27, № 1, 73
162. Calleri M., Ferraris G., Viterbo D. «Acta crystallogr.», 1967, 22, № 4, 468
163. Murmann R. Kent, Schlemper E. O. «Acta crystallogr.», 1967, 23, № 4, 667
164. Foust A. S., Soderberg R. H. «J. Amer. Chem. Soc.», 1967, 89, № 21, 5507
165. Frasson E., Panattoni C. «Acta crystallogr.», 1960, 13, № 11, 893
166. Williams D. E., Rundle R. E. «J. Amer. Chem. Soc.», 1959, 81, № 3, 755
167. Frasson E., Zannetti R., Panattoni C. «Acta crystallogr.», 1959, 12, 1027
168. Harding M. M. «J. Chem. Soc.», 1958, № 11, 4136
169. Шугам Е. А., Школьникова Л. М. Итоги науки. Серия химия. Кристаллохимия. 1965. (Том 2). М., изд-во ВИНТИ, 1967
170. Samuel C., John C., Narney M. C. «J. Mol. Spectrosc.», 1970, 34, 56
171. Банковский Ю. А. «Изв. АН ЛатвССР, сер. хим.», 1970, 643
172. Князева А. Н., Шугам Е. А., Школьникова Л. Н. «Ж. структурн. химии», 1970, 11, № 5, 938
173. Hon Ping-Kay, Pfluger C. E., Belford R. «Inorgan. Chem.», 1967, 6, № 4, 730
174. Шугам Е. А., Школьникова Л. М., Князева А. Н. «Ж. структурн. химии», 1968, 9, № 2, 222
175. Шугам Е. А., Школьникова Л. М., Ливингстон С. Е. «Ж. структурн. химии», 1967, 8, № 3, 550
176. Girling R. L., Amma E. L. «Chem. Commun», 1968, № 23, 1487
177. Frasson E., Panattoni C., Sacconi L. «Acta crystallogr.», 1964, 17, 85
178. Jain Prem C., Lingafelter E. C. «Acta crystallogr.», 1967, 23, № 1, 127
179. Braun R. L., Lingafelter E. C. «Acta crystallogr.», 1967, 22, № 6, 787
180. Day V. W., Glick M. D., Hoard J. L. «J. Amer. Chem. Soc.», 1968, 90, № 18, 4803
181. Pfluger C. E., Harlow R. L., Simonsen S. H. «Acta crystallogr.», 1970, B26, № 10, 1631
182. Freeman H. C., Snow M. R. «Acta crystallogr.», 1965, 18, № 5, 843
183. Brown C. J. «J. Chem. Soc.», 1968, A, № 10, 2494
184. Currie M., Dunitz J. D. «Helv. Chim. acta», 1971, 54, № 1, 98
185. Hon P., Pfluger C. E., Belford R. L. «Inorgan. Chem.», 1966, 5, № 4, 516
186. Шугам Е. А., Школьникова Л. М. «Успехи химии», 1959, 28, 898
187. Миронов Ю. И., Бакакин В. В., Земсков С. В., Неронова Н. Н. «Ж. структурн. химии», 1968, 9, № 4, 707
188. Shandles R., Schlemper E. O., Murmann R. K. «Inorgan. Chem.», 1971, 10, № 12, 2785

189. Boer F. P., Carter V. B., Turley J. W. «Inorgan. Chem.», 1971, 10, № 4, 651
 190. Mair, G. R., Powell H. M., Venanzi L. M. «Proc. Chem. Soc.», 1961, 170
 191. Blundell T. L., Powell H. M. «J. Chem. Soc.», 1967, A, № 10, 1650
 192. Гишинская Э. А., Порай-Кошиц М. А. Итоги науки. Серия химия. Кристаллохимия. 1968 (том. 5). М., ВИНТИ, 1970,
 193. Miles M. G., Hursthouse M. B., Robinson A. G. «J. Inorgan. Nucl. Chem.», 1971, 33, № 7, 2015
 194. Whitfield H. J. «J. Chem. Soc.», 1970, A, № 1, 113
 195. March F. C., Couch D. A., Emerson K., Fergusson J. E., Robinson W. T. «J. Chem. Soc.», 1971, A, № 3, 440
 196. Anderson J. S., Carmichael J. W., Cordes A. W. «Inorgan. Chem.», 1970, 9, № 1, 143
 197. Berta D. A., Spofford W. A., Boldrini P., Amma E. L. «Inorgan. Chem.», 1970, 9, № 1, 136
 198. Mason R., Zubieta J., Hsieh A. T. T., Knight J., Mays M. J. «J. Chem. Soc. Chem. Commun.», 1972, № 3, 200
-

СТРУКТУРНАЯ ХИМИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**Часть I****ШЕСТИЧЛЕННЫЕ НАСЫЩЕННЫЕ ЦИКЛЫ
С ОДНИМ ИЛИ НЕСКОЛЬКИМИ ГЕТЕРОАТОМАМИ***Б. П. Бирюков, Б. В. Унковский***Введение**

Среди обширного класса органических и элементоорганических соединений выделяется группа соединений, содержащих в шестичленных насыщенных циклах молекул один или несколько гетероатомов. Эта группа соединений включает в себя такие распространенные в химии и биологии вещества, как углеводы, производные пиперидина, морфолина, разнообразные оксаны и их производные.

К настоящему времени в литературе отсутствуют обзорные работы по структурной химии данной группы гетероциклических соединений. Исключения составляют лишь углеводы и их производные, наиболее полно изученные методом рентгеноструктурного анализа. Накопление большого количества экспериментального материала по кристаллическим структурам других типов насыщенных шестичленных гетероциклических соединений настоятельно требует его обобщения, имеющего целью изучение ряда важных аспектов структурной химии и дальнейшее прогнозирование наиболее важных участков кристаллографических работ.

Настоящий обзор посвящен рассмотрению результатов рентгеноструктурного анализа насыщенных гетероциклических соединений с шестичленными циклами. Он включает в себя элементоорганические соединения, содержащие в цикле в качестве гетероатома лишь атомы неметаллов (N, P, O, S, Se); при этом рассматриваются только моноциклические, а также полициклические соединения, не содержащие сочлененных между собой циклов (исключение составляет случай

спиро-сочленения). В данном обзоре не рассматриваются также металлоорганические (например, кремний- и германийорганические) и комплексные (хелаты переходных металлов) соединения, поскольку они представляют собой совершенно особую группу соединений и могут явиться предметом самостоятельного обзора.

При написании обзора просмотрена соответствующая периодическая литература по 1 октября 1972 года, а также реферативный журнал «Химия». Работы, вышедшие до 1967 года, включены в сводные таблицы каждого раздела.

Основное содержание настоящего обзора составляют работы, вышедшие в 1967 году и в последующие годы.

I. Соединения с одним гетероатомом в цикле

A. Соединения с атомами O и S в качестве гетероатомов (пиранозные сахара, их аналоги и производные)

В последние годы в связи с повышением методических возможностей рентгеноструктурного анализа (широкое применение прямого метода определения структур, повышение точности определения межатомных расстояний и валентных углов на основе дифрактометрических данных) резко возрос интерес исследователей к установлению кристаллических структур обширного класса углеводов и, в частности, структур пиранозных сахаров и их аналогов, содержащих в шестичленном цикле в качестве гетероатома атом кислорода. Об этом свидетельствует тот факт, что за последние 6 лет число работ по кристаллическим структурам пиранозных сахаров составило около 40, тогда как за все предыдущие годы оно равнялось 60 (см. табл. 1).

Столь большой интерес к структурной химии данного класса соединений, по-видимому, диктуется отнюдь не только своеобразной стереохимией их молекул. Хорошо известно (см., например, [1]), что шестичленный цикл молекул соединений этого типа, содержащий пять атомов углерода и один атом кислорода, имеет конформацию кресла, искаженного по сравнению с «идеальной» конформацией кресла у циклогексана. На данном этапе речь идет о выявлении тонких структурно-химических эффектов в строении как шестичленного гетероцикла, так и периферических групп. Особое значение приобрела также и возможность четкой локализации внутри- и межмолекулярных водородных связей.

В связи с этим небезынтересно рассмотреть проявление структурно-химических эффектов в пиранозных сахарах, исследованных за последние годы (опубликованные обобщающие работы за прошлые годы см. [2—4, 60], а также табл. 1).

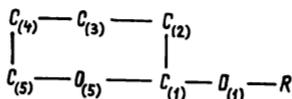
**Пиранозные сахара, их аналоги и производные, кристаллические
структуры которых определены до 1967 года**

Соединение	Литера- тура
Метил-2-хлормеркур-2-дезоксид- α -D-талопиранозид $C_7H_{15}O_5HgCl$	[35]
Дигидрат α -D-глюкуроната калия и рубидия $C_6H_9O_7M \cdot 2H_2O$, где $M=K, Rb$	[36] [64] [65]
Дигидрат комплекса сахарозы с NaX $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot NaX \cdot 2H_2O$, где $X=Cl, Br$ и J	[37] [52]
Сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$	[38] [43] [71]
Моногидрат α -L-рамнозы $C_6H_{12}O_5 \cdot H_2O$	[39] [80]
(<i>n</i> -Бромфенил)гидразон D-глюкозы $C_{12}H_{12}O_5N_2Br$	[40] [55]
6-Сульфо-6-дезоксид- α -D-глюкопиранозил-(1,1')-D-глицерин ру- бидия $C_9H_{17}O_{10}SRb$	[41] [83]
α -D-Глюкоза $C_6H_{12}O_6$	[42] [54] [78] [79]
Метил- β -D-ксилопиранозид $C_6H_{12}O_5$	[44] [46] [47]
β -Целлобиоза $C_{12}H_{22}O_{11}$	[45] [61] [72]
1-O-(<i>n</i> -Бромбензолсульфонил)-4,5,7-три-O-ацетил-2,6-ангидро- 3-дезоксид-D-глюкогептиотол $C_{19}H_{23}O_{10}SBr$	[48] [49]
α -Цитин(поли-N-ацетил-D-глюкозамин) $(C_8H_{13}NO_5)_n$	[56] [50]
Бромгидрат глюкозамина $C_6H_{13}NO_5 \cdot HBr$	[51] [53] [66]
Хлоргидрат глюкозамина $C_6H_{13}NO_5 \cdot HCl$	[51] [66]
Метил-3,4,6-три-O-ацетил-2-(хлормеркуро)-2-дезоксид- β -D-глю- копиранозид $C_{13}H_{18}ClHgO_8$	[57] [58] [67]
β -D-Глюкоза $C_6H_{12}O_6$	[59] [62] [68] [90]
Метил- α -D-глюкопиранозид	[59]
β -L-Арабиноза $C_5H_{10}O_5$	[62] [68] [90]
(<i>n</i> -Бромфенил)гидразон D-арабинозы	[63]
β -Ликсоза $C_5H_{10}O_5$	[69] [70]
N-Ацетил- α -D-глюкозамин $C_8H_{15}O_6N$	[73] [74]
Моногидрат α -D-глюкозы	[75]

Соединение	Литература
Метил-6-бром-6-дезоксид- α -D-галактопиранозид	[76]
	[88]
Гептагидрат β -D-глюкозо-6-фосфата бария	[77]
Метил-1-тио- β -D-ксилопиранозид C ₆ H ₁₂ O ₄ S	[81]
Метил- β -D-мальтопиранозид	[82]
Хлоргидрат казимидина (1- β -D-аминоглюкозид) C ₁₂ H ₂₁ N ₃ O ₅ ·2HCl	[84] [85]
α -Метил-D-галактопиранозид-6-бромгидрин C ₇ H ₁₃ BrO ₅	[86]
α -L-Сорбоза	[87]
β -DL-Арабиноза C ₅ H ₁₀ O ₅	[89]
α -Ксилоза	[91]
Калиевая соль синигрина K[C ₁₀ H ₁₆ O ₉ N ₂ S]·H ₂ O	[247]
Дигидрат йодгидрата эритромицина C ₃₇ H ₆₈ O ₁₃ NJ·2H ₂ O	[248]

1. Соотношения связей С—О в молекулах пиранозных сахаров

Авторы обзорной статьи [3] отмечают, что и в более ранних работах по определению кристаллических структур пиранозных сахаров было замечено укорочение аномерной связи C₍₁₎—O₍₁₎* по сравнению с остальными связями. Прове-

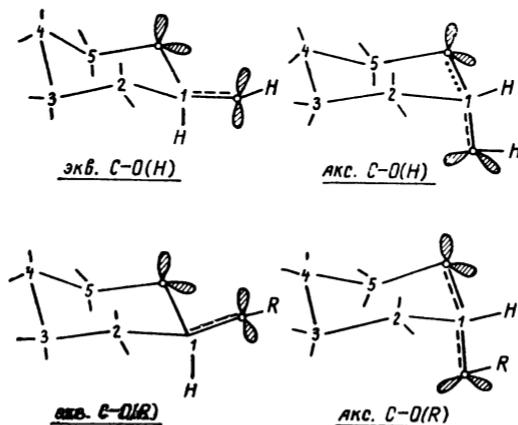


денное ими сопоставление длин связей C₍₅₎—O₍₅₎, O₍₅₎—C₍₁₎ и C₍₁₎—O₍₁₎ во фрагменте C₍₅₎—O₍₅₎—C₍₁₎—O₍₁₎R, где R=H или С, позволило выявить соотношение этих связей между собой, а также с остальными связями С—ОН в молекуле. Для структур, определенных с высокой точностью, установлена неэквивалентность этих связей. При этом в молекулах сахаров для обоих аномеров (аксиального и экваториального)

* Заметим, что обычно в химии углеводов аномерной связью называется экзоциклическая связь C₍₁₎—O₍₁₎. Однако, следуя автору [2], под аномерными связями будем понимать как связь C₍₁₎—O₍₁₎, так и эндоциклическую связь C₍₁₎—O₍₅₎, поскольку обе включают общий полуацетальный атом C₍₁₎.

связи $C_{(1)}-O_{(1)}H$ короче обычного расстояния $C-O$. У экваториальных пиранозидов эффект укорочения связи $C_{(1)}-O_{(1)}R$ такой же, как и у сахаров, тогда как у аксиальных он либо мал, либо совсем не наблюдается. Если рассматривать внутрициклические связи $C-O$, то у экваториальных аномеров сахаров и пиранозидов они практически равны и близки к средним значениям. В то же время у аксиальных аномеров связь $C_{(1)}-O_{(5)}$ короче, а $C_{(5)}-O_{(5)}$ длиннее средних. Авторы работы [3] отмечают, что, по-видимому, имеет место следующая корреляция между укорочением связи $C_{(1)}-O_{(1)}$ и длинами связей $C-O$ в цикле: когда связь $C_{(1)}-O_{(1)}$ коротка, то обе эндоциклические связи длинные; при «нормальной» связи $C_{(1)}-O_{(1)}$ наблюдается различие в длинах связей $C-O$ в цикле.

Автор работы [2], обобщая данные работы [3], отмечает, что в общем наблюдается следующая закономерность: связи $C-O$ (одна или две), включающие общий атом углерода, обладают двосвязным характером, тогда как связи $C-O$, не включающие общий атом C , обычно длиннее нормальной ординарной связи:



Как указывают авторы работ [2, 3], замеченные эффекты нуждаются в экспериментальном подтверждении. В табл. 2 и 3 представлены данные по структурам сахаров и пиранозидов, определенных с высокой точностью. Анализ этих данных полностью подтверждает высказанные ранее обобщающие положения по поводу корреляции длин связей $C-O$ во фрагменте $C_{(5)}-O_{(5)}-C_{(1)}-O_{(1)}H(R)$. По мнению автора работы [2], причиной этого эффекта может быть делокализация неподеленной пары электронов атома O в σ -связанном

Межатомные расстояния С—С и С—О у сахаров.

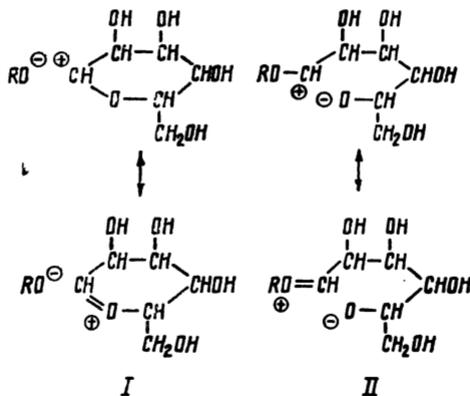
Соединение	Средние длины связей, А		3σ (10 ⁻¹)**, А	Δ (С—О), А***			Литература	№ рисунка
	С—С	С—О*		С(5)—О(5)	О(5)—С(1)	С(1)—О(1)		
<i>Аномеры с экваториальной связью С₍₁₎—О₍₁₎</i>								
β-D-Глюкоза	1,519	1,424	12	+13	+09	-41	[5]	3а
Целлобиоза (кольцо В)	1,518	1,418	12	+19	+17	-37	[5]	
<i>Аномеры с аксиальной связью С₍₁₎—О₍₁₎</i>								
Моногидрат α-лактозы (глюкоза)	1,529	1,432	12	-07	+11	-45	[6]	3б
α-Ксилоза	1,519	1,415	15	+34	+13	-22	[7]	
α-L-Сорбоза	1,516	1,424	18	+20	-04	-07	[8]	
β-DL-Арабиноза	1,527	1,425	12	+22	+09	-29	[9]	
Моногидрат α-L-рамнозы	1,524	1,424	9	+20	-02	-23	[10]	
Комплекс 1:1 α-D-глюкоза—мочевина	1,522	1,418	12	+25	-04	-35	[11]	

* Без участия связей С—О в системе С₍₅₎—О₍₅₎—С₍₁₎—О₍₁₎Н.

** σ—Стандартные отклонения в длинах связей С—О.

*** Изменение длин связей С—О в системе С₍₅₎—О₍₅₎—С₍₁₎—О₍₁₎Н в сравнении со средней для остальных.

фрагменте С—О—С—О или различным вклад резонансных форм «двойная связь — отсутствие связи»:



Межатомные расстояния С—С и С—О у пиранозидов

Соединение	Средние длины связей, А		3σ (10-σ)**	Δ, А***			Заместитель R	Литература	№ рисунка
	С—С	С—О*		Δ, А***					
				С(5)—О(5)	О(5)—С(1)	С(1)—О(1)			

Аномеры с экваториальной связью С(1)—О(1)

Целлобиоза (кольцо А)	1,526	1,420	12	+16	+05	-23	Глюкоза	[5]	3 а
Моногидрат α-лактозы (галактоза)	1,529	1,424	12	+24	+03	-35	Глюкоза	[6]	3 б
Метил-β-целлобиозид (кольцо I)	1,527	1,423	18	+07	+09	-33	Глюкоза CH ₃	[17]	12
(кольцо II)	1,521	1,439	18	-07	-05	-60			
Метил-β-D-мальтопиранозид (β-D-глюкоза)	1,517	1,428	22	+02	-01	-53	CH ₃	[31]	

Аномеры с аксиальной связью С(1)—О(1)

Метил-α-D-глюкопиранозид	1,519	1,424	12	+10	-10	-13	CH ₃	[12]	
Пентагидрат рафинозы (галактоза) (глюкоза)	1,519	1,430	21	+05	-08	-02	Глюкоза Фруктоза	[13]	2 а
	1,520	1,429	21	+03	-11	-28			
Метил-α-D-альтропиранозид	1,518	1,433	18	+07	-17	-28	CH ₃	[14]	1 в
Метил-α-D-маннопиранозид	1,520	1,432	15	+18	-11	-25	CH ₃	[15]	4 а
Метил-α-D-галактопиранозид 1-Кестоза	1,518	1,428	15	+11	-10	-23	CH ₃ Фруктоза	[16]	4 б
	1,524	1,431	15	+10	-21	-14		[18]	5
Дигидрат плантеозы (α-D-галактоза)	1,516	1,424	9	+20	-06	-10	CH ₂ —О— Фруктоза	[19]	2 б
	(α-D-глюкоза)	1,519	1,429	9	+01	-13			
Метил-β-D-мальтопиранозид (α-D-глюкоза)	1,524	1,428	22	+12	-20	-12	Глюкоза	[31]	

* Без участия связей С—О в системе С(5)—О(5)—С(1)—О(1)R

** σ—Стандартные отклонения в длинах связей С—О

*** Изменение длин связей С—О в системе С(5)—О(5)—С(1)—О(1)R в сравнении со средней для остальных

При этом очевидно, что форма I имеет важное значение для аксиальных, а II — для экваториальных аномеров пиранозидов.

В тесной связи с наблюдаемым явлением, по-видимому, находится так называемый аномерный эффект. Этот термин используется (см., например, [3]) для обозначения смещения конформационного равновесия в сторону аксиального конформера пиранозидов по сравнению с экваториальными. Эффект был объяснен с точки зрения большего диполь-дипольного взаимодействия между электронами атома кислорода аномерной связи $C_{(1)}-O_{(1)}$ и неподеленной парой электронов кольцевого атома $O_{(5)}$ в экваториальном конформере по сравнению с аксиальным. Анализ величин валентного угла $O_{(1)}C_{(1)}O_{(5)}$ и невалентного расстояния $O_{(1)}\cdots O_{(5)}$ показал [2], что средний угол во фрагменте $O_{(1)}C_{(1)}O_{(5)}$ ($111,4^\circ$) у аксиальных аномеров примерно на 4° больше, чем у экваториальных (соответственно расстояние $O_{(1)}\cdots O_{(5)}$ 2,336 Å в аксиальном больше на 0,07 Å), что проявляется в большей стабильности аксиальных аномеров. Данные по точно определенным за последние годы структурам (средний угол $O_{(1)}C_{(1)}O_{(5)}$ $111,4^\circ$ у аксиальных аномеров больше $107,3^\circ$ у экваториальных) подтверждают сделанные выше заключения. По-видимому, существенное влияние на вышеуказанные эффекты оказывает участие кольцевого и мостикового атомов O гликозидов в водородных связях.

2. Конформация шестичленного цикла и валентные углы в нем.

Особенности конформации относительно экзоциклической связи $C_{(5)}-C_{(6)}$ с участием группы CH_2OH и длина связи $C_{(5)}-C_{(6)}$

Ранее уже было отмечено, что шестичленное гетероциклическое кольцо в молекулах пиранозных сахаров обладает конформацией кресла, несколько искаженного по сравнению с идеальным циклогексановым. В действительности, можно сконструировать модель идеального пиранозного кольца, принимая [12] в нем средние длины связей $C-C$ и $C-O$ равными соответственно 1,525 и 1,430 Å, средний валентный угол при атоме C $109,5^\circ$ и угол при атоме O $113,3^\circ$. В случае такого цикла торзионные углы вокруг связей в нем варьировали бы в пределах $55,8-61,7^\circ$. Реальная конформация цикла в большинстве случаев, однако, искажена по сравнению с идеальной (см. величины торзионных углов в табл. 4), что обусловлено внутри- и межмолекулярными невалентными взаимодействиями.

**Торзионные углы в пиранозном цикле сахаров и пиранозидов
и конфигурация относительно эндоциклической связи C₍₅₎—C₍₆₎**

Соединение	Торзионные углы в цикле, град.	Длина внециклической связи C ₍₅₎ —C ₍₆₎	Конфигурация вокруг связи C ₍₅₎ —C ₍₆₎	Литература	№ рисунка
<i>Аномеры с экваториальной связью C₍₁₎—O₍₁₎</i>					
β -D-Глюкоза	—*	1,513	<i>гош-транс</i>	[5]	
Целлобиоза (кольцо B) (кольцо A)	} 48,0—65,7	1,519	<i>гош-транс</i>	[5]	3 а
		1,501	<i>гош-транс</i>		
Моногидрат α -лактозы (галактоза)	ср. 56,1	1,514	<i>гош-транс</i>	[6]	3 б
Метил- β -целлобиозид (кольцо I) (кольцо II)	47,7—69,1 45,0—70,1	1,515 1,505	<i>гош-транс</i> <i>гош-транс</i>	[17]	12
Моногидрат мальтозы (глюкоза II)	—	1,52	<i>гош-гош</i>	[23]	13
Метил- β -D-мальтопиранозид (β -D-глюкоза)	—	1,515	<i>гош-гош</i>	[31]	
<i>Аномеры с аксиальной связью C₍₁₎—O₍₁₎</i>					
Метил- α -D-глюкопиранозид	54,2—60,2	1,506	<i>гош-транс</i>	[12]	
Пентагидрат рафинозы (галактоза) (глюкоза)	53,8—62,2 52,7—59,5	1,520 1,520	<i>гош-транс</i> <i>гош-транс</i>	[13]	2 а
Моногидрат α -лактозы (глюкоза)	ср. 56,6	1,514	<i>гош-транс</i>	[6]	3 б
Метил- α -D-альтропиранозид	44,0—62,3	1,495	<i>гош-транс</i>	[14]	1 в
Метил- α -D-маннопиранозид	53,5—59,3	1,518	—	[15]	4 а
Метил- α -D-галактопиранозид	52,1—61,6	1,507	<i>гош-транс</i>	[16]	4 б
α -L-Сорбоза	51,6—58,2	1,515	неупорядочен	[8]	
β -DL-Арабиноза	55,4—60,0	—	—	[9]	
1-Кестоза	49,8—64,5	1,516	атом O ₍₆₎ неупорядочен	[18]	5

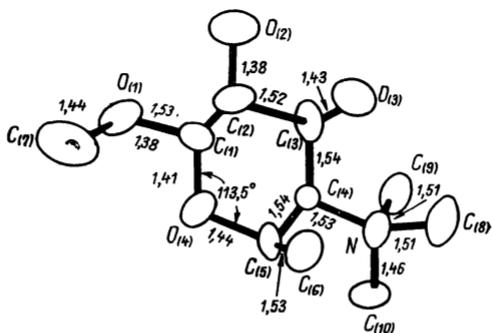
* Прочерк означает отсутствие данных в оригинальной работе

Соединение	Торзионные углы в цикле, град.	Длина внециклической связи C(5)—C(6)	Конфигурация вокруг связи C(5)—C(6)	Литература	№ рисунка
Моногидрат мальтозы (глюкоза I)	—	1,53	<i>гош-транс</i>	[23]	13
Комплекс 1:1 α -D-глюкоза—мочевина	—	1,504	<i>гош-транс</i>	[11]	
Дигидрат плантеозы (α -D-галактоза)	52,3—60,6	1,506	<i>гош-транс</i>	[19]	2 б
(α -D-глюкоза)	52,3—60,8	1,505	<i>гош-транс</i>		
Моногидрат рамнозы	—	1,509	—	[10]	
Метил- β -D-мальтопиранозид (α -D-глюкоза)	—	1,513	<i>гош-транс</i>	[31]	

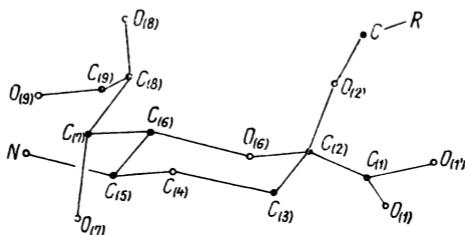
У всех приведенных в табл. 4 соединений шестичленный цикл находится в обычной *C1-транс*-кресловидной конформации, за исключением молекулы йодметилата 4,6-дидезокси-4-(N,N-диметиламин)- α -D-талопиранозид [21] (см. рис. 1а), а также метоксиэтраминовой кислоты [26] (см. рис. 1б), имеющих *транс-1C*-конформацию. При этом в первой из них отличие от найденной в структуре метил-2-хлормеркуро-2-дезокси- α -D-талопиранозид, по-видимому, обусловлено наличием в качестве заместителя экваториально ориентированной объемистой тетраметиламмониевой группы.

Интересно отметить, что во второй молекуле (группа OCH_3 при атоме $\text{C}_{(2)}$ в аксиальном, а остальные в экваториальном положении) также присутствует объемистая группа, которая, по-видимому, ответственна за определение конформации цикла.

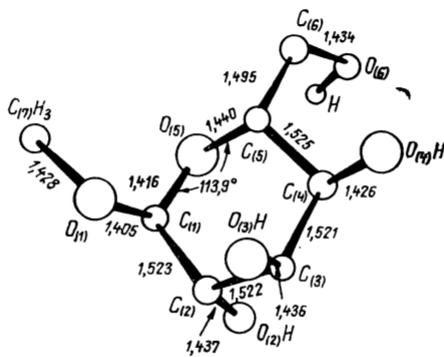
Заметим, что взаимоотношение между конформациями *C1* и *1C* (см. подробнее [1]) привлекает в настоящее время пристальное внимание авторов, занимающихся конформационными расчетами. Так, для молекулы метил- α -D-альтропиранозид (рис. 1в) по результатам одного из расчетов [27] преобладающей является конформация *1C*, тогда как другой автор [28] свидетельствует в пользу конформации *C1*. Последняя реализуется в кристалле [14]. В работе [29] показано, что энергия 1,3-синдиаксиального взаимодействия групп OH и OCH_3 (атомы $\text{O}_{(1)}$ и $\text{O}_{(3)}$) в молекуле метил- α -D-альтропиранозид составляет около 2,5 ккал/моль. Внутримолекулярное невалентное расстояние $\text{O}_{(1)} \cdots \text{O}_{(3)}$ 2,94 Å, однако, превышает величину удвоенного ван-дер-ваальсова радиуса атома O (2,8 Å), что указывает на незначительный вклад такого взаимодействия в кристаллической форме. По-видимому, главную роль в искажении конформации *C1* (торзионные углы 44,0—62,3°) может играть межмолекулярное взаимодей-



a



б



в

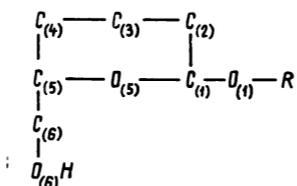
Рис. 1.

а — Йодметилат 4,6-дидезокси-4-(*N,N*-диметиламин)- α -*D*-галактопиранозид. б — Метокси-нейраминавая кислота. в — Метил- α -*D*-альтропиранозид

стве $O_{(2)} \cdots O_{(3'')}$ (2,868 А), но оно частично балансируется взаимодействием $O_{(4)} \cdots O_{(6')}$ (2,702 А). Можно также предположить, что активную роль в стабилизации конформации С1 играет протон у атома $O_{(6)}$, который, взаимодействуя с атомами $O_{(1'')}$ и $O_{(3'')}$ (расстояния $O_{(6)} \cdots O_{(1'')}$ - 2,788, $O_{(6)} \cdots O_{(3'')}$ 2,950 А) с образованием вилочных водородных связей, уменьшает отталкивание атомов $O_{(1'')} \cdots O_{(3'')}$. Этому благоприятствует и копланарность *цис*-связей $C_{(1)}-O_{(1)}$ и $C_{(3)}-O_{(3)}$.

Переходя к конформациям, включающим периферические группы пиранозных сахаров, следует остановиться, в первую очередь, на конфигурации фрагментов $O_{(5)}-C_{(5)}-C_{(6)}-O_{(6)}$ и $C_{(4)}-C_{(5)}-C_{(6)}-O_{(6)}$, заключающих в себе экзоциклические связи с участием атома $C_{(5)}$ цикла.

В обзорной статье [2] было отмечено, что найденные в структурах пиранозных сахаров конфигурации относительно экзоциклической связи $C_{(5)}-C_{(6)}$ делятся на две группы: связь $C_{(6)}-O_{(6)}$ находится или в *гош*-положении в связи $C_{(5)}-O_{(5)}$ и *транс*-положении к связи $C_{(4)}-C_{(5)}$ (*гош-транс*-конфигурация), или в *гош*-положении к обеим связям $C_{(5)}-O_{(5)}$ и $C_{(4)}-C_{(5)}$ (*гош-гош*-конфигурация):



При этом *транс-гош*-конфигурация (связь $C_{(6)}-O_{(6)}$ в *транс* к $C_{(4)}-O_{(5)}$ и *гош* к $C_{(4)}-C_{(5)}$) не была обнаружена в кристаллических структурах, что обусловлено более высокой энергией такого конформера по сравнению с двумя остальными, возможно, из-за наличия невалентного взаимодействия $O_{(6)}H \cdots O_{(4)}H$. Анализ реализации *гош-транс*- и *гош-гош*-конфигураций показывает, что первая преобладает над второй. В работе [6] для 23 известных структур сахаров рассчитаны торсионные углы во фрагментах $O_{(5)}-C_{(5)}-C_{(6)}-O_{(6)}$ и $C_{(4)}-C_{(5)}-C_{(6)}-O_{(6)}$ и показано, что в 14 структурах реализуется *гош-транс*-конфигурация [(углы $O_{(5)}-C_{(5)}-C_{(6)}-O_{(6)}$ 49—73° (ср. 62°), $C_{(4)}-C_{(5)}-C_{(6)}-O_{(6)}$ -165÷-175° (ср. -173,8°)], а в 9 структурах найдена *гош-гош*-конфигурация [-60÷-68° (ср. -62,2°), 54—60° (ср. 56,6°)]. Интересно отметить, что разброс в *гош*-углах у *гош-транс*-конформера больше, чем в случае *гош-гош*-конформера. Рассмотрение

табл. 4 показывает также предпочтительность *гош*—*транс*-конфигурации. При этом в ряду дисахаридов у невосстанавливающих сахаров реализуется *гош*—*транс*-конфигурация, тогда как у восстанавливающих *гош*—*транс*- или *гош*—*гош*-конфигурация.

С группой CH_2OH при атоме $\text{C}_{(5)}$ цикла связан еще один эффект, заключающийся в заметном укорочении экзоциклической связи $\text{C}_{(5)}\text{—C}_{(6)}$ по сравнению со связями C—C в цикле. Рассмотрение длин связей $\text{C}_{(5)}\text{—C}_{(6)}$ (табл. 4) показывает, что в точно определенных структурах они варьируют в пределах 1,495—1,520 А и существенно короче средних длин связей C—C в цикле 1,516—1,529 А (табл. 2 и 3). Этот эффект, по мнению авторов работы [6], обусловлен либо различием в тепловом движении центральных и периферических атомов, либо тем, что связь $\text{C}_{(5)}\text{—C}_{(6)}$ содержит первичный и вторичный атом С, тогда как связи C—C в цикле образованы вторичными атомами С.

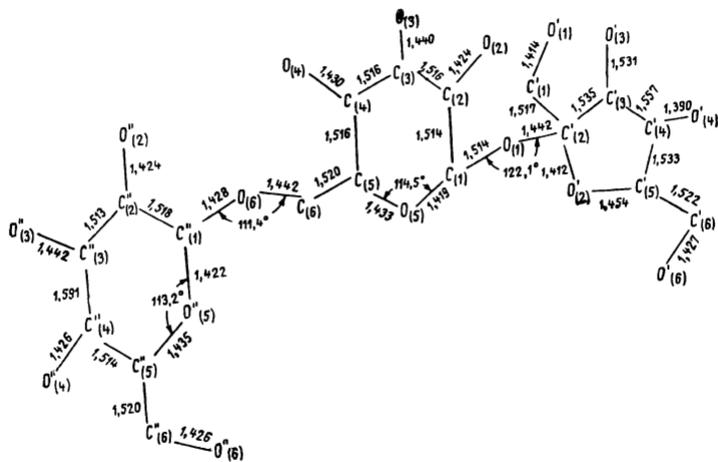
3. Величины валентных углов в цикле и угла при гликозидном атоме О.

Участие кольцевого и гликозидного атомов О в водородных связях

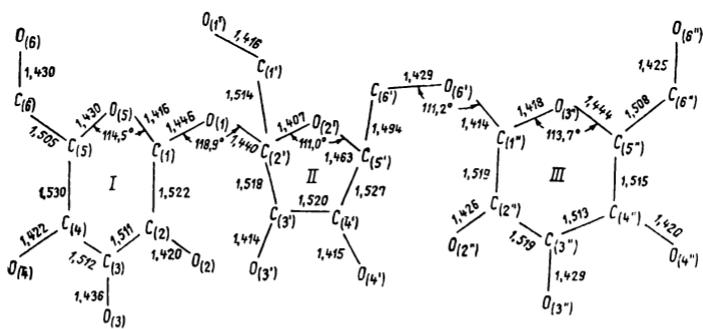
Автором обзорной работы [2] было показано, что валентный угол COC при атоме О цикла примерно на 4° больше идеального тетраэдрического. При сопоставлении величин углов COC при мостиковом гликозидном атоме О, образованных атомами С двух сахарных фрагментов, с величиной аналогичного угла у метилгликозидов оказалось, что первый (ср. $116,4^\circ$) примерно на 3° больше второго ($113,3^\circ$); при этом последний очень близок к величине экзоциклического угла COC . В табл. 5 представлены новые данные по величинам валентных углов; они подтверждают сделанные ранее выводы. Валентные углы CCC в цикле колеблются в пределах $108,6\text{—}110,9^\circ$ и близки к идеальному тетраэдрическому, углы COC в цикле составляют $111,1\text{—}115,8^\circ$, то есть несколько увеличены по сравнению с углами CCC . Углы при мостиковом атоме О, образованные с участием атомов С двух сахарных фрагментов, варьируют в пределах $115,8\text{—}122,1^\circ$ и существенно больше углов $\text{COC}(\text{H}_3)$ $113,0\text{—}114,3^\circ$ у метилгликозидов.

Помимо этого можно выделить еще одну группу углов COC при мостиковом атоме О, также соединяющем два сахарных фрагмента. Их отличие состоит в том, что они образованы кольцевым атомом С одного сахарного фрагмента и метиленовым атомом С, являющимся заместителем при атоме С другого фрагмента. Такой фрагмент со связью —O—C—

между двумя циклами находится в молекулах таких трисахаридов, как пентагидрат рафинозы [13] (рис. 2а) и дигидрат плантеозы [19] (рис. 2б). Валентный угол при таком ато-



а



б

Рис. 2.

а — Пентагидрат рафинозы. б — Дигидрат плантеозы

ме $O_{(6)}$ в молекуле рафинозы и $O_{(6')}$ в молекуле плантеозы составляет соответственно $111,4$ и $111,2^\circ$, и таким образом эти углы COC являются наименьшими из всех найденных в структурах пиранозных сахаров.

В тесной связи с величинами углов COC , по-видимому, находится степень участия атомов O в водородных связях,

образующихся в структурах пиранозных сахаров. Как отмечено в работе [2], атом О цикла в полуацетальной форме всех известных пиранозидов принимает участие в образовании водородной связи. Что касается пространственной направленности этой связи, то как в экваториальных, так и аксиальных аномерах, неподеленная пара атома О цикла при образовании водородных связей акцептирует только атом Н экваториальной гидроксильной группы. Исключением из этого правила являются хлоргидрат и бромгидрат α -D-глюкозамина [30, 31, 66], у которых кольцевой атом О образует водородную связь с аксиальным гидроксилом.

Было также отмечено, что атом О цикла молекул метилгликозидов не участвует в образовании водородной связи и что это обстоятельство связано с относительно небольшой величиной угла при мостиковом атоме О в сравнении с большим углом СОС при гликозидном атоме О с участием двух сахарных фрагментов. Действительно, можно предположить, что метоксигруппа препятствует включению в водородную связь экваториально расположенной неподеленной пары электронов атома О кольца. Заметим, что такое объяснение возможно лишь для экваториальных аномеров, тогда как в случае аксиальных оно неприменимо.

Для дисахарных фрагментов возможны случаи как включения, так и невключения атомов О цикла в водородные связи.

И, наконец, как отмечено в работе [2], ни у одного из известных гликозидов мостиковый атом О не участвует в образовании водородной связи.

Данные по кристаллическим структурам пиранозных сахаров, определенным в последние годы (табл. 5), позволяют существенно уточнить сведения об участии атомов О в молекулах сахаров в водородных связях. Действительно, в полуацетальной форме молекул моносахаридов (β -D-глюкоза [5], α -ксилоза [7], α -L-сорбоза [8], β -DL-арабиноза [9], моногидрат α -L-рамнозы [10], комплекс 1 : 1 α -D-глюкоза—мочевина [11]), а также во фрагментах полисахаридов (кольцо В целлобиозы [5], глюкозный фрагмент моногидрата α -лактозы [6]) атом О цикла участвует в образовании водородных связей. При этом в случае сахаров образуется межмолекулярная водородная связь, в целлобиозе (рис. 3а) и моногидрате α -лактозы (рис. 3б) кольцевой атом О полуацетального фрагмента образует внутримолекулярную водородную связь.

Если рассмотреть группу метилгликозидов, то в ряду аномеров с экваториальной связью $C_{(1)}-O_{(1)}$ {йодметилат 4,6-дидезокси-4-(N,N-диметиламин) - α -D- талопиранозид [21] (рис. 1а), кольцо II метил- β -целлобиозид [17] (рис. 12), β -D-глюкозный фрагмент метил- β -D-мальтопиранозид [31]}.

Таблица 5

Валентные углы в кольце пиранозных сахаров и участие кольцевого и гликозидного атомов O в водородных связях

Соединение	Валентные углы в цикле, град		Участие кольцевого атома O в водородных связях	Валентный угол СОС при гликозидном атоме O, град	Участие гликозидного атома O в водородных связях	Литература	№ рисунка
	средний ССС	СОС					
<i>Аномеры с экваториальной связью C₍₁₎—O₍₁₎</i>							
β -D-Глюкоза	109,7	112,7	В межмолекулярной	—*	—	[5]	
Целлобиоза (кольцо B)	110,5	113,5	Во внутримолекулярной	—	—	[5]	3 а
(кольцо A)	109,8	112,4	В межмолекулярной	116,1	Не участвует		
Моногидрат α -лактозы (галактоза)	110,0	114,1	»	117,1	»	[6]	3 б
Метил- β -целлобиозид (кольцо I)	109,8	111,1	Во внутримолекулярной	115,8	»	[17]	12
(кольцо II)	110,3	111,3	Не участвует	113,1	»		
Моногидрат мальтозы (глюкоза I)	109,2	112,7	»	117,2	»	[23]	13
Метил- β -D-мальтопиранозид (β -D-глюкоза)	109,4	115,5	»	113,2	»	31	
<i>Аномеры с аксиальной связью C₍₁₎—O₍₁₎</i>							
Метил- α -D-глюкопиранозид	110,0	114,0	Не участвует	113,0	Не участвует	[12]	
Пентагидрат рафинозы (галактоза)	109,6	113,2	»	111,4	»	[13]	2 а

Соединение	Валентные углы в цикле, град		Участие кольцевого атома О в водородных связях	Валентный угол СОС при гликозидном атоме О, град	Участие гликозидного атома О в водородных связях	Литература	№ рисунка
	средний СОС	СОС					
(глюкоза)	110,2	114,5	В межмолекулярной	122,1	Не участвует		
Моногидрат α -лактозы (глюкоза)	109,0	112,2	Во внутримолекулярной	—	—	[6]	3 б
Метил- α -D-альтропиранозид	109,9	113,9	В межмолекулярной	113,2	В межмолекулярной	[14]	1 в
Метил- α -D-маннопиранозид	110,0	114,3	»	113,4	»	[15]	4 а
Метил- α -D-галактопиранозид	110,8	113,0	»	113,5	Не участвует	[16]	4 б
α -Ксилоза	110,4	111,2	»	—	—	[7]	
α -L-Сорбоза	110,9	114,2	»	—	—	[8]	
β -DL-Арабиноза	109,8	113,4	»	—	—	[9]	
l-Кестоза	110,0	113,2	Не участвует	119,4	В межмолекулярной	[18]	
Моногидрат α -L-рамнозы	109,4	115,0	В межмолекулярной	—	—	[10]	
Моногидрат мальтозы (глюкоза I)	108,8	115,8	Не участвует	117,2	Не участвует	[23]	13
Комплекс 1 : 1 α -D-глюкоза—мочевина	109,9	113,9	В межмолекулярной	—	—	[11]	
Дигидрат плантеозы (α -D-галактоза)	110,1	113,7	Не участвует	111,2	Не участвует	[19]	2 б
(α -D-глюкоза)	110,2	114,5	»	118,9	»		
Метил- β -D-мальтопиранозид (α -D-глюкоза)	109,4	114,7	»	117,6	»	[31]	

* Прочерк означает отсутствие в молекуле гликозидного атома О

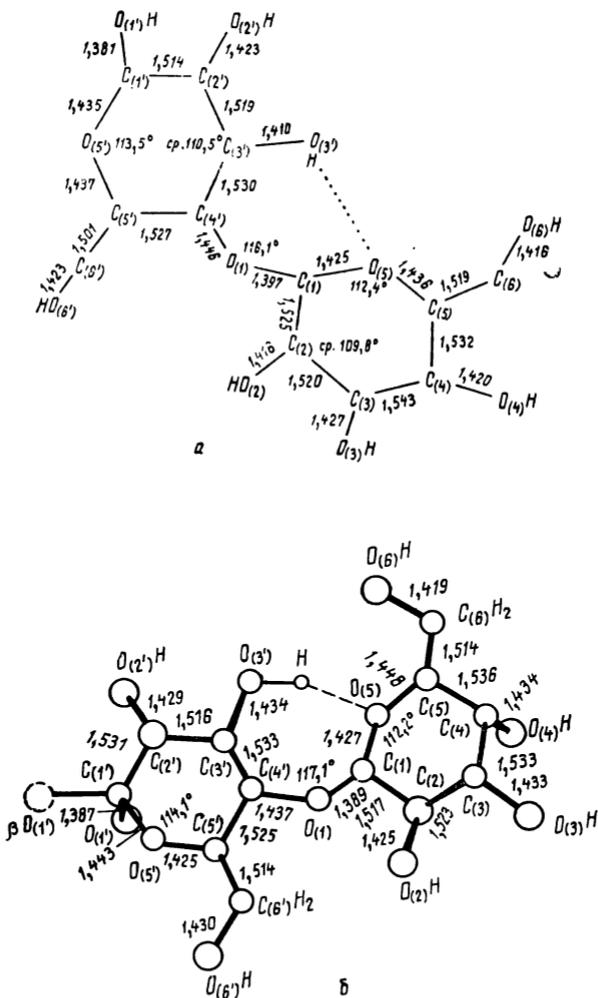


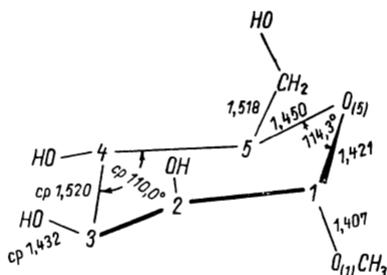
Рис. 3.
а — Целлобиоза. б — Моногидрат α -лактозы

L

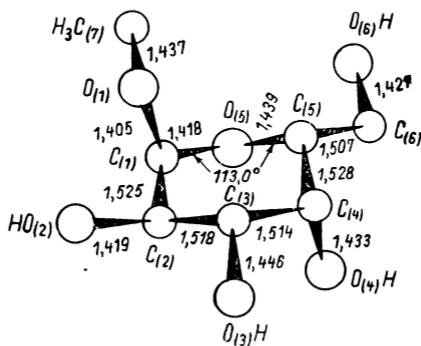
атом О цикла в образовании водородной связи не участвует. Однако, в противоположность высказанному в [2] предположению о том, что атомы О цикла метилгликозидов не участвуют в образовании водородных связей, в молекулах аксиальных аномеров метилгликозидов — метил- α -D-альтропиранозиде [14] (рис. 1б), метил- α -D-маннопиранозиде [15] (рис. 4а) метил- α -D-галактопиранозиде [16] (рис. 4б) — обнаружено включение кольцевого атома О в водородные связи, тогда

как у метил- α -*D*-глюкопиранозида [12] и у метил-4,6-дихлор-4,4-дидезокси- α -*D*-глюкопиранозида [22] атом О в водородной связи не участвует.

Для полисахаридов установлена как возможность участия атомов О цикла в водородных связях, так и ее отсутствие.



а



б

Рис. 4

а — Метил- α -*D*-маннопиранозид. б — Метил- α -*D*-галактопиранозид

Итак, можно отметить, что для молекул (или фрагментов) в полуацетальной форме четко установлено лишь постоянное участие атома О цикла в образовании водородных связей.

Атом О кольца экваториальных аномеров метилгликозидов водородной связи не образует.

Что касается участия гликозидного атома О в водородных связях, то высказанное автором [2] положение об его отсутствии в подавляющем большинстве случаев справедливо. Исключением является структура метил- α -*D*-альтропира-

нозида [14] (рис. 1*б*), в которой атом O₍₁₎ образует межмолекулярную водородную связь с атомом O₍₆₎ соседней молекулы, что играет существенную роль в стабилизации C1-*транс*-конформации молекулы (подробнее см. стр. 119). Другим

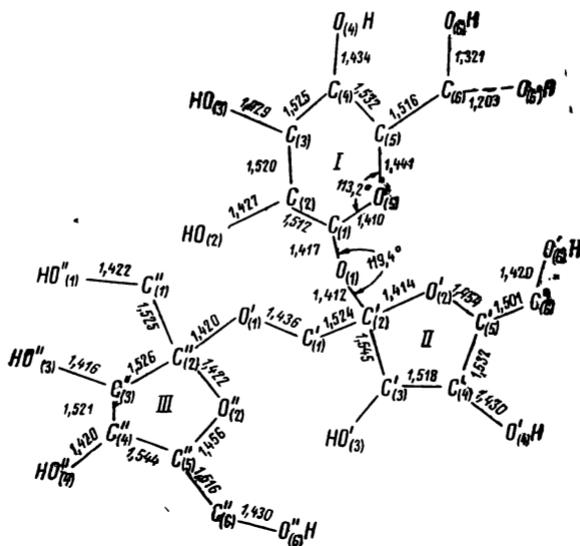


Рис. 5.
1-Кестоза

исключением является участие гликозидного атома O₍₁₎ молекулы 1-кестозы [18] (рис. 5) в образовании вилочной межмолекулярной водородной связи.

4. Структуры производных сахаров*

Среди производных сахаров можно выделить группу природных соединений, содержащих в качестве одного из фрагментов шестичленное углеводное кольцо.

К числу таких производных с изученной структурой относится гликозид гинокардин, для которого определена [237] кристаллическая структура сольвата с ацетоном *n*-бромбензолсульфонильного производного C₁₈H₂₀BrNO₁₀S·(CH₃)₂CO. Молекула (рис. 6*а*) состоит из циклопентенового кольца, связанного с атомом O₍₁₎ β-глюкозы. Цианогруппа при атоме

* Сводку структурных данных см. табл. 6; описание структур йодметилата 4,6-дидезокси-4-(N, N-диметиламин)-α-D-галопиранозида и метоксиейраминной кислоты см. стр. 119.

Геометрические характеристики пиранозных циклов в структурах производных сахаров

Соединение	Средние длины связей в цикле, А		Валентные углы в цикле, град		Торсионные углы в цикле, град	Литература	№ рисунка
	C—O	C—C	COС	ср. CCC			
Подметилат 4,6-дидезокси-4(N, N-диметиламин)- α -D-галопиранозида			113,5	108,8	55,2— 67,2	[21]	1 а
O,O-Диметилпекозид C ₂₉ H ₃₉ NO ₁₂ (·1,5H ₂ O)	—	—	—	—	ср. 62	[25]	6 б
Метоксиейраминовая кислота	—	—	—	—	—	[26]	1 б
n-Бромбензолсульфонил гинокардина C ₁₈ H ₂₀ Br·NO ₁₀ S·(CH ₃) ₂ CO (β -D-глюкоза)	—	—	—	—	—	[237]	6 а
Демикарозил лейкомицина А ₃ C ₃₉ H ₄₉ NO ₁₁ ·nHBr·nC ₂ H ₅ OH (β -D-глюкоза)	—	—	—	—	—	[238]	7 а
n-Иодбензолсульфонат фузикоцина А (α -D-глюкоза)	1,41	1,55	114	110	—	[20]	8
Метил-4,6-дихлор-4,4-дидезокси- α -D-глюкопиранозид C ₇ H ₁₂ O ₄ Cl ₂	1,42	1,52	113,0	108,6	—	[22]	
Метил-4,6-дихлор-4,6-дидезокси- α -D-галактопиранозид C ₇ H ₁₂ O ₄ Cl ₂	1,44	1,53	115,6	109,7	—	[33]	
Твердый раствор 2:1 метил-2-хлор-2-дезоксид- α - и - β -D-галактопиранозидов C ₇ H ₁₃ O ₅ Cl	α 1,43 β 1,49	1,54 1,49	113,9 113,7	125,0 105,5	— —	[34]	
Моногидрат моносульфат канамицина C ₁₈ H ₃₆ N ₄ O ₁₁ ·H ₂ O·H ₂ SO ₄ (α -D-глюкоза)	1,45	1,55	—	—	—	[239]	7 б
Моногидрат моноселенатканамицина C ₁₈ H ₃₆ N ₄ O ₁₁ ·H ₂ O·H ₂ SeO ₄ (α -D-глюкоза)	1,45	1,55	—	—	—	[239]	7 б
Тригидрат комплекса СаВг ₂ с α -D-галактозой	—	—	—	—	—	[240]	
Пентагидрат комплекса СаВг ₂ с лактозой	—	—	—	—	—	[240]	
3,4,6-Три-О-ацетил-2-бром-2-дезоксид- α -D-манно-пиранозилфторид C ₁₂ H ₁₆ O ₇ BrF	—	—	—	—	—	[241]	9 а
Три-О-ацетил- β -D-арабинопиранозилбромид C ₁₁ H ₁₅ O ₇ Br	1,40	1,51	114	112	ср. 54,2	[242]	9 б

Соединение	Средние длины связей в цикле, А		Валентные углы в цикле, град		Торсионные углы в цикле, град	Литература	№ рисунка
	C—O	C—C	COС	ср. ССС			
α -D-Тагатоza $C_6H_{12}O_6$	1,44	1,53	114	110	—	[243]	11
Метил-6-дезоксиглюкопиранозид $C_8H_{16}O_6S$	1,42	1,54	111	108	—	[244]	10
Хлоргидрат α -D-глюкозамина $C_6H_{13}NO_5 \cdot HCl$	1,44	1,53	113	109	—	[30]	
Бромгидрат α -D-глюкозамина $C_6H_{13}NO_5 \cdot HBr$	1,45	1,53	114	108	—	[30]	
Хлоргидрат β -D-галактозамина $C_6H_{11}O_5NH_2 \cdot HCl$	1,431	1,520	110,6	109,8	—	[251]	

$C_{(1)}$ циклопентенового кольца находится в *цис*-положении по отношению к группе OH при атоме $C_{(2)}$ и в *транс*-положении по отношению к группе OH при атоме $C_{(3)}$. Гидроксильные группы образуют межмолекулярные водородные связи.

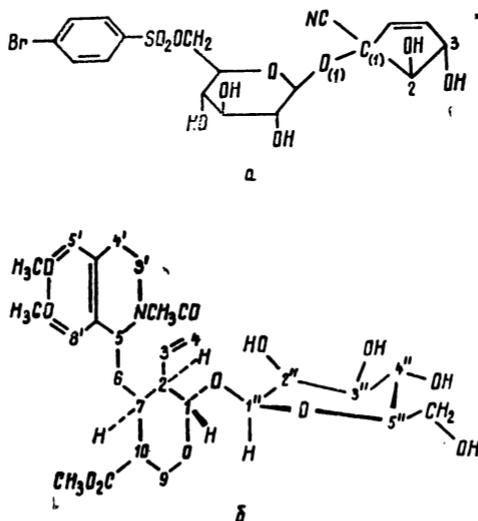


Рис. 6.

a — *p*-Бромбензолсульфонил гинокардина. *б* — О,О-Диметилпекозид

Соединение О,О-диметилпекозид $C_{29}H_{39}NO_{12} \cdot (1,5H_2O)$ является [25] азотсодержащим монотерпеновым гликозидом и содержит (рис. 6б) связанные между собой изохинолиновое, дигидропиранильное и глюкозидное кольца. Первое содержит

ароматическое кольцо и копланарные с ним атомы $C_{(4')}$ и $C_{(5)}$; атомы $C_{(3')}$ и N отклоняются от плоскости C этой системы на 0,37 А. Дигидропиранильное кольцо находится в конформации полукресла (атомы $C_{(1)}$ и $C_{(2)}$ выходят из плоскости четырех остальных атомов этого кольца), гликозидное имеет конформацию кресла со средним торзионным углом 62° .

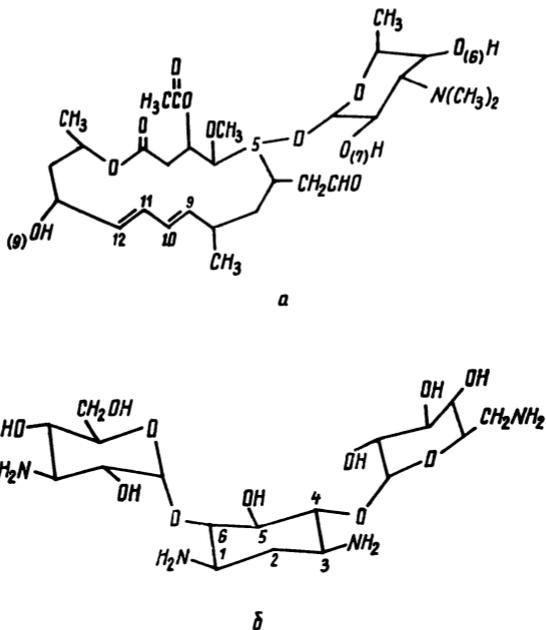


Рис. 7.

а — Бромгидрат демикарозил лейкомицина A_3 . б — Канамицин

Молекула демикарозила антибиотика лейкомицина A_3 (изучен [238] сольват с этанолом бромгидрата) $C_{30}H_{49}NO_{11} \cdot nH_2O$ содержит (рис. 7а) углеводный компонент мукаминозу, которая является β -гликозидным фрагментом и связана с атомом $C_{(5)}$ лактонного кольца. Сопряженная диеновая система $C_{(9)}C_{(10)}C_{(11)}C_{(12)}$ имеет *транс*-конфигурацию. Атомы $O_{(6)}$, $O_{(7)}$ и $O_{(9)}$ образуют водородные связи соответственно с атомами Вг и $O_{(9)}$ соседней молекулы и атомом Вг' длиной 3,28, 2,72 и 3,15 А.

Антибиотик канамицин [4-О-(6-амино-6-дезоксид- α -D-глюкопиранозил)-6-О-(3-дезоксид- α -D-глюкопиранозил)-2-дезоксистрептамин] изучен в кристалле [239] в виде моногидрата моносульфата $C_{18}H_{36}N_4O_{11} \cdot H_2O \cdot H_2SO_4$ и моногидрата

моноселената $C_{18}H_{36}N_4O_{11} \cdot H_2O \cdot H_2SeO_4$. Все три составляющие его шестичленные кольца (рис. 76) имеют конформацию кресла, все заместители, за исключением гликозидных атомов O двух глюкозаминовых фрагментов, занимают более стабильное экваториальное положение. Оба глюкозаминовых фрагмента образуют с центральным дезоксистрептаминным кольцом α -связки.

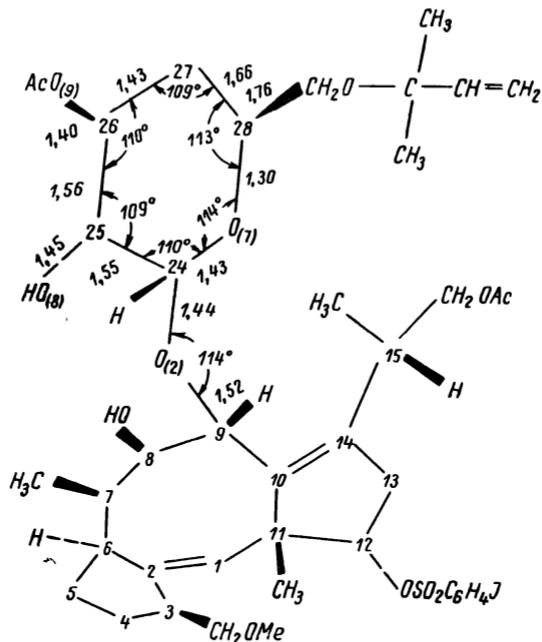


Рис. 8.

p-Йодбензолсульфонат фузикоцина А

Производное метаболита — *p*-йодбензолсульфонат фузикоцина А, $C_{42}H_{59}JO_{14}S$ — содержит [20] в качестве агликона дитерпеноидный ацилированный и этерифицированный сахарный α -*D*-глюкозный фрагменты (рис. 8). Агликоновый фрагмент родствен найденным в офиоболине А. Гликозидный атом $O_{(2)}$ прикрыт соседними с ним атомами.

Среди производных сахаров наиболее широко изучены галогенпроизводные дезоксипиранозидов. Определены кристаллические структуры метил-4,6-дихлор-4,4-дидезокси- α -*D*-глюкопиранозида $C_7H_{12}O_4Cl_2$ [22], метил-4,6-дихлор-4,6-дидезокси- α -*D*-галактопиранозида $C_7H_{12}O_4Cl_2$ [33] и твердого раствора 2:1 метил-2-хлор-2-дезокси- α -*D*- и - β -*D*-галактопиранозидов $C_7H_{13}O_5Cl$ [34]. Геометрические параметры моле-

кул этих соединений мало отличаются от найденных у свободных сахаров и пиранозидов и подтверждают установленные для последних соотношения длин связей С—О с участием аномерного атома С. Кристалл метил-2-хлор-2-дезоксидеокси-*D*-галактопиранозиды содержит [34] твердый раствор 2:1 α - и β -аномеров, отличающихся ориентацией группы OCH_3 .

Молекулы 3,4,6-три-*O*-ацетил-2-бром-2-дезоксидеокси- α -*D*-маннопиранозилфторида $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{BrF}$ [241] и три-*O*-ацетил- β -*D*-арабинопиранозилбромид $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{Br}$ [242] представляют со-

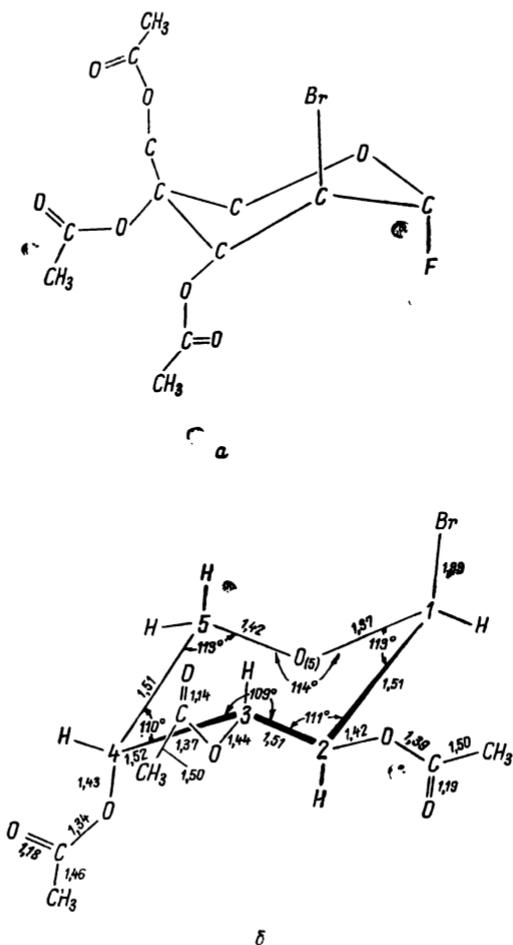


Рис. 9.

α — 3,4,6-Три-*O*-ацетил-2-бром-2-дезоксидеокси- α -*D*-маннопиранозилфторид. β — Три-*O*-Ацетил- β -*D*-арабинопиранозилбромид

бой ацетилированные галогенпроизводные сахаров. В первой из них (рис. 9а) атомы Br и F имеют аксиальную ориентацию, плоские ацетоксигруппы примерно перпендикулярны средней плоскости пиранозного кольца, имеющего конформацию кресла. Во второй молекуле (рис. 9б) атом Br и ацетоксигруппа при атоме C₍₄₎ имеют аксиальную ориентацию. В сравнении с β-DL-арабинозой кресло несколько уплощено (средний торзионный угол 54,2°).

Сообщены предварительные данные [244] о строении молекулы метил-6-дезоксиглюкопиранозид-6-метилсульфинил-α-D-глюкопиранозид (рис. 10). Она обладает в кристалле S-конфигурацией.

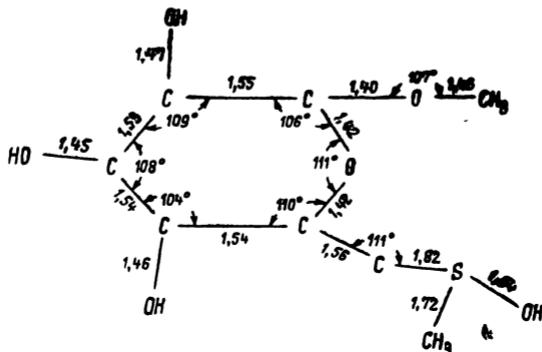


Рис. 10.

Метил-6-дезоксиглюкопиранозид-6-метилсульфинил-α-D-глюкопиранозид

Молекула α-D-тагатозы C₆H₁₂O₆ относится к группе кетогексоз и обладает [243] C1-пиранозной конформацией (рис. 11). Гидроксильные группы O₍₂₎H и O₍₃₎H имеют транс-

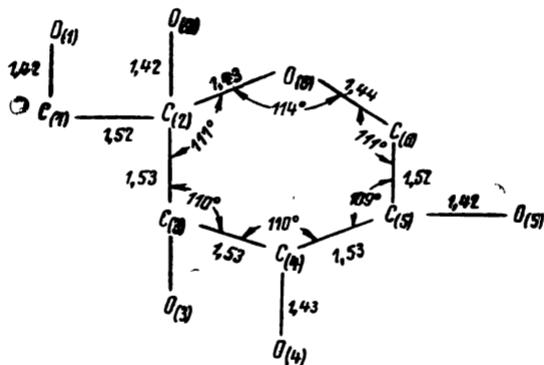


Рис. 11.

α-D-Тагатоza

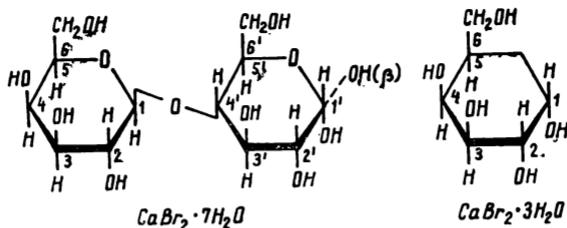
диаксиальное расположение, группа CH_2OH при атоме $\text{C}_{(2)}$ ориентирована экваториально.

Кристаллическая структура хлоргидрата и бромгидрата глюкозамина $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_5$ неоднократно определялась в работах [50, 51, 53, 66] и повторно определялась авторами [29, 30]. В последних работах [29, 30] установлена абсолютная конфигурация α -*D*-глюкозамина (атом $\text{O}_{(1)}$ обладает α -конфигурацией).

Межатомные расстояния и валентные углы [30] подтверждают выводы, сделанные для аксиальных аномеров. Следует отметить, однако, что атом O цикла образует, против обыкновения, межмолекулярную водородную связь с аксиальным гидроксилом соседней молекулы (см. стр. 124).

Определение кристаллической структуры хлоргидрата β -*D*-галактозамина $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ показало [251], что молекула в кристалле является β -изомером (1e2e3e4a5e) с обычной $\text{C}1$ -пиранозидной конформацией кресла. Экваториальная связь $\text{C}_{(1)}-\text{O}_{(1)}$ на 0,03А укорочена относительно других связей $\text{C}-\text{O}$. Циклический атом O водородные связи не образует.

Изучение характера взаимодействия ионов металла с незагруженными сахарами представляет интерес с точки зрения биологических транспортных процессов. В связи с этим авторами работы [240] проведено рентгеноструктурное исследование комплексов бромида кальция с лактозой ($\text{CaBr}_2 \cdot \text{лактоза} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и α -галактозой ($\text{CaBr}_2 \cdot \text{галактоза} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$):



В первом из них ион Ca^{2+} связывает две молекулы лактозы, координируясь с одной при помощи атомов $\text{O}_{(3)}$ и $\text{O}_{(4)}$ галактозного фрагмента, а со второй атомами $\text{O}_{(2')}$ и $\text{O}_{(3')}$ глюкозного фрагмента. Координация катиона дополняется до восьмерной взаимодействием с четырьмя молекулами воды. Участие в образовании комплекса вызывает некоторое изменение в конформации лактозы, в особенности в областях непосредственного взаимодействия. Это проявляется в уменьшении внутримолекулярного невалентного расстояния $\text{O}_{(3)} \dots \text{O}_{(4)}$ на $\sim 0,2\text{А}$, в уменьшении на 7° торзионного угла $\text{O}_{(2')} \text{C}_{(2')} \text{C}_{(3')} \text{O}_{(3')}$ и на 5° валентного угла $\text{C}_{(3')} \text{C}_{(2')} \text{O}_{(2)}$ в глюкоз-

ном фрагменте по сравнению с найденными в моногидрате лактозы. В галактозном фрагменте расстояние $O_{(2')} \dots O_{(3')}$ также сокращено на $\sim 0,2\text{Å}$, торзионный угол $O_{(3)}C_{(3)}C_{(4)}O_{(4)}$ уменьшен на 9° , а валентный угол $C_{(4)}C_{(3)}O_{(3)}$ на 5° . Кристалл содержит смесь α - и β -аномеров, однако преобладает ($87 \pm \pm 2\%$) α -аномер.

Во втором комплексе координационную сферу катиона составляют пять атомов O трех молекул галактозы (атомы $O_{(1)}$, $O_{(2)}$ одной, $O_{(2)}$, $O_{(3)}$ второй, атом $O_{(6)}$ третьей молекулы) и все три молекулы воды. Конформационные изменения, возникающие в молекулах галактозы в результате вхождения в комплекс, аналогичны найденным в галактозном фрагменте комплекса с лактозой.

В обоих комплексах координация катиона Ca^{2+} восьмерная, расстояния $Ca \dots O$ 2,35—2,55Å.

5. Конформация полисахаридов

Как отмечают авторы работ [2,3], важную роль в понимании конформации полисахаридов играет установление конформации межгликозидных фрагментов. С этой точки зрения существенное значение приобретает установление кристаллических структур ди- и трисахаридов.

Среди них можно выделить группу соединений, содержащих два шестичленных сахарных фрагмента, связанных между собой при помощи гликозидного атома O . Типичным примером такого дисахарида может служить целлобиоза (модельное соединение целлюлозы), структура которой неоднократно определялась (см. табл. 1) и уточнялась [5]. Целлобиоза (см. рис. 3а) является $1e, 4e$ -гликозидом* с экваториальной ориентацией мостиковых связей $C_{(1)}-O$ и $C_{(4')} - O$. Из четырех возможных конформаций ($1e, 4e$; $1e, 4a$; $1a, 4a$; $1a, 4e$), как отмечает автор [2], помимо $1e, 4e$ -конформера реализуется еще лишь $1a, 4e$ -конформер. При характеристике конфигурации относительно мостиковых связей $C_{(1)}-O$ и $O-C_{(4')}$ торзионными углами $O_{(5)}C_{(1)}OC_{(4')}$ (Φ_1), $C_{(2)}C_{(1)}OC_{(4')}$ (Φ_1'), $C_{(1)}OC_{(4')}C_{(3')}$ (Φ_2) и $C_{(1)}OC_{(4')}C_{(5')}$ (Φ_2') автором [2] было показано, что в $1e, 4e$ -гликозидах углы Φ_1 отрицательны и варьируют в пределах $(-69) \div (-108^\circ)$, тогда как у $1a, 4e$ -гликозидов они имеют положительный знак ($65-113^\circ$). Подобно этому углы Φ_1' также имеют разный знак: у $1e, 4e$ -конформеров — положительный ($167,3-171,5^\circ$), а у $1a, 4e$ -отрицательный ($-128,2 \div -171,1^\circ$). Два остальных угла имеют

* Согласно номенклатуре углеводов, цифры «1,4» указывают номера атомов C фрагментов, связанных с мостиковым атомом O . Буква e или a при цифре обозначает экваториальную или аксиальную ориентацию мостиковых связей, и таким образом « $1e, 4e$ » означает экваториальную ориентацию как связи $C_{(1)}-O$, так и $C_{(4')} - O$.

Конформация относительно связей $C_{(1)}-O$ и $O-C_{(4')}$ у дисахаридов

Соединение	Торзионные углы, град				Литература	№ рисунка
	Φ_1	Φ_1'	Φ_2	Φ_2'		
<i>1e, 4e-Гликозиды</i>						
Целлобиоза	-77,8	+167,3	+106,0	-127,3	[5]	3a
Сольват с метанолом метил- β -целлобиозид	-88,9	+152,0	+80,3	-160,7	[17]	12
Моногидрат α -лактозы	-92,6	+146,2	+94,6	-143,0	[6] [24]	3б
<i>1a, 4e-Гликозиды</i>						
Метил- β -D-мальтопиранозид	+110,0	-128,2	+129,2	-108,9	[31]	13
Моногидрат мальтозы	—	—	—	—	[23]	

молекуле целлобиозы реализуется водородная связь $O_{(3')}—H \dots O_{(5)}$ длиной 2,767А, тогда как у ее метильного производного имеет место вилочная водородная связь с участием группы $O_{(3')}—H_{(3')}$ и акцепторов $O_{(5)}$ и $O_{(6)}$ длиной 2,762 и 2,914 А (в молекуле целлобиозы соответствующее расстояние $O_{(3')} \dots O_{(6)}$ 3,120 А не отвечает водородной связи). Это различие проявляется в сокращении длины молекулы метил- β -целлобиозид (расстояние $O_{(4)} \dots O_{(1')}$ уменьшено до 10,144 А по сравнению с 10,391 А в молекуле целлобиозы). Различие в конформации молекул может быть охарактеризовано также увеличением угла между средними плоскостями колец до $169,3^\circ$ у метильного производного по сравнению со $148,6^\circ$ у целлобиозы.

Молекулы другого *1e, 4e*-гликозида — α -лактозы (4-О- β -D-галактопиранозил- α -D-глюкопиранозы) — изучена [6] в кристалле в виде моногидрата.

Как и у целлобиозы, в ней содержится два аналогичных сахарных фрагмента (рис. 3б). Структура несколько неупорядочена: кристалл содержит $\sim 7\%$ молекул в ориентации β -конформера. В отличие от целлобиозы в молекуле α -лактозы торзионные углы Φ_1 и Φ_2 $-92,6^\circ$ и $+94,6^\circ$ близки (у метил- β -целлобиозиды они равны $-88,9$ и $+80,3^\circ$), что свидетельствует о более симметричном повороте фрагментов вокруг мостиковых связей. Внутримолекулярная водородная связь $O_{(3')}—H \dots O_{(5)}$ длиной 2,811 А подобна найденной в

структуре целлобиозы, однако атом $O_{(3')}$ помимо этого выступает в роли акцептора в межмолекулярной водородной связи с группой $O_{(6')} - H_{(6')}$ трансляционно связанной молекулы.

Молекулы мальтозы (изучена структура моногидрата [23] (рис. 13)) и метил- β -мальтопиранозида [31] представляют собой $1\alpha,4\epsilon$ -конформеры. Как уже отмечалось (стр. 138), последняя обладает наиболее ненапряженной конформацией. Молекула мальтозы была охарактеризована авторами работы [23]

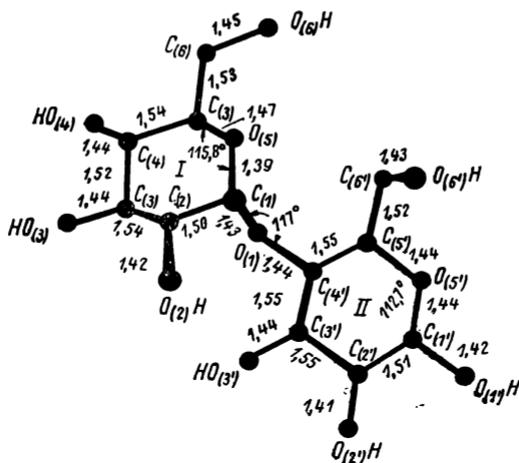
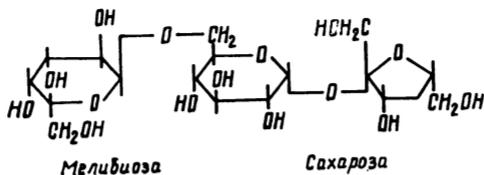


Рис. 13.
Моногидрат мальтозы

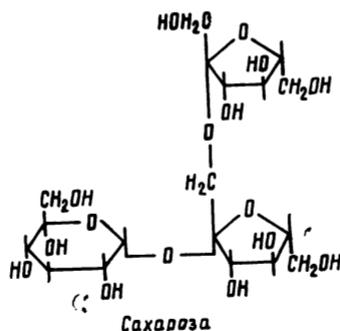
торзионными углами $C_{(4')}O_{(1)}C_{(1)}O_{(4)}$ 181° и $C_{(1)}O_{(1)}C_{(4')}O_{(4')}$ 193° , у метильного производного они составляют соответственно 169 и 193° . Такие величины отвечают углам, ожидаемым в структурах V- и B-амилозы с шестикратной спиралью. Следует также отметить, что у молекул $1\epsilon,4\epsilon$ -конформеров в обоих фрагментах конфигурация относительно связей $C_{(5)} - C_{(6)}$ и $C_{(5')} - C_{(6')}$ *гош-транс*. В $1\alpha, 4\epsilon$ -гликозидах конфигурация относительно связей $C_{(5)} - C_{(6)}$ также *гош-транс*, но относительно $C_{(5')} - C_{(6')}$ *гош-гош*. Авторы работы [23] полагают, однако, что энергетический барьер перехода между этими конформациями невелик. Существенную роль при определении конформации молекул играет внутримолекулярная водородная связь $O_{(3')} \dots O_{(2)}$.

Другая группа наиболее полно изученных в структурном отношении ди- и трисахаридов характеризуется тем, что все они в качестве одного из фрагментов содержат хорошо известную молекулу сахарозы. К их числу относятся молекулы:

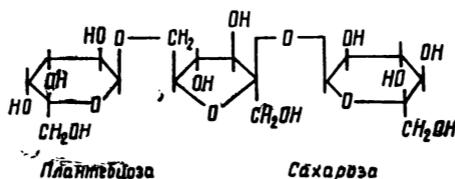
1) пентагидрата рафинозы:



2) 1-кестозы:



3) плантеозы:



Молекула рафинозы [α -*D*-галактопиранозил-(1→6)- α -*D*-глюкопиранозил-(1→2)- β -*D*-фруктофуранозид], изученная в кристалле [13] в виде пентагидрата, содержит (рис. 2а) мелибиозную и сахарозную части. Конфигурация гликозидной цепочки, содержащей глюкозу и фруктозу, отличается от найденной в сахарозе изменением относительной ориентации колец на 25°. Это отличие, по-видимому, обусловлено различием в водородных связях: у сахарозы имеются внутримолекулярные водородные связи между $O'_{(1)}$, $O'_{(6)}$ и $O_{(2)}$, $O_{(5)}$, тогда как у рафинозы они отсутствуют. Угол между средними плоскостями шестичленных колец в мелибиозной части составляет 111°.

В молекуле 1-кестозы [O - α -*D*-глюкопиранозил-(1→2)- O - β -*D*-фруктофуранозил-(1→2)- β -*D*-фруктофуранозид] [18] (рис. 5), содержащей сахарозу и инулобиозу, группа $O_{(6)H}$ статистически (0,66 : 0,34) размещена по двум позициям. Из-за относительно большого невалентного взаимодействия с атомом $O_{(4)}$ ориентация $O_{(6')}$ энергетически менее выгодна.

Сахарозный фрагмент также отличается по конформации

от найденной у самой сахарозы: торзионный угол $C_{(1)}O_{(1)}C'_{(2)}C'_{(3)} + 177^\circ$ по знаку противоположен определенному для сахарозы (-160°). Инулобиозный фрагмент имеет *анти*-конформацию: торзионный угол $C'_{(2)}C'_{(2)}O'_{(1)}C''_{(2)}$ равен -170° .

Молекула плантеозы [O- α -D-галактопиранозил-(1 \rightarrow 6)-O- β -D-фруктофуранозил-(2 \rightarrow 1)- α -D-глюкопиранозид], изученная в кристалле в виде дигидрата [19], содержит (рис. 26) две дисахаридные части — сахарозу и плантебиозу.

Конформация сахарозной части наиболее близка найденной у самой сахарозы.

Таким образом, все четыре молекулы, содержащие сахарозу, значительно различаются конфигурацией гликозидного фрагмента (1 \rightarrow 2), что можно более детально проследить из величин следующих торзионных углов:

	Плантеоза	Рафиноза	Сахароза	1-Кесто
$C_{(1)}O_{(1)}C_{(2')}O_{(2')}$	-26,8	11,4	-44,4	-65,8
$C_{(1)}O_{(1)}C_{(2')}C_{(3')}$	-141,5	-105,5	-159,6	176,7
$C_{(1)}O_{(1)}C_{(2')}C_{(1')}$	93,2	129,5	73,9	53,3
$O_{(5)}C_{(1)}O_{(1)}C_{(2')}$	108,7	81,7	107,6	84,6
$C_{(2)}C_{(1)}O_{(1)}C_{(2')}$	-130,5	-157,5	-129,2	-152,9

Если характеризовать конформацию псевдоторзионными углами относительно линии $C_{(1)}\cdots C_{(2')}$:

	Плантеоза	Рафиноза	Сахароза	1-Кестоза
$O_{(5)}C_{(1)}\cdots C_{(2')}O_{(2')}$	70,6	82,1	52,0	15,2
$C_{(2)}C_{(1)}\cdots C_{(2')}O_{(2')}$	-140,8	-139,2	-154,1	157,5
$O_{(5)}C_{(1)}\cdots C_{(2')}C_{(3')}$	-34,2	-21,8	-57,3	-110,7
$C_{(2)}C_{(1)}\cdots C_{(2')}C_{(3')}$	114,3	116,8	96,5	31,6
$O_{(5)}C_{(1)}\cdots C_{(2')}C_{(1')}$	179,1	169,8	158,9	121,4
$C_{(2)}C_{(1)}\cdots C_{(2')}C_{(1')}$	-32,4	-31,1	-47,2	-96,2

то главная разница между плантеозой и рафинозой, оказывается, заключается в положении атома $O_{(1)}$, а не в относительной ориентации фрагментов глюкозы и фруктозы. В самой молекуле сахарозы фруктофуранозидное кольцо более скрыто за пиранозным, чем в молекулах плантеозы и рафинозы. Это обстоятельство, по-видимому, является следствием наличия в молекуле сахарозы двух внутримолекулярных водородных связей, отсутствующих в молекулах трисахаридов. Возможно, что резкое отличие конформации у 1-кестозы вызвано стерическими напряжениями, вносимыми фруктофуранозидным заместителем при атоме $O_{(1')}$.

Следует отметить, что, хотя в молекулах всех трех трисахаридов отсутствуют внутримолекулярные водородные связи, в их кристаллах найден общий тип так называемой «непрямой» водородной связи: так, в структуре дигидрата плантеозы атом $O_{(2)}$ симметрически связанной молекулы образует межмолекулярные водородные связи с атомами $O_{(6)}$ и $O_{(6'')}$ исходной молекулы, замыкая таким образом ее концы и придавая ей круговую форму. Аналогичные водородные связи имеются и в структурах рафинозы и 1-кестозы. Таким образом, все три молекулы указанных выше трисахаридов, несмотря на большие конформационные различия в кристалле, приобретают практически замкнутую круговую форму.

6. Производные тетрагидропирана

Среди молекул, не относящихся к классу сахаров, но подобно им содержащих шестичленное кольцо с атомом O в качестве гетероатома (производные тетрагидропирана), можно выделить группу соединений, принадлежащих к классу анти-

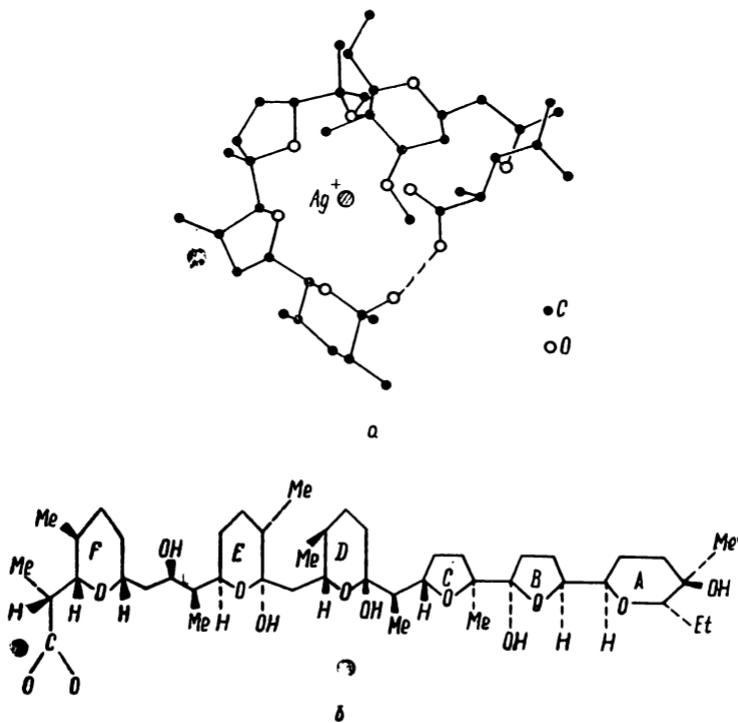


Рис. 14.

a — Ag-соль гризорикина. *б* — Антибиотик X-206

(рис. 16), нигерицин [97], бариевая соль антибиотика X-537A Ba(C₃₄H₅₃O₈)₂·H₂O [98] (рис. 17а), таллиевая соль гризорикина C₄₀O₁₀H₆₇Tl [136], рубидиевая соль боромицина C₄₀H₆₄BO₁₄Rb [99] (рис. 17б) и *n*-бромфенилгидразон антибиотика Т-263А (бундлин В) C₃₀H₁₀N₃O₇Vf [100] (рис. 17в).

Во всех Ag-солях металлов, за исключением комплекса с антибиотиком X-537A, органический анион, закручиваясь око-

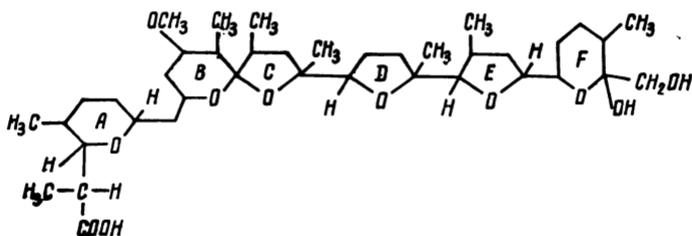


Рис. 16.
Полиэтерин А

ло катиона металла, координирует последний на расстояниях Ag—O от 2,2 до 2,8А. Координационное число иона Ag⁺ при переходе от структуры к структуре колеблется в пределах 4—6, и координационный полиэдр металла не может быть описан в форме правильного многогранника. Характерной особенностью данной группы структур является тот факт, что свернутое вокруг металла кольцо аниона замыкается, вследствие образования внутримолекулярных водородных связей O—H...O между концевыми частями аниона. Образование таких связей длиной 2,64—2,93А и замыкание кольца в совокупности с тем, что атомы O спрятаны внутри комплекса, по-видимому, определяет гидрофобность соединений.

Структура таллиевой соли антибиотика гризорикина C₄₀O₁₀H₆₇Tl аналогична [136] установленной для Ag-соли (см. рис. 14а). Координационное число атома Tl равно 5, межатомные расстояния Tl...O колеблются в пределах 2,6—3,0А. Длина внутримолекулярной водородной связи, замыкающей кольцо молекулы антибиотика, равна 2,73А.

Антибиотик X-537A с высоким содержанием кислорода изучен в виде серебряной и бариевой солей. Структура Ag⁺-соли построена из димерных комплексов (см. рис. 15б), в которых ионы Ag⁺ располагаются внутри полости сильно искаженного цилиндра из органических анионов. Каждый катион координирован пятью атомами O одного аниона (расстояния Ag...O меньше 3А) и несимметрично связью C—C бензольного кольца другого аниона (Ag...C 2,41 и 2,61А для одного и 2,46 и 2,79А для другого иона). При этом плоскость

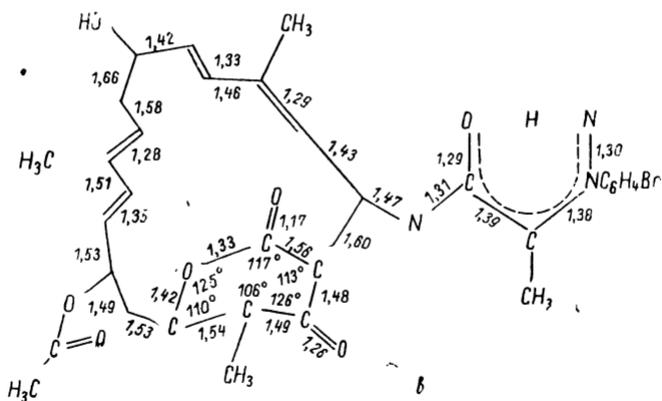
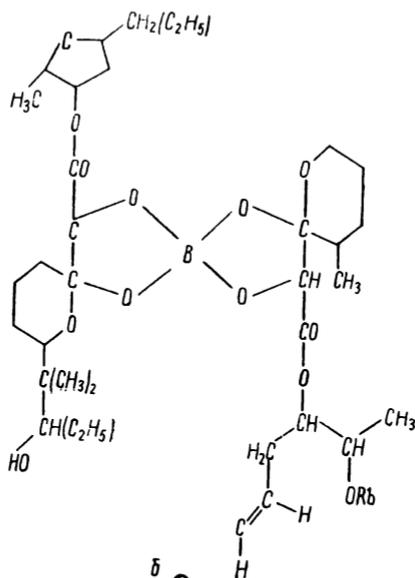
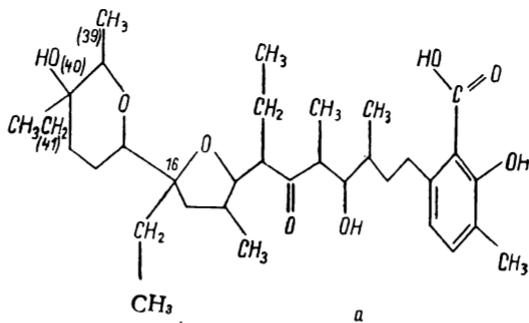


Рис. 17.

а — Ba-соль антибиотика X-537A. б — Rb-соль бромцилина, в — п-Бромфенилгидразон-антибиотика Т-263А (бундлин В)

AgC_2 практически перпендикулярна ($93^\circ 26'$) плоскости бензольного кольца. Таким образом, объединение в димер происходит за счет взаимодействия $\text{Ag} \dots \text{C}$; в каждом анионе искаженная круговая форма достигается за счет образования внутримолекулярных водородных связей $\text{O} - \text{H} \dots \text{O}$ длиной 2,39—2,91 Å.

Бариевая соль того же антибиотика X-537A (см. рис. 17а) является мономером в смысле отсутствия непосредственного взаимодействия между анионами. Два независимых аниона в ячейке координированы с ионом Ba^{2+} при помощи восьми атомов O; девятое координационное место занимает атом O молекулы воды. Расстояния $\text{Ba} - \text{O}$ 2,6—3,0 Å. Анионы между собой непосредственно не соединены. В каждом из них имеются внутримолекулярные водородные связи типа $\text{O} - \text{H} \dots \text{O}$ длиной 2,62—3,27 Å, замыкающие круговую форму. Тетрагидропирановые циклы имеют конформацию кресла, группы $\text{C}_{(39)}$ и $\text{O}_{(40)}$ имеют экваториальную, а $\text{C}_{(16)}$ и $\text{C}_{(41)}$ аксиальную ориентации. Длины связей и валентные углы у этих циклов нормальные.

Как показало рентгеноструктурное исследование [252] моногидрата 5-бромпроизводного самого антибиотика X-537A ($\text{C}_{34}\text{H}_{52}\text{O}_8\text{Br}$) $_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в кристалле он присутствует, как и в солях, в виде димерной молекулы. Объединенные между собой водородными связями анионы димера образуют цилиндр, в центре которого находится молекула воды. Последняя объединена с анионами также при помощи водородных связей и таким образом выполняет роль катиона металла в ранее рассмотренных Ag^+ - и Ba^{2+} -солях. В отличие от двух последних структур, однако, анионы в димере имеют расположение «голова-к-голове», хотя, по-видимому, образование комплексов с катионами сопровождается незначительными изменениями в конформации анионов.

Хотя молекула антибиотика боромидина имеет еще более сложное строение, ее анион, исследованный в виде Rb^+ -соли (см. рис. 17б), также имеет сферическую форму вокруг катиона, координированного шестью—восемью атомами O. Тетрагидропирановые кольца в *спиро*-сочленении с пятичленным гетероциклом, образованным около атома B.

В *n*-бромфенилгидразоновом производном антибиотика T-263A (бундлин B) молекула имеет замкнутую форму (рис. 17в), параметры замещенного тетрагидропиранового кольца обычные.

Исследование молекулы наиболее левовращающего диастереоизомера 2'-O-тетрагидропираниладенозина $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_6$ (рис. 18а) представляет интерес [101] в связи с зависимостью оптической активности этой группы соединений от конфигурации атома $\text{C}_{(2')}$, соответствующего аномерному атому C в пиранозиде. Геометрия молекулы может быть описана в рам-

В молекуле 6-хлор-9-(3,4-ди-О-ацетил)-2-дезоксид-β-D-рибозопиранозил)пурина [102] тетрагидропирановый фрагмент в обычной конформации кресла непосредственно связан с пуриновым основанием (рис. 186). Валентный угол при атоме О в цикле 112° незначительно отличается от остальных 109—113°.

Два независимых исследования [103, 104] молекулы ди-(*n*-бромбензоил) педерина $C_{39}H_{51}O_{11}NBr_2$ (рис. 19а) показали, что в ней два тетрагидропиранильных кольца находятся в конформации кресла. При этом торзионные углы в кольце I 49,8—60,9° слегка уменьшены по сравнению с идеальными (55,8—61,7°), причем особенно в связях с участием атома $C_{(12)}$ и при связи $C_{(10)}-C_{(11)}$, испытывающей влияние остальной части молекулы. Метильная группа $C_{(17)}$ в экваториальном положении, $C_{(18)}$ и $O_{(4)}-C_{(13)}$ в аксиальном. Средняя плоскость кольца I образует с плоскостью, объединяющей кольца I и II цепочки $C-N-CO-C$, угол 91,7°. Кольцо II более сильно искажено (торзионные углы 38,1—56,7°), в особенности сильно уменьшены углы относительно связей $C_{(19)}-C_{(21)}$ и $O_{(7)}-C_{(20)}$, что связано со стерическими эффектами со стороны боковой цепочки. Атомы $O_{(8)}$, $C_{(23)}$ и $C_{(25)}$ находятся в экваториальной, а $C_{(24)}$ и $C_{(38)}$ — в аксиальной позиции. Средняя плоскость кольца II образует с плоскостью цепочки $C-N-CO-C$ угол 22,9°. Обращает на себя внимание значительное варьирование валентных углов CCC в кольцах I и II, а также резкая разница в углах при атомах О: 108,1° при атоме $O_{(5)}$ в I и 121,2° при атоме $O_{(7)}$ в II. Эти искажения, по-видимому, обусловлены стерической перегруженностью молекулы.

Значительное искажение тетрагидропиранового кольца найдено также [105] в молекуле йодацетата диосгенина $C_{29}H_{43}O_4J$ (рис. 19б), что, возможно, связано со *спиро*-сочленением с полициклической частью молекулы. Группа CH_3 расположена экваториально.

Среди молекул, содержащих в шестичленном циклогексановом кольце атом S в качестве гетероатома, изучена [106] лишь молекула фторбората *транс*-4-*трет*-бутил-1-[N-этил-N-*n*-толуолсульфониламино]-1-циклогексапиперидина. Тиациклогексановое (тетрагидротиипирановое) кольцо органического катиона (рис. 20) обладает конформацией кресла. Связи $S_{(2)}-N$ длиной 1,644А и $S_{(1)}-N$ 1,681А сокращены по сравнению с суммой ковалентных радиусов 1,74А, что указывает на вклад π-связи $p(N)-d(S)$. Последняя несколько более слабая у атома $S_{(1)}$ (из-за его участия в π-связи с атомами О и ароматическим кольцом). Отмечается, что угол между направлениями неподеленных пар атомов $S_{(2)}$ и N близок к 90°; это не

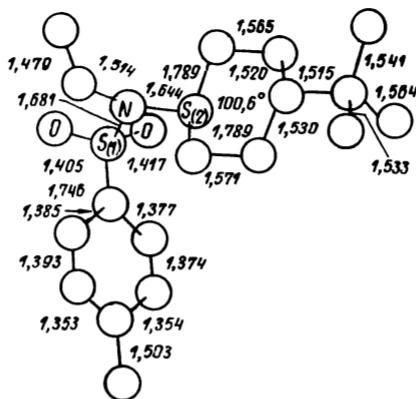


Рис. 20.

Транс-4-трет-бутил-1-[N - этил-N-п-толуол-сульфонил-амин]-1-циклогексантионий

противоречит предсказанию о том, что величина торзионного угла с участием связанных гетероатомов определяется отталкиванием неподеленных пар этих атомов.

Б. Соединения с атомами N и P в качестве гетероатомов (производные пиперидина и фосфоринана)

За последние годы резкого скачка в изучении производных пиперидина $C_5H_{11}N$ — шестичленного насыщенного цикла с атомом N в качестве гетероатома — не наблюдается*. По сравнению с работами, выполненными до 1967 года (см. табл. 8), не отмечается стремления кристаллографов резко поднять уровень работ, как это прослеживается, к примеру, в изучении структурной химии сахаров. По-видимому, это обстоятельство связано с уже не раз установленной тривиальностью геометрии цикла, так что зачастую хорошо известный однозарядный пиперидиний-катион $C_5H_{12}N^+$ присутствует в молекуле, но не вызывает интереса со структурно-химической точки зрения.

Подход с такой точки зрения к структурной химии пиперидинов тем не менее не кажется исчерпанным, поскольку, помимо традиционного вопроса о характере ориентации заместителей в цикле, возникает вопрос о влиянии перегружен-

* Сводку структурных данных см. табл. 9.

Производные пиперидина, определенные до 1967 года

Соединение	Литература
Бромгидрат <i>dl</i> -β-1,3-диметил-4-фенил-4-пропионилоксипиперидина (β- <i>dl</i> -продина) C ₁₆ H ₂₃ NO ₂ ·HBr	[107]
Тетраокспиперидин-N-дифторфосфина никеля (C ₅ H ₁₁ NPF ₂) ₄ Ni	[108]
Бромгидрат <i>транс</i> -2-пропил-5-оксипиперидина (ψ-конгидрина) C ₈ H ₁₈ NOBr	[109]
Хлоргидрат α- <i>dl</i> -продина C ₅ H ₇ N(OCOC ₂ H ₅)(C ₆ H ₅)(CH ₃) ₂ ·HCl	[110]
Бромгидрат этилового эфира 1-метил-4-фенилпиперидин-4-карбоновой кислоты C ₁₅ H ₃₂ BrNO ₂	[111]
Хлоргидрат пиперидина C ₅ H ₁₁ N·HCl	[113]

ности молекулы на изменения ее конформации, а также о тонких вариациях в геометрии окружения атома N и о влиянии межмолекулярной водородной связи.

Существенный интерес вызывает вопрос о преимущественной ориентации стерически активной неподделенной пары при атоме N, что находится в тесной связи с расположением атома H при атоме N; для этого необходимо точное установление позиции атомов водорода.

Следует отметить, что в большинстве случаев производные пиперидина при обычных условиях являются жидкостями, поэтому они изучены в виде кристаллических галогенидатов. Так, структура хлоргидрата пиперидина C₅H₁₁N·HCl была ранее изучена в работе [113], а в дальнейшем была вновь исследована авторами [115]. Пиперидиновый цикл молекулы (рис. 21а), расположенной в зеркальной плоскости, имеет конформацию кресла, средние длины связей C—C 1,547, C—N 1,478А совпадают со стандартными значениями. Объединение ионов в кристалле осуществляется при помощи водородных связей N—H...Cl длиной 3,08 и 3,12А.

При сопоставлении со структурой хлоргидрата 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидона (C₉H₁₈NO)⁺Cl⁻ (рис. 21б) оказывается [116], что при замещении атомов H в положениях 2 и 6 на более объемистые группы CH₃ цикл оказывается заметно искаженным: при этом происходит существенное уменьшение торсионного угла NC₍₂₎C₍₃₎C₍₄₎ (50,1°) и увеличение угла C_(2a)C₍₂₎C₍₃₎C₍₄₎ (72°). Внутрициклический валентный угол при атоме N 120,5° несколько превышает обычные 108—114°, а угол при атоме C₍₄₎ 113,3° меньше обычных 117—118°. Длины связей C—C в цикле заметно различаются: меньшую (1,505А) образует атом C₍₄₎, находящийся в состоянии sp²-гибридизации.

Межатомные расстояния и углы у производных пиперидина

Соединение	Длины связей в цикле, А		Валентные углы в цикле, град		Торсионные углы в цикле, град	Литература	Рисунок
	ср. C—C	ср. C—N	CNC	NCC и CCC			
Хлоргидрат пиперидина $C_5H_{11}N \cdot HCl$	1,525; 1,569	1,478	112	105—112	—	[115]	21а
Хлоргидрат 2, 2, 6, 6-тетраметил-4-пиперидона ($C_9H_{17}NO$)- HCl	1,505; 1,537	1,530	120,5	107,4— 113,3	—	[116]	21б
Гексатотетраарсенат пиперидиния $[C_5H_{12}N]_2As_4S_6$	—	—	—	—	—	[117]	
Бромидат петидина $C_{15}H_{21}NO_2 \cdot HBr$	1,55	1,50	—	—	—	[118]	22а
Хлоргидрат 1-(1-фенилциклогексил)-пиперидина $C_{17}H_{25}N \cdot HCl$	1,517	1,508	109,5	107,7— 112,9	—	[121]	22б
Йодгидрат вералкамина $C_{27}H_{48}NO_2 \cdot HI \cdot CH_3OH$	1,55	1,46	—	—	—	[119]	23а
Йодгидрат (20R:22S:25S)—22, 26-эпимино-5 α -холестантриола-(3 β , 16 α , 20)	—	—	—	—	—	[120]	23б
Перхлорат 1-этил-1-метил-4-фенилпиперидиния $C_{14}H_{22}N \cdot ClO_4$	1,525	1,515	109,5	109,8— 114,2	ср. 60	[122]	
1-Бензил-1-метил-4-фенилпиперидинийхлорид	—	—	—	—	—	[123]	
1-Бензил-1-этил-4-фенилпиперидинийхлорид	—	—	—	—	—	[124]	
1-Бензил-1-изопропил-4-фенилпиперидинийхлорид	—	—	—	—	—	[124]	
Комплекс AgI -пиперидин	—	—	—	—	—	[125]	
Хлоргидрат 4'-фтор-4-{1-[4-окси-4-(4'-фтор)-фенилпиперидино]} бутирофенона $C_{21}H_{23}O_2NF_2$	1,54	1,51	108	108—113	—	[126]	24б
Тетраakis-бензоил-ацетонато-европиат пиперидиния, $HPip \cdot [Eu(BA)_4]$	1,46	1,58	105,7	110,5— 116,7	—	[149]	

Производные, включающие пиперидиний-катион

Соединение	Длины связей в цикле, А		Валентные углы в цикле, град		Торсионные углы в цикле, град	Литература	Рисунок
	ср. C—C	ср. C—N	CNC	NCC и CCC			

Собственно производные пиперидина

2, 2, 6, 6—Тетраметил-4-пиперидинол-1-оксил $C_9H_{18}NO_2$	1,521	1,499	125,4	108,2— 113,1	—	[112] [114]	25a
Диметилпиперидино-ацетонитрил	1,52	1,48	110	108—113	—	[127]	25b
Промедольный спирт (1, 2, 5-триметил-4-фенилпиперидинол-4): $C_{14}H_{21}ON$							
β -Изомер	1,530	1,471	110,1	106,7— 118,0	47,3— 63,1	[128]	26a
α -Изомер	1,523	1,472	109,9	107,2— 114,1	52,6— 58,5	[186]	
5-Метоксикарбонил-метилен-2-пиперидино- Δ -триазолин-4-он $C_{11}H_{14}N_2O_3S$	1,524	1,463	114,2	109,2— 111,1	—	[129]	26b
2, 5-Пентаметилентимино-1, 4-бензохинон $C_{16}H_{22}N_2O_2$	1,52	1,47	—	110—111	—	[130] [131]	27a
Солафиллидин $C_{29}H_{47}NO_5$	1,513	1,477	110,1	109,4— 112,3	49,8— 63,0	[132]	27b
4'-Фтор-4-{1-[4-окси-4-(4'-фтор)-фенилпиперидино]}-бутирофенон $C_{21}H_{23}O_2F$	1,55	1,48	109	109—111	—	[126]	24a
Ди-(2, 2, 6, 6-тетраметил-4-пиперидинол-1-оксил) $C_{26}H_{46}N_2O_6$	1,503	1,491	123,9	108,8— 115,3	—	[245]	25b
Сольват с пиперидином кислого тетра-кис-бензоилацетоната гадолиния $HGd(BA)_4 \cdot xPip$	—	—	—	—	—	[250]	
Комплекс 1:1 пиперидин- <i>p</i> -хлорбензойная кислота $C_6H_{11}N \cdot ClC_6H_4COOH$	1,54	1,54	110	110	—	[253]	
Комплекс 1:1 пиперидин- <i>p</i> -бромбензойная кислота $C_6H_{11}N \cdot BrC_6H_4COOH$	1,53	1,52	111	111	—	[253]	

В противоположность этим заметным искажениям катнона, вызванным стерической перегруженностью, последний в структурах гексатиотетраарсената пиперидиния $[\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}]_2^+$ $[\text{As}_4\text{S}_6]^{2-}$ [117] и тетракис-бензоилацетонато- европиата пиперидиния $\text{HPip} [\text{Eu}(\text{BA})_4]$ [249] практически не искажен.

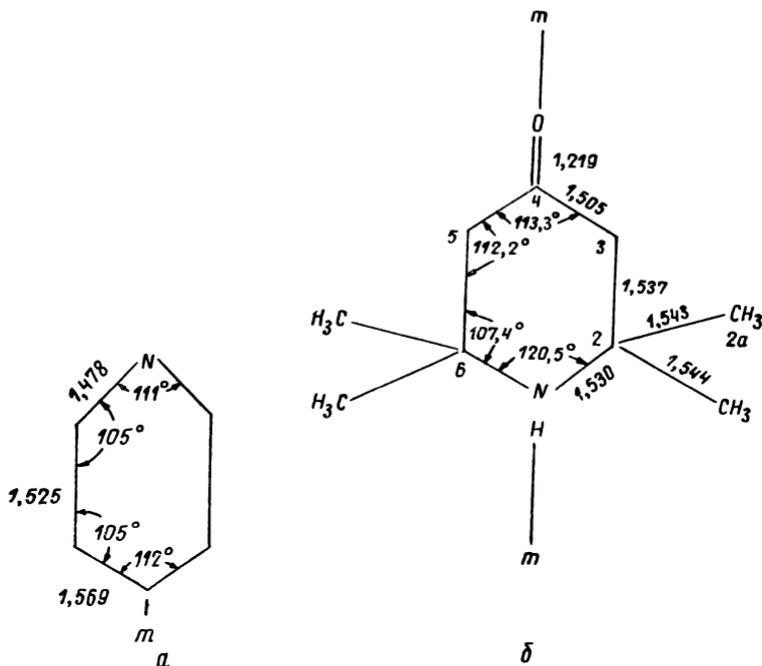


Рис. 21.

а — Хлоргидрат пиперидина. б — Хлоргидрат 2, 2, 6, 6-тетраметил-4-пиперидона

Изучение бромгидрата петидина $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_2 \cdot \text{HBr}$ предпринято [118] с целью установления ориентации фенильного заместителя в положении 4 (рис. 22а), поскольку, как и морфин, это соединение обладает наркотическим действием. Предположение о том, что в молекуле петидина, как и у морфина, фенильное кольцо ориентировано аксиально, опровергнуто данными рентгеноструктурного анализа: оказалось, что фенильное кольцо занимает экваториальную позицию и практически копланарно со связью $\text{C}_{(2)}-\text{C}_{(3)}$ кольца. Группа CH_3 при атоме N и связь $\text{C}_{(3)}-\text{C}(\text{=O})$ находятся в экваториальном положении. Другое связанное с первым существенное отличие между петидином и морфином заключается в том, что «длина» молекулы (расстояние $\text{C}_{(6)} \cdots \text{C}_{(4')}$) у петидина (9,61Å) существенно больше, чем у морфина (6,75Å).

Другое производное пиперидина — хлоргидрат 1-(1-фенилциклогексил)-пиперидина (сернул) $C_{17}H_{25} \cdot HCl$ — также обладает [121] нейротропным действием. Циклогексановое и пиперидиновое кольца (рис. 22б) имеют обычную конформацию кресла, двугранный угол между их средними плоскостями 15° . Фенильное кольцо имеет экваториальную ориента-

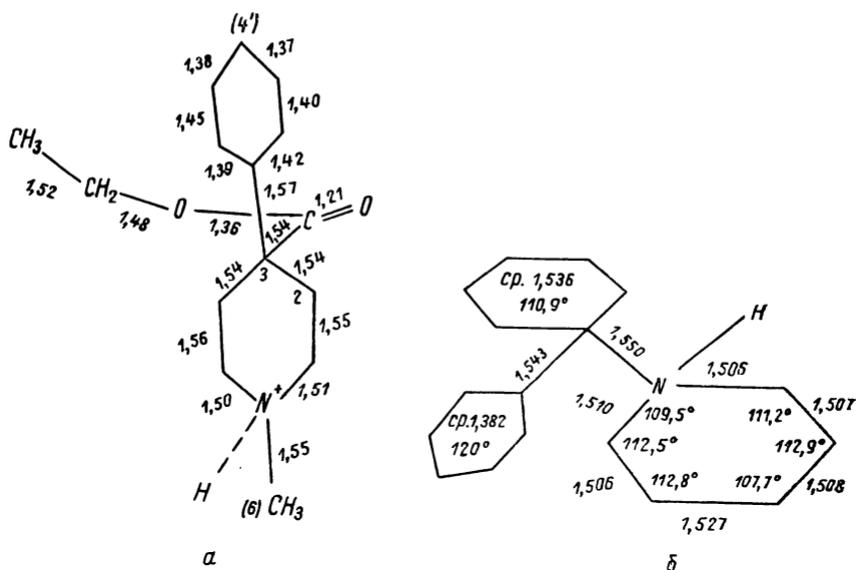


Рис. 22.

а — Бромгидрат петидина. б — Хлоргидрат 1-(1-фенилциклогексил)пиперидина

цию относительно циклогексанового (угол между их средними плоскостями 110°) и практически перпендикулярно (96°) пиперидиновому кольцу. Такая конфигурация катиона, по-видимому, создает в нем минимальные стерические препятствия, что проявляется в слабом искажении конформации циклов.

Нельзя не отметить, что пиперидиновый фрагмент является важной составной частью природных соединений — алкалоидов, и его стереохимия зачастую определяет их наиболее существенные свойства.

К таким соединениям относятся вералкамин [(22 S : 25 S) — 22,26-эпимино-17 β -метил-18-норхолеста-5,12-диен-3 β , 16 β -диол] $C_{27}H_{43}NO_2$, изученный в кристалле [119] в виде йодгидрата сольвата с метанолом, а также алкалоид Solanum (20 R : 22 S : 25 S) — 22,26-эпимино-5 α -холестантриол-3 β , 16 α , 20, изученный [120] в виде йодгидрата. Оба они содержат (рис. 23а, 23б) полициклический скелет, соединенный с

пиперидиновым кольцом. У обоих соединений пиперидиновое кольцо может быть рассмотрено как несущее объемистый заместитель при атоме С в положении 1. Существенную роль при определении конфигурации молекул играет образование внутримолекулярной водородной связи между группой $O_{(16)}H$ (донор) и атомом N (акцептор) длиной 2,94 и 2,76 А

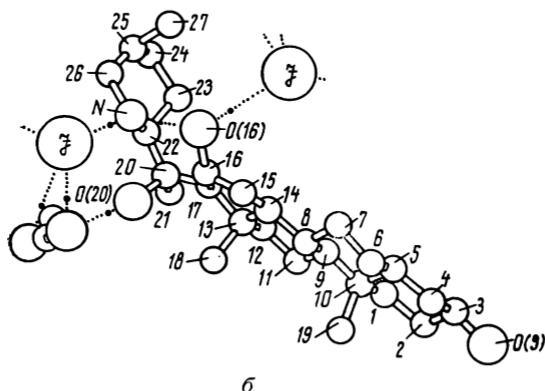
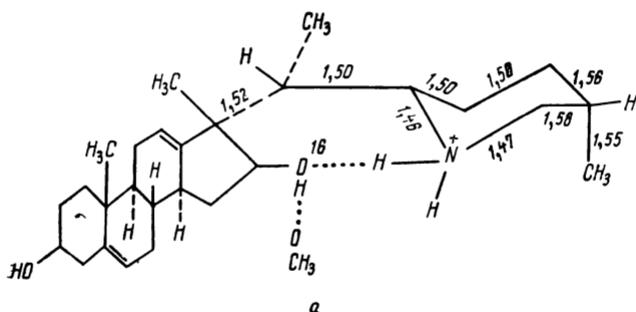


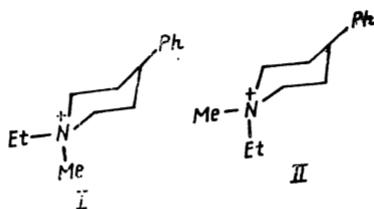
Рис. 23.

а — Йодгидрат вералкамина. б — (20 R : 22 S ; 25 S)-22,26-эпимино-5β-холестантриол-(3 α, 16 α, 20)

соответственно; при этом происходит замыкание семичленного цикла с участием атома N. Протон при атоме N выступает в качестве донора при образовании межмолекулярных водородных связей.

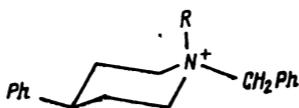
Ранее уже была отмечена существенная роль рентгеноструктурного анализа в определении ориентации заместителей пиперидинового ядра, тем более в связи с возможностью существования конформеров. Вследствие этого в последнее время появились работы, изучающие возможность управле-

ния механизмом стереоселективности при введении четвертого (неводородного) заместителя при атоме N (так называемая N-кватернизация). Так, при метилировании 1-этил-4-фенилпиперидина возможно получение двух изомеров,



ров, однако, главным продуктом, как показало рентгеноструктурное исследование перхлората 1-этил-1-метил-4-фенилпиперидиния $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{NClO}_4$ [122], является изомер I с аксиальной ориентацией группы CH_3 .

Систематическое изучение ориентации бензильного заместителя при атоме N у продуктов реакции N-метил-, N-этил- и N-изопропил-4-фенилпиперидина с бензилхлоридом проведено авторами работ [123, 124]. Ими показано, что в молекулах 1-метил-, 1-этил- и 1-изопропил-1-бензил-4-фенилпиперидинийхлорида,



где $\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 и $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, бензильная группа имеет экваториальное расположение и, таким образом, при осуществлении данной реакции предпочтительней является экваториальная атака. Согласно данным по кинетике реакций, преобладает экваториальная атака (растворители: ацетон, метанол). Показано также, что в изученном ряду $\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 и *изо*- C_3H_7 происходит возрастание константы скорости.

Как известно, атом N молекулы пиперидина содержит неподеленную пару электронов, которая и присоединяет протон с образованием пиперидиний-катиона. Возможности донирования этой неподеленной пары на вакантные орбиты атома переходного металла с образованием координационной связи азот→металл могут быть рассмотрены на примере комплекса с йодидом серебра $\text{AgJ}\cdot\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$. Структура построена из тетраэдрических кластеров ионов J^- с ионами Ag^+ , расположенными на гранях тетраэдра. Такие кластерные ячейки объединены между собой в направлении оси *b*

кристалла молекулами пиперидина: каждый атом N донирует неподеленную пару на орбиты Ag^+ и образует слабую водородную связь длиной 3,29А с ионами J^- ниже и выше расположенных тетраэдров. Расстояние $Ag \cdots N$ 2,34А промежуточное между 2,22А в $AgCNS$ с ковалентной связью и 2,561А в AgN_3 с порядком связи 0,25. Валентные углы $CNAg$ 114° и 115° .

Заканчивая рассмотрение соединений, содержащих пиперидиний-катион, и переходя к описанию собственно производных пиперидина, целесообразно рассмотреть результаты

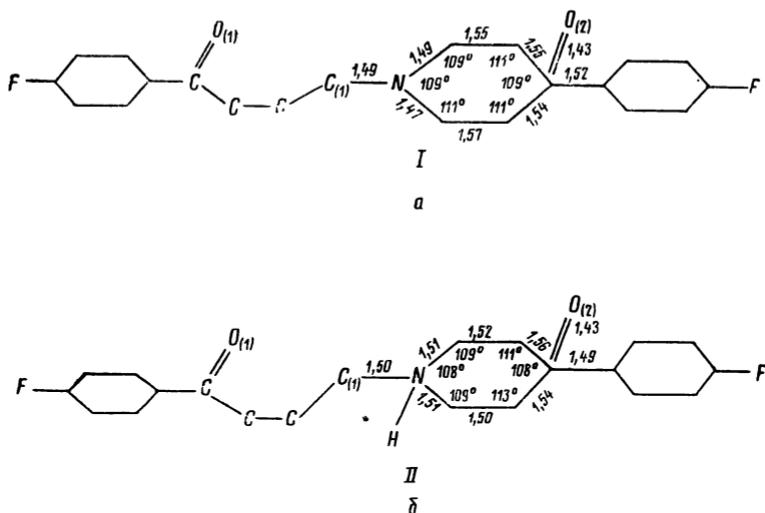


Рис. 24.

а — 4'-Фтор-4-[1-[4-окси-4-(4'-фтор)-фенилпиперидино]]-бутирофенон, **б** — Его хлоргидрат

рентгеноструктурного исследования [126] 4'-фтор-4-[1-[4-окси-4-(4'-фтор)-фенилпиперидино]]-бутирофенона $C_{21}H_{23}O_2NF_2$ (I) и его хлоргидрата $C_{21}H_{23}O_2NF_2 \cdot HCl$ (II), поскольку имеется возможность сопоставления молекулы I и ее катиона $[I \cdot H]^+$ (II). Длины связей и валентные углы в пиперидиновом кольце I и II (см. рис. 24) различаются незначительно.

Конформация молекулы и катиона, однако, заметно различается поворотом заместителей относительно пиперидинового кольца: так, в отличие от I у II фенильная группа практически перпендикулярна средней плоскости пиперидинового кольца. Тем не менее, ориентация заместителей у соединений I и II одинакова: группа OH находится в аксиальном, а фенильное кольцо и связь $N-C_{(1)}$ в экваториаль-

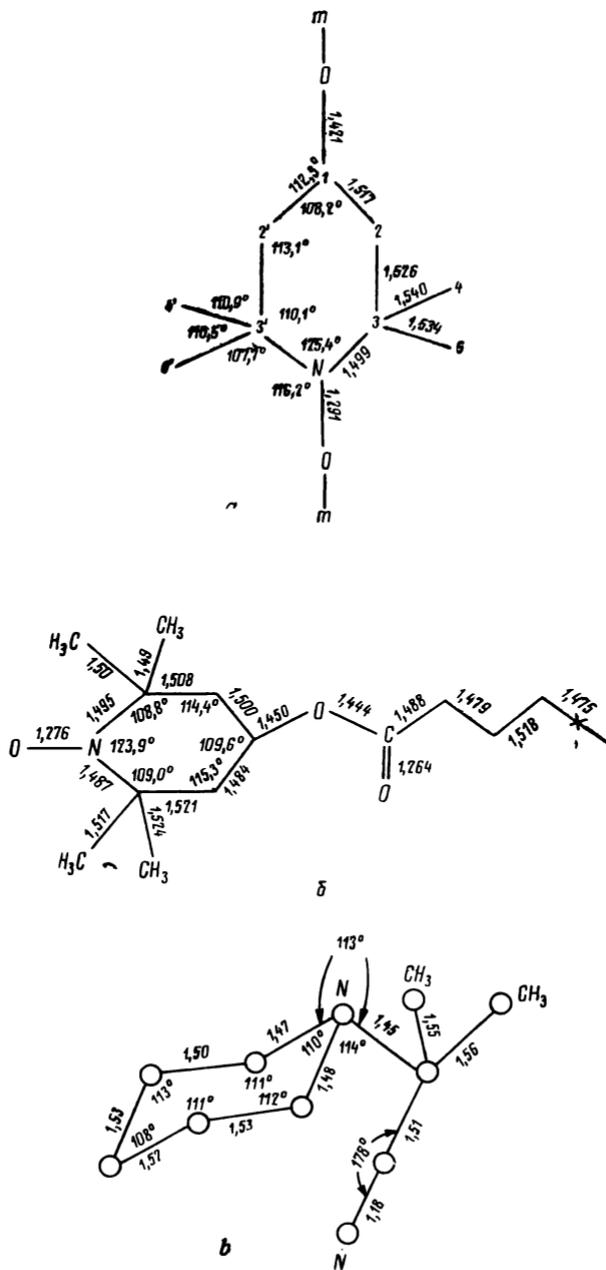


Рис. 25.

а — N-Окись 2,2,6,6-тетрамтил-4-пиперидинол-1-оксила. б — Ди-(2,2,6,6-тетрамтил-4-пиперидинил-1-оксил). в — Диметилпиперидиноацетонитрил

ном положении. Дальнейшее различие между I и II проявляется в системе межмолекулярных водородных связей: в I $O_{(2)}-H \ N$ длиной 2,85А; в II $O_{(2)}-H \ O_{(1)}$ 2,89А и $N-H \cdots \cdots Cl$ 3,06А.

При рассмотрении молекул собственно производных пиперидина, которое уже начато с описанной выше структуры I, следует отметить, что в них зачастую атом Н при атоме N замещен на какой-либо атом или функциональную группу.

К числу таких производных относятся молекулы N-оксидов пиперидина — 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинол-1-оксида $C_9H_{18}NO_2$ (структура определена автором [114] и уточнена в работе [112]) и ди-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил-1-оксида) $C_{26}H_{46}N_2O_6$ [245]. Внутрициклический валентный угол при атоме N в пиперидиновом цикле молекул (рис. 25а, и 25б) 125,4° и 123,9° значительно больше внециклических 116,2° и 116,5°, что, как и в случае ранее рассмотренной молекулы 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидона (см. стр. 152) (угол CNC 120,5°) обусловлено наличием объемистых заместителей (групп CH_3) в положениях 2 и 6. Координация атома N промежуточная между плоской тригональной и пирамидальной: связь N—O образует с плоскостью CNC угол 15,8° в первой молекуле и 18,2° во второй.

Практически пирамидальная конфигурация атома N осуществляется [127] в молекуле диметилпиперидин-ацетонитрила (рис. 25в), при этом нитрильная группа занимает аксиальное положение, а метильные — экваториальное.

Рентгеноструктурное исследование β- и γ-изомеров болеутоляющего препарата промедола (1,2,5-триметил-4-фенилпиперидин-4-ола) $C_{14}H_{21}ON$ показало [128], что у обоих изомеров (рис. 26а) все три метильные группы имеют экваториальное расположение; различие найдено лишь в ориентации фенильного кольца. У более активного β-изомера последнее, как и у морфина, в аксиальном положении, у γ-изомера оно ориентировано экваториально. Несмотря на различие в ориентации фенильного заместителя, у обоих изомеров имеются короткие внутримолекулярные контакты между атомами Н в орто-положении фенильного кольца и атомами Н метильной группы CH_3 (2,07 и 1,97А), атомом О группы OH ($H \cdots \cdots O$ 2,39 и 2,44А), что придает молекулам стерическую перегруженность. Основные отличия между изомерами следующие: у β-изомера пиперидиновое кольцо более гофрировано и аксиальная связь $C_{(4)}-C_{(9)}$ на 17,3° отклоняется от идеального положения, тогда как у γ-изомера отклонение аксиальной связи $C_{(4)}-O_{(15)}$ составляет лишь 1,8°. Имеется также

различие в характере водородных связей: в кристалле β -изомера две водородные связи $O-H \cdots N$ имеют *цис*-ориентацию по отношению к плоскости пиперидинового кольца, тогда как у γ -изомера она имеет *транс*-ориентацию. Возможно, что обезболивающая активность β -изомера возрастает

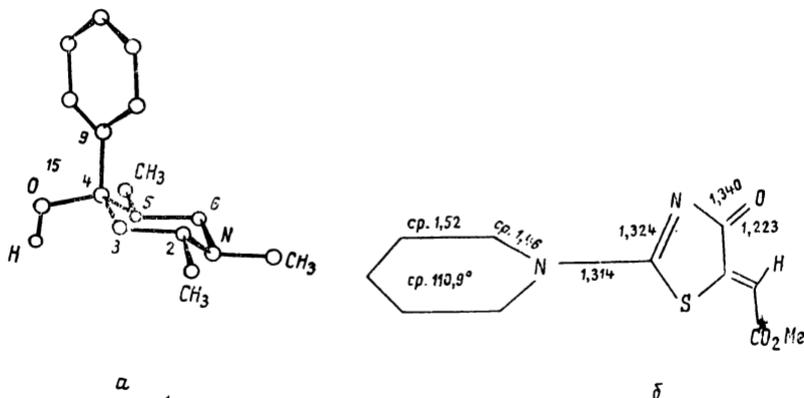


Рис. 26.

a — 1,2,5-Триметил-4-фенилпиперидин-4-олы (промедольные спирты)
b — 5-Метоксикарбонилметилден-2-пиперидино- Δ -тиазолин-4-он

ет, когда молекула может принять такую геометрию, что донорный и акцепторный атомы водорода той же самой молекулы будут иметь *цис*-ориентацию относительно пиперидинового кольца.

Кристалл сольвата с пиперидином кислого *тетра*кис-бензоилацетоната гадолиния $HGd(BA)_4 \cdot xPip$ содержит [250] переменное количество молекул пиперидина: на воздухе пиперидин теряется, однако, при этом разрушения кристаллов не происходит. Было предположено, что структура содержит пиперидиний-катион, который после отщепления протона с передачей его атому O лиганда выветривается. Детальный анализ структуры кристалла обнаружил присутствие трех статистически не упорядоченных молекул пиперидина в каналах сечением $7 \times 9 \text{ \AA}$. При этом возможно, что молекулы пиперидина находятся в кристалле в трех формах: кресла, ванны и с *гош*-конформацией. В совокупности с отсутствием водородных связей это указывает, что вещество является кислотой $H Gd(BA)_4 \cdot xPip$ и содержит не ионы, а молекулы пиперидина.

Стремление атома N пиперидинового цикла достигнуть плоской тригональной конфигурации может быть иллюстрировано на примере молекулы 5-метоксикарбонилметилден-2-пиперидино- Δ -тиазолин-4-она $C_{11}H_{14}N_2O_3S$, у которой [129]

пятичленное гетероциклическое кольцо (рис. 26б) соединено с пиперидиновым циклом связью С—N. Длина последней 1,314А несколько больше стандартной двойной 1,265А, что указывает на делокализацию неподеленной пары электронов атома N по этой связи в электронную систему кольца.

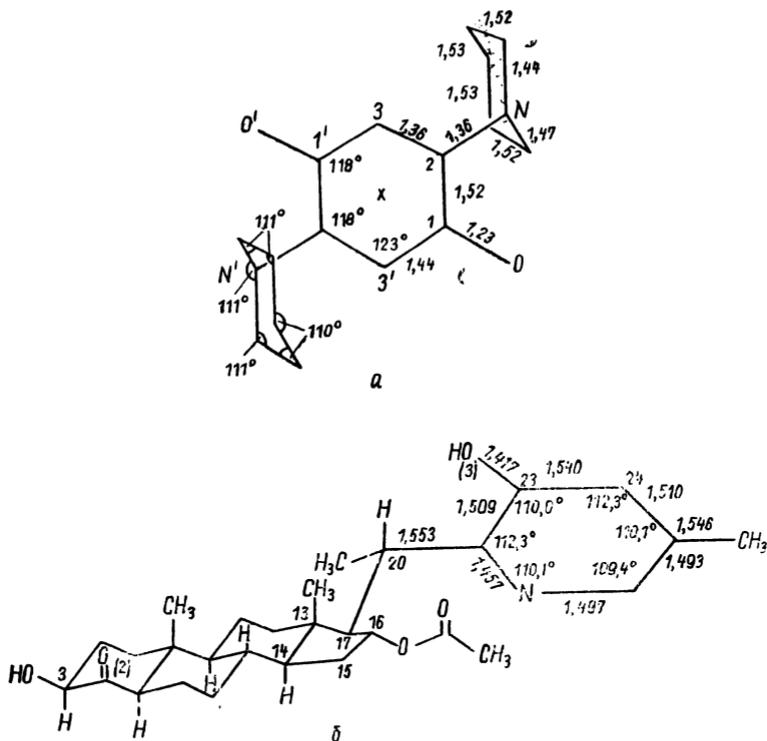


Рис. 27.

а — 2,5-Пентаметиленимино-1,4-бензохинон, б — Солафиллидин

Подобная картина наблюдается [130, 131] в молекуле 2,5-пентаметиленимино-1,4-бензохинона $C_{16}H_{22}N_2O_2$, в которой (рис. 27а) пиперидиновые кольца выступают в роли заместителей при атомах С бензохинонового кольца. Действительно, распределение связей в последнем ($C_{(1)}-C_{(2)}$ 1,52А ординарная, $C_{(1)}-C_{(3')}$ 1,44А частично двойная, $C_{(2)}-C_{(3)}$ 1,36А практически двойная) отличается от обычного у бензохинона, что в совокупности с кратным характером связи $C_{(2)}-N$ (1,36А) также свидетельствует о делокализации неподеленной пары атома N по цепочке $N-C_{(2)}-C_{(3)}-C_{(1)}$. Судя по обычной длине карбонильной связи $C_{(1)}-O$ (1,23А), эта делокализация на нее практически не распространяется.

Молекула солафиллидина $C_{29}H_{47}NO_5$ принадлежит [132] к группе уже частично изученных (см. стр. 156) алкалоидов *Solanum*. Пиперидиновое кольцо молекулы (рис. 276) объединено со стероидным ядром (все кольца в *транс*-сочленении, торзионный угол $C_{(17)}C_{(13)}C_{(14)}C_{(15)}$ $46^{\circ}20'$ близок к обычному 45°) при помощи тетраэдрического атома $C_{(20)}$. Средняя плоскость пиперидинового кольца и плоскость ацетильной группы практически параллельны и лишь на 11° отклоняются от положения, перпендикулярного к средней плоскости стероидного ядра (его длина $C_{(3)}\cdots C_{(16)}$ $9,11\text{Å}$). Длины связей и валентные углы в пиперидиновом кольце нормальные, торзионные углы относительно его связей варьируют в пределах $49,8-63,0^{\circ}$, при этом наименьший — при связи $C_{(23)}-C_{(24)}$. Атом N выступает в роли донора в межмолекулярной водородной связи $N-H\cdots O_{(2)}$ длиной $3,03\text{Å}$ и в качестве акцептора в связи $O_{(3)}-H\cdots N$ длиной $2,90\text{Å}$.

Переходя к рассмотрению производных фосфоринана* — шестичленного насыщенного цикла с атомом P в качестве гетероатома — следует отметить, что исследования данной

Таблица 10

Производные фосфоринана

Название и формула соединения	Средние длины связей в цикле, Å		Длина внециклической связи P—C, Å	Внутрициклический угол CPC, град
	P—C	C—C		
1-Фенил-4,4-диметоксифосфоринан	1,855	1,526	1,859	97,7
1-Фенил-4-фосфоринанон $C_{11}H_{13}OP$	1,838	1,513	1,837	98,2
<i>Транс</i> -1-метил- <i>трет</i> -бутил-4-фосфоринанол $C_{20}H_{21}OP$	—	1,583	—	97,7

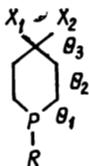
Название и формула соединения	Остальные углы в цикле, град	Торзионные углы** в цикле, град			Ориентация заместителя при атоме P	Литература
		θ_1	θ_2	θ_3		
1-Фенил-4,4-диметоксифосфоринан	112,9—117,8	45,1	57,0	61,4	Аксимальная	[133]
1-Фенил-4-фосфоринанон $C_{11}H_{13}OP$	112,8—117,7	47,0	50,3	56,2	»	[134]
<i>Транс</i> -1-метил- <i>трет</i> -бутил-4-фосфоринанол $C_{20}H_{21}OP$	—	45,3	57,7	59,7	»	[135]

* Обозначения углов см. на стр. 165.

** Сводку структурных данных см. табл. 10.

группы соединений появились лишь в последние годы и число их невелико. Несмотря на это все они имеют цель установления преимущественной ориентации заместителя при атоме Р цикла.

Структурно изученные молекулы 1-фенил-4,4-диметокси-фосфоринана (I) [133], 1-фенил-4-фосфоринана (II) [134] и *транс*-1-метил-*трет*-бутил-4-фосфоринанола (III) [135]:



(I: $R=C_6H_5$, $X_1=X_2=OCH_3$; II: $R=C_6H_5$, вместо X_1 и X_2 атом O; III: $R=CH_3$, $X_1=OH$, $X_2=трет-C_4H_9$); все содержат аксиально ориентированный заместитель R. Шестичленное гетероциклическое кольцо обладает конформацией кресла, уплощенного при атоме Р (см. величины торсионных углов в табл. 10), что, по-видимому, обусловлено [133, 134] отталкиванием между фенильным кольцом и мета-аксиальными протонами. В молекуле соединения II атом Р выходит из плоскости фенильного кольца на 0,29А, в I этот выход меньше (0,11А), поскольку, вместо тригонального атома С в положении 4, присутствует тетраэдрический. Кристалл III содержит две независимые молекулы, объединенные в димер за счет водородной связи $O-H \cdots O$ длиной 2,33А. Вследствие того, что в одной независимой молекуле атом Н образует водородную связь, а в другой нет, молекулы различаются конфигурацией при связи $C_{(кольцо)}-C_{(трет-бутил)}$. В той молекуле, где атом Н участвует в образовании водородной связи, конфигурация скрещенная, а в другой из-за внутримолекулярных невалентных взаимодействий между группой OH и C_4H_9 она отклоняется от скрещенной на 6° .

II. Соединения с двумя гетероатомами в цикле

A. Соединения с атомами O, S и Se в качестве гетероатомов (производные диоксана, дитиана и диселенана)

Среди шестиленных гетероциклических соединений, содержащих в цикле два гетероатома, выделяется группа соединений с атомами O, S и Se в качестве гетероатомов — производные диоксана, дитиана и диселенана. При этом подавляющее большинство из них — это производные наиболее устойчивых молекул с гетероатомами в положениях 1,4. Изуч-

Кристаллические структуры производных 1,4-диоксана, 1,4-дитиана и 1,4-диселенана, определенные до 1967 года

Соединение	Литература
<i>Производные 1,4-диоксана</i>	
<i>Транс</i> -2,3-дибром-1,4-диоксан $C_4H_6Br_2O_2$	[137]
<i>Транс</i> -2,3-дихлор-1,4-диоксан $C_4H_6Cl_2O_2$	[138]
<i>Цис</i> -2,3-дихлор-1,4-диоксан $C_4H_6Cl_2O_2$	[139]
<i>Транс</i> -2,5-дихлор-1,4-диоксан $C_4H_6Cl_2O_2$	[140]
<i>Транс</i> -2-бром-3-хлор-1,4-диоксан $C_4H_6ClBrO_2$	[150]
<i>Цис-анти-цис</i> -2,3,5,6-тетрахлор-1,4-диоксан $C_4H_4Cl_4O_2$	[150]
<i>Транс-цис</i> -2,3,5,6-тетрахлор-1,4-диоксан $C_4H_4Cl_4O_2$	[150]
<i>Транс-анти-транс</i> -2,3,5,6-тетрахлор-1,4-диоксан $C_4H_4Cl_4O_2$	[150]
Комплекс 1 : 1 1,4-диоксана с оксалилхлоридом	[141]
Комплекс 1 : 1 1,4-диоксана с оксалилбромидом	[141]
1,4-Диоксан $C_4H_8O_2$	[142]
	[153]
Комплекс хлорида лития с 1,4-диоксаном $LiCl \cdot C_4H_8O_2$	[143]
Комплекс 1 : 1 1,4-диоксана с дийодацетиленом $C_4H_8O_2 \cdot C_2J_2$	[144]
Комплекс 1 : 1 1,4-диоксана с $N_2O_4 \cdot C_4H_8O_2 \cdot N_2O_4$	[145]
Сольват 1,4-диоксана с серной кислотой $C_4H_8O_2 \cdot H_2SO_4$	[146]
Комплекс 1 : 1 1,4-диоксана с бромом $C_4H_8O_2 \cdot Br_2$	[147]
Комплекс 1 : 1 1,4-диоксана с хлоридом ртути $C_4H_8O_2 \cdot HgCl_2$	[148]
Комплекс 1 : 2 1,4-диоксана с хлором $C_4H_8O_2 \cdot 2Cl_2$	[149]
Комплекс 1 : 2 1,4-диоксана с $JCl \cdot C_4H_8O_2 \cdot 2JCl$	[151]
Комплекс 3 : 1 1,4-диоксана с перхлоратом серебра $3C_4H_8O_2 \cdot AgClO_4$	[152]
<i>Производные 1,4-дитиана</i>	
Комплекс 1 : 2 1,4-дитиана с йодидом сурьмы $C_4H_8S_2 \cdot 2SbJ_3$	[154]
Комплекс 1 : 1 1,4-дитиана с йодоформом $C_4H_8S_2 \cdot CHJ_3$	[155]
Комплекс 1 : 2 1,4-дитиана с йодом $C_4H_8S_2 \cdot 2J_2$	[156]
1,4-Дитиан $C_4H_8S_2$	[157]
	[163]
1,2-Дитиан-3,6-дикарбоновая кислота $C_4H_8O_4S_2$	[158]
Комплекс 1 : 1 1,4-дитиана с дийодацетиленом $C_4H_8S_2 \cdot C_2J_2$	[159]
Квазирацемат (—)-1,2-дитиан-3,6-дикарбоновой кислоты и (+)-1,2-диселенан-3,6-дикарбоновой кислоты $C_6H_8O_4S_2 \cdot C_6H_8O_4Se_2$	[160]
2-Фенил-1,3-дитиан $C_6H_5C_4H_7S_2$	[161]
<i>Транс</i> -2,5-дибром-1,4-дитиан $C_4H_6S_2Br_2$	[162]
<i>Транс</i> -2,3-дихлор-1,4-дитиан $C_4H_6S_2Cl_2$	[171]
β -Дисульфоксид 1,4-дитиана $C_4H_8O_2S_2$	[164]
<i>Транс</i> -2-бром-3-хлор-1,4-дитиан $C_4H_6S_2ClBr$	[171]
1,4-Дитиан-1,4-диоксид $C_4H_8O_2S_2$	[165]
<i>Транс</i> -2,5-дихлор-1,4-дитиан $C_4H_6S_2Cl_2$	[171]
<i>Транс</i> -2,3-дибром-1,4-дитиан $C_4H_6S_2Br_2$	[171]
<i>Производные 1,4-диселенана</i>	
Тетрахлорид 1,4-диселенана $C_4H_3Se_2Cl_4$	[166]
Комплекс 1 : 2 1,4-диселенана с йодоформом $C_4H_8Se_2 \cdot 2CHJ_3$	[167]
Комплекс 1 : 2 1,4-диселенана с йодом $C_4H_8Se_2 \cdot 2J_2$	[168]
1,2-Диселенан-3,6-дикарбоновая кислота $C_6H_8O_4Se_2$	[158]

Соединение	Литература
Комплекс 1:1 1,4-диселенана с дийодацетиленом $\text{H}_4\text{H}_8\text{Se}_2 \cdot \text{C}_2\text{I}_2$	[159]
Квазирацемат (—)-1,2-дитиан-3,6-дикарбоновой кислоты и (+)-1,2-диселенан-3,6-дикарбоновой кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{S}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{Se}_2$	[160] [169]
1,4-Диселенан $\text{C}_4\text{H}_8\text{Se}_2$	
<i>Смешанные производные</i>	
Комплекс 1:2 1,4-селенотиана с йодом $\text{C}_4\text{H}_8\text{SSe} \cdot 2\text{I}_2$	[170]
Комплекс 1:2 1,4-селенооксана с йодом $\text{C}_4\text{H}_8\text{OSe} \cdot 2\text{I}_2$	[172]

Таблица 12

Межатомные расстояния и углы у производных 1,4-диоксана, 1,4-дитиана и 1,4 диселенана

Соединение	Средняя длина связи (Å) C—X, где X=O, S, Se	Средний валентный угол CXC, Град	Средняя длина связи C—C, Å	Средний валентный угол XCC, град	Торсионные углы относительно связей в кольце, град	Литература	№ рисунка
------------	---	----------------------------------	----------------------------	----------------------------------	--	------------	-----------

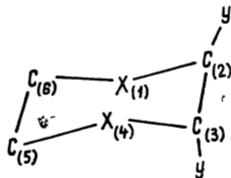
Производные 1,4-диоксана

<i>Транс-син-транс</i> -2,3,5,6-тетрахлор-1,4-диоксан $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_4$	1,398	119,4	1,502	113,9	38,3— —40,5	[173]	
Комплекс 1:2 1,4-диоксана с ацетилацетонатом ванадила $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_{12}\text{V}_2$	—	—	—	—	—	[174]	
Комплекс 2:1 1,4-диоксана с бромидом ртути $\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	1,45	106	1,54	106	66,0— —66,3	[175]	
Комплекс 1,4-диоксана с двуххлористым германием $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{GeCl}_2$	1,42	111,2	1,50	108,3	—	[176]	
<i>Бис</i> -(триметилалюминий) диоксанат $[\text{Al}(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	1,46	108,2	1,43	91,1	—	[177]	
Моногидрат комплекса 1,4-диоксана с хлоридом лития $\text{LiCl} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,45	110,7	1,45	110,3	—	[178]	

Соединение	Средняя длина связи (А) C—X, где X=O, S, Se	Средний валентный угол CXC, град	Средняя длина связи C—C, А	Средний валентный угол ХСС, град	Торсионные углы относительно связей в кольце, град	Литература	№ рисунка
<i>Производные 1,4-дитиана</i>							
Комплекс 1:2 1,4-дитиана с JBr C ₄ H ₈ S ₂ ·2JBr	1,816	100,0	1,523	111,8	61,4— —68,8	[179]	
<i>Смешанные производные</i>							
<i>Транс</i> -2,3-дихлор-1,4-тиооксан C ₄ H ₈ OSCl ₂	C—O 1,412 C—S 1,808	COC 117,4 CSC 96,8	1,522	113,6	48,9— —60,5	[180]	28a
Дихлоробис (1,4-тиооксан) ртути (2+) C ₈ H ₁₆ Cl ₂ HgO ₂ S ₂	C—O 1,38 C—S 1,84	COC 119 CSC 96,5	1,48	113	—	[181]	
S-Окись (2R,4S,6S)-2-оксиметил-6-метоксин-1,4-оксатиана C ₆ H ₁₂ O ₄ S	C—O 1,414 C—S 1,798	COC 114,5 CSC 94,4	1,532	110,8	55,4— —69,5	[182]	28б
Комплекс 1:1 1,4-оксаселенана с JCl C ₄ H ₈ OSe·JCl	C—O 1,42 C—Se 1,98	COC 111 CSeC 96	1,55	112	42—78	[183]	
4,4-Дибромид 1,4-тиаселенана C ₄ H ₈ SSeBr ₂	C—S 1,81 C—Se 2,02	CSC 97 CSeC 105	1,52	114	31—76	[184]	

чение данной группы соединений привлекло исследователей* с нескольких точек зрения.

В первую очередь, выделяется группа галогенпроизводных (в основном дизамещенных в положениях 2,3):



* Сводку структурных работ до 1967 года см. табл. 11; сводку работ с 1967 года. см. табл. 12.

Подробное рассмотрение геометрии галогенпроизводных 1,4-диоксана, 1,4-тиоксана, 1,4-дитиана и 1,4-дитиан-1,4-диоксида авторами обзорной статьи [150] показало, что шестичленные гетероциклические кольца всех молекул имеют конформацию кресла и, за исключением молекулы *цис*-2,3-дихлор-1,4-диоксана, атомы галогенов занимают аксиальное положение. Анализ межатомных расстояний в данной группе молекул позволил также прийти к выводу, что, во-первых, длины связей C—X (X=O, S) с участием атомов C, несущих в качестве заместителей атомы галогена Y, значительно короче остальных длин связей C—X, во-вторых, длины аксиальных связей C—Y (Y=Cl, Br) увеличены по сравнению со стандартными односвязными. При этом большинство эндоциклических валентных углов, за исключением CSC, больше идеального тетраэдрического 109,5°, что в совокупности с величинами торзионных углов указывает на уплощение кресла у галогензамещенных производных по сравнению с незамещенными соединениями. Следует отметить, что у производных 1,4-дитиана эти эффекты выражены более слабо, чем у производных 1,4-диоксана, что, по-видимому, связано с относительно малой величиной валентного угла CSC.

Важной особенностью *транс*-2,3-дизамещенных производных является то, что *анти*-группировка Y—C—C—Y отклоняется от планарности; векторы C—Y при атомах C₍₂₎ и C₍₃₎ не параллельны, а пересекаются под углом 151—167°. При этом валентные углы CCY (ср. ~106,5°) несколько меньше идеального тетраэдрического.

По мнению авторов работы [150], ответственным за обнаруженные аномалии является аномерный эффект, аналогичный рассмотренному у производных сахаров (см. стр. 117). Анализ геометрии возможных конформеров с привлечением представления о диполь-дипольном взаимодействии связей C—Y показывает, что у реально реализующегося аксиального конформера имеет место лишь одно *гош*-взаимодействие между неподеленными парами атомов галогена, тогда как у экваториального конформера — два. Возможное объяснение аномалий в длинах связей у систем C—X—C—Y заключается в делокализации несвязывающих электронов атомов X (X=O, S) на антисвязывающие σ -орбитали связей C—Y. Этот тип делокализации ведет к усилению связей C—X и ослаблению связей C—Y.

Типичным примером проявления этого эффекта может служить молекула *транс-син-транс*-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-диоксана C₄H₄O₂Cl₄ [173]. В ней связи C—O имеют неравную длину 1,386 и 1,409Å, C—Cl 1,808 и 1,803Å увеличены по сравнению с ординарной 1,79Å. Из-за невалентного взаимо-

действия атомов Cl угол COC $119,4^\circ$ заметно больше $111,5^\circ$ в эфирах, CCO $113,9^\circ$ также больше $109,2^\circ$ в 1,4-диоксане и 110° в диэтиловом эфире. Кресло заметно уплощено: средний торзионный угол относительно связей кольца $39,8^\circ$ значительно меньше $57,9^\circ$ у диоксана.

Аналогичная картина наблюдается [180] у смешанного производного 1,4-диоксана и 1,4-дитиана — молекуле *транс*-2,3-дихлор-1,4-тиоксана $\text{C}_4\text{H}_8\text{OSCl}_2$ (рис. 28а). Связь $\text{C}_{(1)}\text{—O}$ длиной 1,378 Å значительно короче $\text{C}_{(4)}\text{—O}$ 1,447Å, а $\text{C}_{(1)}\text{—Cl}_{(1)}$ 1,842 Å длиннее односвязного расстояния 1,79 Å. Связи $\text{C}_{(2)}\text{—S}$ 1,795Å и $\text{C}_{(3)}\text{—S}$ 1,820 Å разнятся меньше, чем C—O , связь $\text{C}_{(2)}\text{—Cl}_{(2)}$ менее удлинена, чем $\text{C}_{(1)}\text{—Cl}_{(1)}$. Последнее свидетельствует о корреляции между величиной диспропорционирования связей C—X и длиной связи C—Y .

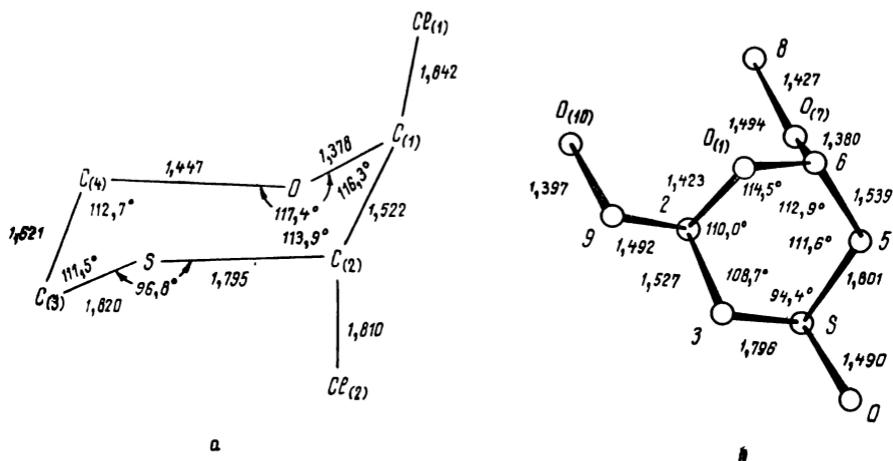


Рис. 28.

а — *Транс*-2,3-дихлор-1,4-тиоксан. б — S-Окись (2R, 4R, 6S)-2-оксиметил-6-метокси-1,4-оксатиан

Другое смешанное производное — S-окись (2R, 4R, 6S)-2-оксиметил-6-метокси-1,4-оксатиана $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$ — содержит [182] фрагмент $\text{O}_{(10)}\text{C}_{(9)}\text{C}_{(2)}\text{O}_{(1)}\text{C}_{(6)}\text{O}_{(7)}\text{C}_{(8)}$ (рис. 28б) метил- α -D-глюкопиранозида; группа CH_2OH имеет экваториальное, а OCH_3 аксиальное расположение. Конфигурация групп относительно связей $\text{C}_{(6)}\text{—O}_{(7)}$ и $\text{C}_{(2)}\text{—C}_{(9)}$ *гош*—*транс*, как и в большинстве производных сахаров. Аномерная связь $\text{C}_{(6)}\text{—O}_{(7)}$ 1,38Å на 0,03Å короче найденной у метил- α -D-глюкопиранозида, $\text{C}_{(2)}\text{—C}_{(9)}$ 1,49Å, как обычно, короче кольцевых C—C (1,54Å). Валентный угол при кольцевом атоме $\text{O}_{(1)}$ $114,5^\circ$ несколько больше среднего $113,3^\circ$ у пиранозных саха-

ров, $O_{(1)}C_{(6)}O_{(7)}$ 112° и $O_{(7)}C_{(6)}C_{(5)}$ 107° согласуются с найденными у аксиальных гликозидов. В сравнении с данной молекулой в рассмотренной ранее молекуле *транс*-2,3-дихлор-1,4-тиоксана кольцо более уплощено, угол CSC $96,8^\circ$ больше $94,4^\circ$, как и COS $117,4^\circ$ больше $114,5^\circ$. В обеих молекулах угол CSC значительно меньше, чем у *транс*-2,3-дихлордитиана ($100,4^\circ$), а COS больше, чем у *транс*-2,3-дихлордиоксана ($112,5^\circ$) (см. табл. 11).

Молекула 4,4-дибромида 1,4-тиаселенана $C_4H_8SSeBr_2$ является [184] смешанным производным 1,4-дитиана и 1,4-диселенана и содержит два ковалентно связанных с атомом Se атома Br (средняя длина связи Se—Br 2,546 Å). Шестичленный цикл существенно искажен: наибольшее уплощение кресла наблюдается вблизи атома Se (торзионные углы относительно связей Se—C 31° и 33°), наибольшее гофрирование имеет место вблизи атома S (торзионные углы относительно связей S—C 74° и 76°). Валентный угол CSC 97° на 8° меньше угла CSeC 105° ; группировка BrSeBr на $4,9^\circ$ отклоняется от линейности.

Другая группа соединений охватывает комплексы 1,4-диоксана и его производных с металлами различных групп. Диоксан может являться бифункциональным донором и связывать два атома металла. Так, в молекуле *бис*-(триметилалюминий)-диоксана $[Al(CH_3)_2]_2 \cdot C_4H_8O_2$ каждая из двух групп $Al(CH_3)_2$ образует с двумя атомами O диоксанового кольца связь Al—O [177]. Последняя длиной 2,02 Å лишь ненамного больше средней длины связи Al—C 1,96 Å. Координация атома Al искаженная тетраэдрическая: углы CAIC 116 — 117° значительно больше CAIO 100 — 102° , что объясняется большей поляризацией связей Al—O по сравнению с Al—C. Трехкоординационный атом O имеет, как обычно, пирамидальную конфигурацию, углы AIOC 122° и COS 108° .

Комплексы бромида ртути с 1,4-диоксаном $HgBr_2 \cdot 2C_4H_8O_2$ [175] и хлорида ртути с 1,4-тиоксаном $HgCl_2 \cdot 2C_4H_8OS$ [181] обладают различным строением, несмотря на большое сходство. В первом из них молекула диоксана является бифункциональным лигандом, образуя с двумя атомами Hg связи Hg—O длиной 2,832 Å. Координация атомов Hg дополняется до октаэдрической взаимодействием с атомами Br соседних молекул. Ковалентные связи Hg—Br имеют длину 2,433 Å. Во втором комплексе молекулы 1,4-тиоксана выступают в роли монофункционального донора, каждая из них образует связь Hg—S длиной 2,53 Å. Координация атома Hg несколько искаженная тетраэдрическая, связи Hg—Cl имеют среднюю длину 2,48 Å. Связи Hg—S занимают экваториальное положение по отношению к шес-

тичным циклам. Последние в различной степени искажены: в одном из них выход атомов S и O из плоскости, проходящей через четыре атома C, составляет $-0,95$ и $+0,63\text{Å}$; в другом выход составляет $-0,77$ и $+0,45\text{Å}$.

В комплексе 2 : 1 ацетилацетоната ванадила с 1,4-диоксаном $[\text{VO}(\text{Acac})_2]_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ каждая молекула диоксана координирована [174] с двумя атомами V на расстоянии 2,51Å, дополняя их координацию до октаэдрической. Межатомные расстояния $\text{V}=\text{O}$ 1,62Å, $\text{V}-\text{O}(\text{Acac})$ 1,99Å. Молекулы диоксана неупорядоченно располагаются в положении с симметрией *m*, распределяясь четырьмя атомами C по двум эквивалентным позициям.

Структура моногидрата комплекса 1 : 1 хлорида лития с 1,4-диоксаном $\text{LiCl}\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ построена [178] из цепочек $(\text{Li}^+\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_n$, в которых бифункциональные молекулы диоксана объединяют между собой ионы Li^+ . Таким образом, каждый ион Li^+ в цепочке координирован двумя атомами O двух молекул диоксана (1,96 и 1,97 Å), одной молекулой воды (1,90 Å) и ионом Cl^- (2,35Å). Последние также образуют цепочки $(\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O})_n$ за счет водородных связей $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}^-$. Взаимодействие между цепочками осуществляется за счет координации $\text{Li}^+-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$.

Аналогичным образом построен [176] и кристалл комплекса двуххлористого германия с 1,4-диоксаном $\text{GeCl}_2\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, однако между бесконечными цепями $\dots-\text{GeCl}_2-\text{OC}_4\text{H}_8\text{O}-\dots$ осуществляется лишь ван-дер-ваальсово взаимодействие. Атом Ge затрачивает на образование связей лишь три взаимно перпендикулярные *p*-орбитали. Две из них используются на связи с атомами Cl ($\text{Ge}-\text{Cl}$ 2,26Å), а третья взаимодействует с двумя атомами O двух молекул диоксана на расстояниях 2,41 и 2,48Å, заметно превышающих сумму ковалентных радиусов 1,88Å.

Третью группу соединений диоксанового, дитианового и диселенового ряда составляют комплексы с молекулами галогенов. Интерес к изучению этой группы соединений диктовался возможностью образования молекулярных комплексов с переносом заряда. Действительно, в частности, Хасселю удалось выявить ряд закономерностей в образовании, структуре и свойствах таких комплексов, за что в 1970 году он был удостоен Нобелевской премии.

К этой группе соединений примыкает комплекс 1 : 2 1,4-дитиана с $\text{JBr}-\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2\cdot 2\text{JBr}$. В нем молекулы JBr присоединены [179] к атомам S молекулы дитиана при помощи атомов J. Длина экваториально расположенных связей $\text{S}-\text{J}$ 2,687Å на 0,32Å больше суммы ковалентных радиусов 2,37Å, но значительно короче 2,867Å, найденной в аналогичном комплексе с йодом. Это обстоятельство, по-видимому, обусловлено

большей акцепторной способностью JBr по сравнению с J₂. Межатомное расстояние J—Br 2,646Å также увеличено по сравнению с 2,470Å в изолированной молекуле JBr.

Аналогичный характер носит взаимодействие молекулы JCl с атомом Se в комплексе 1:1 1,4-оксаселенана с JCl—C₄H₈OSe·JCl [183]. Межатомное расстояние Se—J 2,630Å короче найденного 2,755Å в комплексе с J₂, расстояние J—Cl 2,73Å значительно больше суммы ковалентных радиусов 2,32Å, и таким образом можно полагать, что структура носит ионный характер [C₄H₈OSeJ]⁺Cl⁻.

Среди шестичленных гетероциклических соединений с атомами O, S и Se в качестве гетероатомов в положениях 1,3 изучена [185] молекула 2-*n*-хлорфенил-1,3-диоксана C₁₀H₁₁ClO₂. Диоксановое кольцо молекулы имеет конформацию кресла, несколько более гофрированного в области фрагмента O—C—O (средний торзионный угол относительно этих связей 62,5°, остальные 55—59°). Фенильное кольцо является заместителем при атоме C фрагмента O—C—O и имеет экваториальное расположение. Оно несколько нарушает некристаллографическую симметрию C_s молекулы, найденную расчетным путем: двугранные углы между плоскостью фенильного кольца и плоскостями, проходящими через атомы C_(фенил)C_(диоксан)O, равны 35° и 25°. Средние длины связей C—C и C—O в диоксановом кольце 1,50 и 1,43Å, валентные углы при атомах O 111°, при атомах C 109°.

Б. Соединения с атомами N в качестве гетероатомов (производные пиперазина)

Группа соединений с двумя атомами N в положениях 1,4 в качестве гетероатомов — производные пиперазина* — изучены довольно мало**.

Молекула пиперазина C₄H₁₀N₂, изученная в кристаллическом состоянии [191] в виде гексагидрата, содержит центросимметричное шестичленное гетероциклическое кольцо в конформации кресла с атомами N, выходящими на 0,68Å в противоположные стороны из плоскости, проходящей через четыре атома C кольца. Средние длины связей в кольце: C—C 1,491Å, C—N 1,458Å; валентные углы: CNC 109,3°, NCC 109,8°. Как и во всех полиэдрических клатратных гидратах, основу структуры составляют молекулы воды, образующие гофрированные слои; взаимодействие в слое осу-

* Заметим, что производные дикетопиперазина из рассмотрения исключены, поскольку по своим свойствам они ближе к циклическим пептидам.

** Сводку структурных работ до 1967 года см. табл. 13.

Кристаллические структуры производных пиперазина, определенные до 1967 года

Соединение	Литература
Пиперазин $C_4H_{10}N_2$	[142]
N,N' -Дихлорпиперазин $C_4H_8N_2Cl_2$	[187]
N,N' -Диметилпиперазин $C_6H_{14}N_2$	[142]
Комплекс 1,4-диметилпиперазина с двуххлористым палладием $PdCl_2 \cdot C_6H_{14}N_2$	[188]
1,4-Пиперазин- γ,γ -димасляная кислота $C_{12}H_{22}O_4N_2$	[189]
Моногидрат дихлоргидрата пиперазина $C_4H_{10}N_2 \cdot 2HCl \cdot H_2O$	[190]

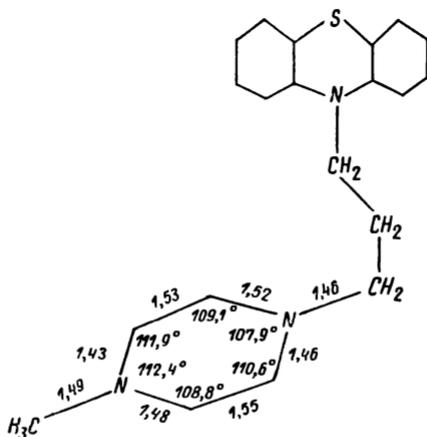
ществляется с помощью водородных связей. Между слоями располагаются молекулы пиперазина, также образующие с ними водородные связи.

В структуре 2-этилтио-10-[3-(4-метилпиперазин-1-ил)-пропил]-фентиазина $C_{22}H_{25}N_3S_2$ [192] фентиазиновое кольцо молекулы объединено при помощи пропильной цепочки с метилпиперазиновым (рис. 29а). Последнее имеет обычную конформацию кресла; средняя длина шести связей $C-N$ 1,47А совпадает со стандартной 1,472А. Фентиазиновая система не плоская, а перегнута по линии $S \cdots N$.

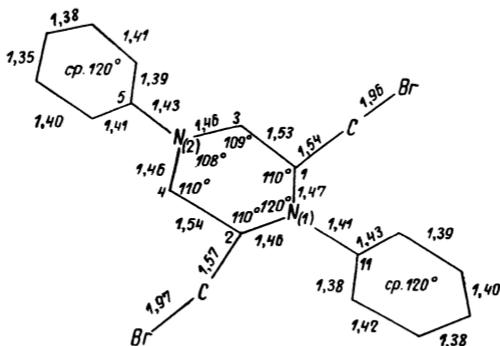
В комплексе 1:4 дихлорида 1,1,4,4-тетраэтилпиперазиния с 4-(*n*-нитроанилином) $C_{12}H_{28}N_2Cl_2 \cdot 4(C_6H_6N_2O_2)$ присутствует [193] центросимметричный пиперазиний-катион, в котором так же как и в гексагидрате пиперазина, атомы N выходят на 0,68А в противоположные стороны из плоскости, проходящей через атомы С кольца. Средняя длина связи $C-N$ 1,52А несколько увеличена по сравнению с 1,458 и 1,47А в молекулах, содержащих нейтральные пиперазиновые кольца. Валентные углы при внутрициклических атомах N 109°, при атомах С 112°.

Структура построена из цепей чередующихся ионов Cl^- и молекул *n*-нитроанилина, объединенных слабыми водородными связями $N-H \cdots Cl$ средней длины 3,38А.

Структурное исследование [222] молекулы 2,6-бис-(бромметил)-1,4-дифенилпиперазина $C_{18}H_{20}Br_2N_2$ (рис. 29б) представляет интерес, в первую очередь, с точки зрения влияния объемистых заместителей на геометрию центрального пиперазинового кольца. Последнее имеет конформацию искаженного кресла с уголками отгиба трехчленных фрагментов, содержащих атомы $N_{(1)}$ и $N_{(2)}$, из плоскости четырех атомов С на 51,7 и 61,4°. При этом кольцо так сильно искажено, что эндоциклический угол при атоме $N_{(1)}$ увеличен до 120° по



а



б

Рис. 29.

а — 2-Этилтио-10-[3-(4-метилпиперазин-1-ил)пропил]-фенотиазин. б — 2,6-Бис-(бромметил)-1,4-дифенилпиперазин

сравнению с углом при $N_{(2)}$ 108° и найденными углами CNC $109,3—110,6^\circ$ в структурах производных пиперазина. Причину этого, по-видимому, следует искать в присутствии соседствующих между собой заместителей, таких как CH_2Br при атомах $C_{(1)}$ и $C_{(2)}$, и находящимся между ними фенильным кольцом при атоме $N_{(1)}$. При этом авторы [222] указывают, что анализ внутримолекулярных невалентных взаимодействий в области атома $N_{(1)}$ показал отсутствие вращения фенильного кольца около связи $N_{(1)}—C_{(11)}$. Это кольцо обра-

зует с плоскостью $C_{(1)}N_{(1)}C_{(2)}$ угол $18,0^\circ$, что позволяет осуществлять максимальное взаимодействие между неподделенной парой электронов атома $N_{(1)}$ и π -электронной системой фенильного кольца. Результатом этого является сокращение связи $N_{(1)}-C_{(11)}$ до $1,41\text{Å}$ по сравнению со стандартной $1,472\text{Å}$ и $1,46-1,51\text{Å}$ в структурах производных пиперазинов. Экзоциклические валентные углы при атоме $N_{(1)}$ 119° и 116° свидетельствуют о состоянии гибридизации, близком к sp^2 . В области второго атома $N_{(2)}$ отсутствуют объемистые заместители CH_2Br , фенильная группа повернута из плоскости $C_{(3)}N_{(2)}C_{(4)}$ на угол $61,4^\circ$, что не создает оптимальных условий для перекрывания орбиталей атома $N_{(2)}$ и кольца. Связь $N_{(2)}-C_{(5)}$ длиной $1,43\text{Å}$, однако, лишь на $0,02\text{Å}$ длиннее связи $N_{(1)}-C_{(11)}$, что находится в пределах ошибки определения длин этих связей ($0,02\text{Å}$). Это ставит под сомнение предпологаемую авторами причину укорочения связи $N-C_{(фенил)}$. Оно является естественным, поскольку сопоставление ведется с эндоциклическими связями $C(sp^3)-N(sp^2)$, тогда как экзоциклические связи в данной молекуле наилучшим образом описываются как $C(sp^2)-N(sp^2)$ и, естественно, должны быть более короткими.

Как и у ранее рассмотренного комплекса йодида серебра с пиперидином (стр. 158), в комплексе с пиперазином $AgJ \cdot 1/2C_4N_2H_{10}$ катион Ag^+ образует [194] донорно-акцепторную связь с атомом N молекулы пиперазина, акцептируя его неподделенную пару ($Ag-N$ $2,32\text{Å}$). Структура построена из слоев анионов J^- , в них же располагаются катионы Ag^+ на расстояниях $2,84-2,94\text{Å}$ от трех ближайших анионов. Эти слои и слои молекул пиперазина чередуются между собой.

В. Соединения с двумя различными гетероатомами в цикле (производные морфолина и тиоморфолина)

Изучение производных морфолина и тиоморфолина — соединений с двумя гетероатомами в цикле — интенсивно проводится лишь в самые последние годы* (см. табл. 14), причем в большинстве случаев изучаются комплексные соединения, содержащие производные морфолина в качестве лигандов.

К числу структурно изученных некомплексованных производных морфолина относятся *транс*-2-хлор-3-морфолин-2,4,4-триметилтетан-1,1-диоксид $C_{10}ClH_{18}NO_3S$ [196] и 4-метилтио-

* Из структурных работ, проведенных до 1967 года, известна лишь работа [195] по структуре комплекса морфолина с йодфенилацетиленом $C_{12}H_{14}ONJ$.

Межатомные расстояния и валентные углы в структурах производных морфолина и тиоморфолина, определенных с 1967 года

Соединение	Средние длины связей в кольце молекулы, А			Валентные углы, град			Литература	№ рисунка
	N—C	C—O(S)	C—C	CNC	COС(S)	средний при атомах С		
<i>Транс</i> -2-хлор-3-морфолин-2,4,4-триметилтетан-1,1-диоксид $C_{10}H_{18}NO_2S$	1,463	1,424	1,498	107,1	108,4	111,1	[196]	30
4-Метилтиоморфолин-1,1-диоксид $C_8H_{11}NO_2S$	1,458	1,760	1,516	111,5	100,4	111,3	[197]	
Комплекс морфолиний-катиона с 7,7,8,8-тетрацианохинодиметаном $(C_4H_{10}NO^+)_2[(C_{12}H_4N_4)_3]^{2-}$	1,479	1,414	1,497	109,6	110,2	110,4	[198]	
Ди-(морфолилдитиокарбамат) селена $Se[OC_4H_8NCS_2]_2$	1,50	1,43	1,52	114,8	112,9	107,7	[199]	
Ди-(морфолилдитиокарбамат) теллура $Te[OC_4H_8NCS_2]_2$	1,53	1,46	1,47	109,6	110,7	107,4	[200]	
Бигуанид бис-(морфолин)-меди $(2+)Cu(C_5N_5OH_{15})_2$	1,52	1,45	1,49	108,3	111,2	108,6	[201]	
Дихлоро-(этилендиморфолин)-кобальта (2+) $[Co(C_{10}H_{20}N_2O_2)_2Cl_2]$	1,48	1,41	1,53	107,4	110,2	110,5	[202]	
Комплекс йодида серебра и морфолина $AgJ \cdot C_6H_9NO$	—	—	—	—	—	—	[203]	

морфолин-1,1-диоксид $C_5H_{11}NO_2S$ [197]. В первом из них (рис. 30) морфолиновое кольцо обладает обычной конформацией кресла с величинами торзионных углов относительно связей $56,9-60,4^\circ$. Морфолиновое кольцо образует связь N—C длиной 1,437А с неплоским титановым кольцом, перепнутым по линиям $C_{(1)} \cdots C_{(3)}$ и $C_{(2)} \cdots S$ на $\sim 25^\circ$. Атом Cl и морфолиновое кольцо занимают *транс*-положение относи-

тельно плоскости $C_{(1)}C_{(2)}C_{(3)}$. Во второй молекуле атом S обладает искаженной тетраэдрической конфигурацией с валентными углами, колеблющимися в пределах $100,4—117,6^\circ$, причем наименьшим из них является эндоциклический угол CSC.

В молекулярном комплексе морфолиний-катиона с 7,7,8,8-тетрацианохинодиметаном $(C_4H_{10}NO^+)_2(C_{12}H_4N_4)_3^{2-}$ [198] распределение длин связей и валентных углов в шестичленном гетероциклическом кольце катиона мало отличается

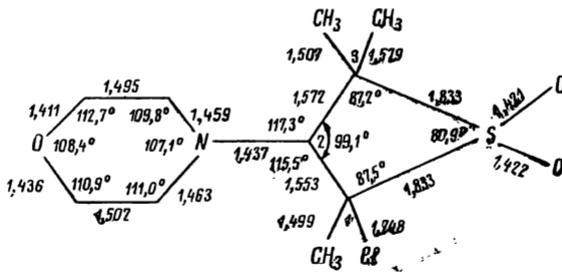


Рис. 30.

Транс-2-хлор-3-морфолин-2,4,4-триметилтиетан-1,1-диоксид

от найденного в молекуле *транс*-2-хлор-3-морфолин-2,4,4-триметилтиетан-1,1-диоксида. Катионы в кристалле объединяются с помощью водородной связи $N—H \cdots O$ длиной 2,852А в цепочки, вытянутые вдоль оси 2_1 . Другая водородная связь $N—H \cdots N$ длиной 2,945А осуществляется между цепочками катионов и колонками из чередующихся между собой нейтральных молекул и анионов 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана. Последние осуществляют между собой взаимодействие с переносом заряда.

Другие структурно изученные соединения, содержащие в своих молекулах морфолиновое кольцо, являются комплексными соединениями металлов и неметаллов. Так, в изоструктурных соединениях ди-(морфолилдитиокарбамат)-селене $Se[OC_4H_8NCS_2]_2$ [199] и его теллуриновом аналоге $Te[OC_4H_8NCS_2]_2$ [200] центральный атом Se(Te) координирован по вершинам искаженного плоского квадрата четырьмя атомами S двух бидентатных лигандов на двух коротких и длинных расстояниях (Se—S 2,282—2,791А, Te—S 2,498—2,856А), попарно *транс*-расположенных друг по отношению к другу. Морфолиновые кольца имеют обычную геометрию, связи C—N между ними и атомами C четырехчленных хелатных колец около атома Se(Te) 1,34А значительно короче стандартного ординарного расстояния 1,47А.

В комплексе бигуанида бис-(морфолина) двухвалентной меди $\text{Cu}(\text{C}_5\text{N}_5\text{OH}_{15})_2$ [201] атом Cu координирован по вершинам плоского квадрата четырьмя атомами N лигандов; геометрия последних обычная.

В другом комплексном соединении переходного металла — дихлоро-(этилендиморфолин)-кобальта (2+) $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2)\text{Cl}_2]$ [202] морфолиновые кольца объединены между собой этиленовым мостиком в единый лиганд. Атом Co координирован двумя морфолиновыми атомами N на расстоянии 2,116А и двумя атомами Cl на расстоянии 2,229А по вершинам искаженного тетраэдра. Существенных изменений в геометрии колец и длинах связей и валентных углах в них по сравнению с найденными у свободных молекул не наблюдается.

Последним из рассматриваемых комплексных соединений морфолина является комплекс (1:1) с йодидом серебра $\text{AgI} \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ [203]. Как и в аналогичных комплексах Ag^+ с пиперидином и пиперазином (см. стр. 158, 176) атомы N молекул морфолина донируют неподеленную пару на орбиты ионов Ag^+ , образуя связь $\text{Ag}-\text{N}$, длина которой 2,39А несколько больше 2,32 и 2,34А, найденных у комплексов с пиперидином и пиперазином. Помимо координации с Ag^+ , атом N образует водородную связь $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ длиной 2,98А с атомом O соседней молекулы морфолина, объединяя последние в цепочки.

III. Соединения с тремя гетероатомами в цикле

A. Соединения с атомами O, S и Se в качестве гетероатомов

В данной группе соединений с атомами группы VIВ в качестве гетероатомов тщательно изучались (см. табл. 15, 16) молекулы 1,3,5-триоксана, тритиана и триселенана и их производных.

1,3,5-Триоксан $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ представляет собой циклический тример формальдегида $(\text{CH}_2\text{O})_3$, который легко полимеризуется в кристаллическом состоянии, образуя двойниковые кристаллы полиоксиметилена, что определяется симметрией кристалла триоксана [215]. Структурные определения триоксана при комнатной температуре (т. пл. 64°) показали [204—206], что его кристалл достаточно рыхлый, а коэффициент упаковки близок к нижнему пределу 0,65. Ниже температуры —10° кристалл достаточно жесткий, тогда как, по данным спектров ПМР, вблизи температуры плавления наблюдаются сильные тепловые движения, подобные переходу кресло—кресло и кресло—ванна. Ввиду этого авторами [215] было предпринято рентгеноструктурное исследование триоксана при температуре —170°. В сравнении с определе-

**Кристаллические структуры производных
1,3,5-триоксана, 1,3,5-тритиана и 1,3,5-триселенана,
определенные до 1967 года**

Соединение	Литература
1,3,5-Триоксан $C_3H_6O_3$	[204, 205, 206]
2,4,6-Трициклогексилтриоксан $C_{21}H_{36}O_3$	[207]
1,3,5-Тритиан $C_3H_6S_3$	[208, 209, 210, 246]
2,4,6-Триметил-1,3,5-тритиан $C_6H_{12}S_3$ (α -модификация)	[246]
1,3,5-Триселенан $C_3H_6Se_3$	[221]

нием при комнатной температуре [206] расстояние между плоскостями, проходящими через три атома С и три атома О молекулы симметрии 3 (некристаллографическая $3m$), уменьшилось до 0,462А по сравнению с 0,513А, а эндоциклические валентные углы ($\text{СОС } 109,6^\circ$ $\text{СОС } 110,4^\circ$) возросли на 2° .

Главное отличие кристаллических структур заключается в уменьшении толщины молекулы, в сокращении некоторых межмолекулярных контактов, что делает упаковку молекул в кристалле более жесткой.

Кристаллическая структура 1,3,5-тритиана $C_3H_6S_3$, тримера тиоформальдегида $(\text{CH}_2\text{S})_3$, определялась и переопределялась неоднократно [208—210, 216, 217]. Согласно наибо-

Таблица 16

**Межатомные расстояния и валентные углы у производных 1,3,5-триоксана,
1,3,5-тритиана и 1,3,5-триселенана**

Соединение	Средняя длина связи C-X ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$) в кольце, А	Средние валентные углы в кольце, град		Средние торсионные углы вокруг связей в цикле, град	Литература
		XCX	CXC		
1,3,5-Триоксан $C_3H_6O_3$	1,422	109,6	110,4	—	[215]
1,3,5-Тритиан $C_3H_6S_3$	1,818	115,2	99,1	—	[216]
	1,814	114,7	98,9	66,4	[217]
2,4,6-Триметил-1,3,5-тритиан $C_6H_{12}S_3$ (β -модификация)	1,80	115,3	98,4	66	[218]
1,3,5-Триселенан $C_3H_6Se_3$	1,951	114,6	98,6	—	[219]
2,4,6-Триметил-1,3,5-триселенан $C_6H_{12}Se_3$	—	—	—	—	[220]
2,4,6-Триметил-1,3,5-диоксаселенан $C_6H_{12}O_2Se$	—	—	—	—	[220]

лее точным данным работы [217] (молекула располагается в плоскости m и имеет некристаллографическую симметрию $3m$), средние длины связей и валентные углы: C—S 1,814Å, CSC 98,9°, SCS 114,7°. Плоскости, проходящие через три атома S и три атома C, практически параллельны друг другу (0,3°), расстояние между ними 0,67Å. Торзионные углы относительно связей кольца колеблются в пределах 66,1—66,9°.

К числу структурно изученных производных тритиана относится молекула 2,4,6-триметил-1,3,5-тритиана $C_6H_{12}S_3$ (тритиоацетальдегида). В работе [218] показано, что в структуре β -модификации (структура α -модификации определена ранее [150]) метильные группы несколько отгибаются от идеальной экваториальной позиции, вследствие чего имеются небольшие отклонения от идеальной симметрии молекулы $3m$. Структура рыхлая: коэффициент упаковки составляет 0,68.

Кристаллическая структура 1,3,5-триселенана $C_3H_6Se_3$ определена в работе [211] и затем повторно изучена авторами работы [219]. Молекула 1,3,5-триселенана — циклического тримера селеноформальдегида $(CH_2)_3Se$ — так же, как и 1,3,5-тритиана, содержит шестичленное гетероциклическое кольцо с симметрией, близкой к $3m$ (кристаллографическая симметрия m). Длины связей Se—C 1,945; 1,957Å, валентные углы CSeC 96,8° и 100,3°, SeCSe 114,3° и 115°. Полимеризации в твердом состоянии с образованием полимерных цепей вдоль диагонали ячейки благоприятствуют короткие межмолекулярные контакты Se...Se длиной 3,53Å.

Помимо этого в литературе имеются сведения [220] об определении кристаллической структуры 2,4,6-триметил-1,3,5-триселенана $C_6H_{12}Se_3$ и смешанного производного 2,4,6-триметил-1,3,5-диоксаселенана $C_6H_{12}O_2Se$. Шестичленные гетероциклические кольца в этих молекулах обладают конформацией кресла.

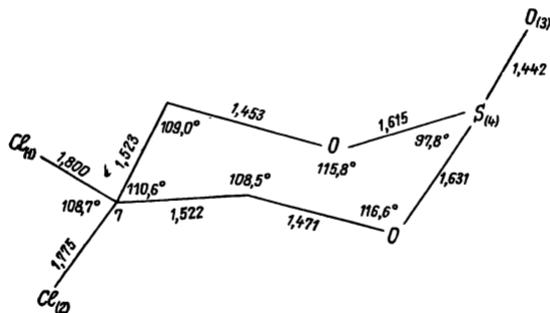


Рис. 31.

2,2'-Дихлортриметиленсульфит

Особую группу соединений составляют производные триметилсульфита* — $C_3H_6SO_3$ — соединения, содержащего фрагмент $O-S-O$ в шестичленном гетероциклическом кольце молекулы. К их числу относится молекула 2,2'-дихлортриметилсульфита $C_3H_4SO_3Cl_2$ [221]. Она содержит (рис. 31) шестичленное гетероциклическое кольцо в конформации кресла с торсионными углами относительно связей кольца, колеблющимися в пределах $57,2-64,3^\circ$ (ср. $59,6^\circ$). Связи $S_{(4)}-O_{(3)}$ и $C_{(7)}-Cl_{(2)}$ имеют аксиальную, а связь $C_{(7)}-Cl_{(1)}$ — экваториальную ориентацию. Атом S обладает пирамидальной конфигурацией, отклоняясь на $0,66\text{Å}$ из плоскости, проходящей через три атома O.

Б. Соединения с тремя атомами N в цикле

В группе соединений с тремя атомами N в цикле по 1966 год включительно определены лишь структуры моноидрата 2,4,6-триметил-1,3,5-триазадициклогексана [213] и комплекса 1:1 между 2,4,6-три-(диметиламино)-1,3,5-триазина с тринитробензолом [214].

За последние годы методом рентгеноструктурного анализа и нейтронографии подтверждено [254] строение молекулы циклотриметилентринитроамида $C_3H_6N_6O_6$, широко известного взрывчатого вещества циклонита. Шестичленное гетероциклическое кольцо молекулы, построенное из чередующихся между собой атомов C и N, обладает конформацией кресла. Длины связей $C-N$ в нем варьируют в пределах $1,440-1,468\text{Å}$, валентные углы NCN $107,8-111,7^\circ$ несколько меньше углов CNC $114,6-115,1^\circ$. Заместителями при атомах цикла являются нитрогруппы, одна из них образует с плоскостью, проходящей через 3 атома C цикла, угол 18° , две остальные — равные углы 62° . Такая различная ориентация групп NO_2 проявляется в укорочении связи $N-N$ с участием менее наклоненной группы до $1,351\text{Å}$ по сравнению с $1,392$ и $1,398\text{Å}$ для двух остальных.

В. Соединения с тремя различными гетероатомами в цикле

Среди соединений, содержащих в цикле три неодинаковых гетероатома, подробно изучена лишь группа производных 1,3,2-диоксафосфоринана (табл. 17); при этом структурные исследования этой группы соединений начались лишь в 1967 году.

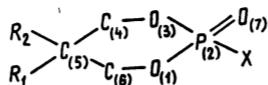
Производные 1,3,2-диоксафосфоринана могут быть представлены как:

* Структура $C_3H_6SO_3$ определена в 1966 году авторами работы [212].

Межатомные расстояния и углы у производных 1,3,2-диоксафосфорина

Соединение	X*	R ₁	R ₂	Двуатомные углы, град, между плоскостями		Валентные углы, град				Длины связей, А		Литература		
				O(1)C(6)C(4)C(8) и C(4)C(5)C(6)		O(1)P(2)O(3)	O(7)P(2)X	средний XP(2)O(1)	средний POC	P=O	в цикле			
				O(1)P(2)O(3)	C(4)C(5)C(6)						P-O		O-C	C-C
2-Оксо-2-окси-1,3,2-диоксафосфоринан C ₂ H ₂ PO ₄	ОН	Н	Н	54,2	40,4	104,6	116,6	107,3	118,8	1,51	1,57	1,46	1,52	[223]
Моногидрат 5,5-диметил-2-оксо-2-окси-1,3,2-диоксафосфоринан C ₆ H ₁₁ PO ₄	ОН	CH ₃	CH ₃	54,7	41,8	106,1	117,8	104,8	115,8	1,453	1,580	1,516	1,522	[226]
2-Оксо-2-фенокси-1,3,2-диоксафосфоринан C ₈ H ₉ PO ₄	OC ₆ H ₅	Н	Н	53,1	36,5	106,6	113,7	104,3	117,6	1,48	1,56	1,44	1,49	[224]
5,5-Диметил-2-хлор-2-оксо-1,3,2-диоксафосфоринан C ₂ H ₁₀ O ₂ Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	51,9	34,6	105,9	112,0	104,1	121,1	1,393	1,522	1,464	1,540	[228]
2α-Бром-5β-бромметил-5-метил-2β-оксо-1,3,2-диоксафосфоринан C ₆ H ₉ PO ₃ Br ₂	Br	H ₂ CBг	CH ₃	52,5	36,7	104,9	111,5	104,7	120,4	1,443	1,554	1,479	1,543	[225]
5-трет-Бутил-2-метил-2-оксо-1,3,2-диоксафосфоринан C ₈ H ₁₇ PO ₃	CH ₃	трет-C ₄ H ₉	Н	54,9	33,5	104,4	108,8	108,8	119,9	1,48	1,57	1,48	1,52	[227]
2-Оксо-2-фенил-4,4-диметил-1,2,3-диоксафосфоринан C ₁₁ H ₁₅ PO ₃	C ₆ H ₅	Н	Н	51,2	32,6	106,2	111,7	110,0	119,8	1,47	1,55	1,45	1,53	[229]
Диц-4,6-диметил-2-оксо-2-трифенилметил-1,3,2-диоксафосфоринан C ₂₄ H ₃₁ PO ₃	C(C ₆ H ₅) ₂	Н	Н	53,3	3,7	104,6	113,1	108,9	127,6	1,469	1,578	1,44	1,53	[230]

* Обозначение см. на стр. 184.



где при переходе от молекулы к молекуле меняются заместитель X и заместители R_1 и R_2 в положении 5. При этом у большинства изученных молекул (6 из 8) атомы C в положении 4 и 6 содержат атомы H, в двух молекулах эти заместители отличны от атомов H.

В данной группе соединений, в первую очередь, интересно проследить влияние заместителя X на геометрию шестичленного гетероцикла; при этом оказалось, что во всех изученных молекулах заместитель X ориентирован аксиально, а связь $P=O$ располагается экваториально. Во всех изученных соединениях наблюдается существенное искажение геометрии цикла в сравнении с идеальным циклогексановым: величины двугранных углов между плоскостью $O_{(1)}C_{(6)}O_{(4)}O_{(3)}$ и $O_{(1)}P_{(2)}O_{(3)}$ $3,7-41,8^\circ$ указывают на значительное уплощение кольца в области атома P, тогда как двугранные углы между плоскостью $O_{(1)}C_{(6)}C_{(4)}O_{(3)}$ и $C_{(4)}C_{(5)}C_{(6)}$ $51,2-54,9^\circ$ обычные. При этом оказывается, что в зависимости от размера аксиально ориентированного заместителя $X(C_6H_5)_3 > > SN_3, C_6H_5 > Br > Cl > OC_6H_5 > OH$) степень гофрирования кольца в этой области заметно изменяется (см. табл. 17, в которой молекулы расположены по мере возрастания размера заместителя X).

Наибольшее уплощение наблюдается при $X=C_6H_5)_3$, где фрагмент $C_{(4)}O_{(3)}P_{(2)}O_{(1)}C_{(6)}$ становится практически плоским. По мнению авторов работ [226, 229], причиной этого является стремление уменьшить 1,3-диаксиальное отталкивание между заместителем X и метиленовыми протонами при атомах $C_{(4)}$ и $C_{(6)}$. В такую схему укладывается и факт наибольшего уплощения молекулы с $X=C_6H_5)_3$: в качестве заместителей при атомах $C_{(4)}$ и $C_{(6)}$ находятся не атомы H, а более объемистые группы SN_3 , вызывающие более значительное отталкивание заместителя X. Следует отметить, что при этом отгиб угла $C_{(4)}C_{(5)}C_{(6)}$ остается неизменным, о чем свидетельствует практическое постоянство двугранных углов $O_{(1)}C_{(6)}C_{(4)}O_{(3)}/C_{(4)}C_{(5)}C_{(6)}$. Представляется возможным проследить влияние заместителя X на величину валентного угла $O_{(7)}P_{(2)}X$: наблюдается общая тенденция уменьшения этого угла с ростом размера X (исключение составляет молекула с $X=C_6H_5)_3$).

Причиной этого может явиться стремление уменьшить отталкивание между диполями связей $P-X$ и $P=O$. Остальные параметры молекул не подвержены столь заметному

варьированию, и можно полагать, что они практически постоянны при изменении заместителя X.

Молекула 2-метокси-*цис*-4,6-диметил-1,3,2-диоксафосфоринанборана $C_6H_{16}VO_3P$ — аддукт циклического фосфита с бораном — содержит [231] в качестве заместителей при атоме P аксиально ориентированную метоксигруппу (длина связи $P-OCH_3$ 1,563Å) и экваториально ориентированную группу VH_3 (длина связи $P-V$ 1,879Å находится в интервале найденных ранее 1,863—1,951Å). Как и у вышерассмотренных соединений, кресло уплощено в области атома P (двугранный угол между плоскостями $O_{(3)}P_{(2)}O_{(1)}$ и $O_{(3)}C_{(4)}C_{(6)}O_{(1)}$ 38,3°), тогда как часть цикла, включающая атомы C, мало отклоняется от нормальной геометрии (двугранный угол между плоскостями $C_{(4)}C_{(5)}C_{(6)}$ и $O_{(3)}C_{(4)}C_{(6)}O_{(1)}$ 54,0°). Средние длины связей в цикле: $P-O$ 1,561Å, $C-O$ 1,48Å, $C-C$ 1,52Å; валентные углы: POO 105,1°, POC 119,2°, OCC 108,2°, CCC 112,7°.

Молекула эндоксана $Cl_2PN_2O_2C_7H_{15}$ (изучена [255] структура моногидрата) содержит (рис. 32) шестичленное гетеро-

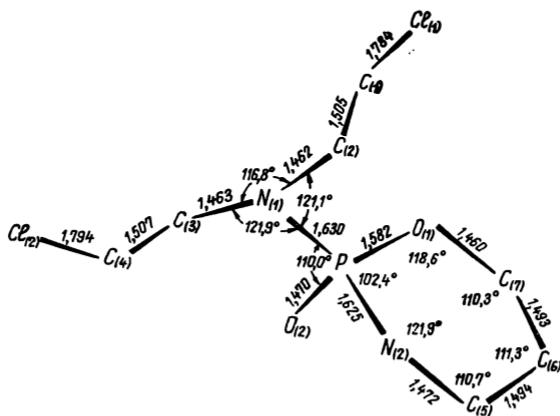


Рис. 32.
Эндоксан

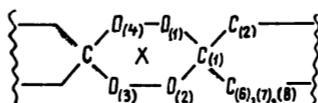
циклическое кольцо, имеющее в качестве гетероатомов атомы P, N и O и обладающее конформацией кресла. Связь $P-N_{(1)}$ ориентирована экваториально, а $P-O_{(2)}$ аксиально. Последнее отличает данную молекулу от молекул уже рассмотренных циклических фосфитов, у которых связь $P=O$ экваториально ориентирована. Возможно, что это различие обусловлено участием атома $O_{(2)}$ в водородной связи с молекулой воды. Этиленхлоридная цепочка обладает ненапряжен-

ной конформацией, плоскость, проходящая через атомы Р, N₍₁₎, С₍₂₎ и С₍₃₎, практически перпендикулярна средней плоскости гетероцикла.

IV. Соединения с четырьмя гетероатомами в цикле

А. Соединения с атомами О в качестве гетероатомов

В данной группе соединений изучены производные 1, 2, 4, 5-тетраоксаацклогексана, причем в трех из них — 3,6-спиро-дициклогексилден-1, 2, 4, 5-тетраоксаацклогексане («димерная перекись циклогексанона») [233], 3,5-спиро-дициклогепталиден-1,2,4,5-тетраоксаацклогексане («димерная перекись циклогептанона») [234] и 3,6-спиро-дициклооктилден-1,2,4,5-тетраоксаацклогексане («димерная перекись циклооктанона») [235] — центральное тетраоксаацклогексановое кольцо находится в спиро-сочленении с насыщенными шести-, семи- и восьмичленными циклами:



Во всех трех молекулах гетероциклическое кольцо обладает конформацией кресла (молекулы занимают кристаллографический центр симметрии), валентные углы при атомах О колеблются в пределах 107,1—108,9°, при атомах С 107,5—108,1°. Межатомные расстояния О—О 1,47₂—1,48₂ А, С—О 1,43₅—1,44₆ А. спиро-Атомы С₍₁₎ во всех молекулах являются асимметрическими: поворот боковых колец вокруг оси С₍₁₎ ∙ ∙ ∙ нормаль к плоскости, проходящей через атом С₍₁₎ и два связанных с ним атома С, составляет 4°.

В молекуле 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетраоксаацклогексана [232], также расположенной в центре симметрии, центральное тетраоксаацклогексановое кольцо имеет конформацию кресла (валентные углы при атомах О 105,5°, при атомах С 106,9°) и содержит в качестве заместителей при атомах С два бензольных кольца. Последние практически нормально ориентированы (88°) к плоскости, проходящей через четыре атома О центрального кольца.

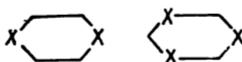
Б. Соединения с атомами N в качестве гетероатомов

Изучена [236] лишь структура 1,4-диметилгексагидросимм-тетразина С₄Н₁₈N₄. Атомы N занимают положения 1, 2, 4 и 5 в шестичленном гетероциклическом кольце, на-

ходящемся в центре симметрии и обладающем конформацией кресла. Группы CH_3 при противоположащих атомах N (положение 1 и 4) имеют экваториальное расположение. Аксиально расположенные атомы H участвуют в образовании межмолекулярных водородных связей, объединяющих молекулы в кристалле в цепи, параллельные оси c . Длины связей: C—N 1,46 Å, N—N 1,45 Å; валентные углы: при атомах N $108,5^\circ$, при атомах C 112° .

V. Влияние характера гетероатомов и их количества на конформацию шестичленного гетероциклического кольца

Вследствие того, что в группе соединений, содержащих два и три гетероатома в цикле, изучены молекулы, не со-



держащие при атомах C заместители, отличные от H, можно попытаться проследить влияние характера гетероатома на конформацию шестичленного гетероциклического кольца. Как известно [1], чисто карбоциклическое соединение циклогексан характеризуется средним торзионным углом относительно связей C—C $54,5^\circ$, т. е. кольцо несколько уплощено в сравнении с идеальным гипотетическим кольцом, симметрии D_{3d} , характеризующимся торзионным углом 60° . Следуя авторам [150], можно в предположении симметрии D_{3d} охарактеризовать конформацию шестичленного гетероциклического кольца средним торзионным углом $\varphi_{\text{ср}}^*$, связанным со средним эндоциклическим углом $\theta_{\text{ср}}$ следующим простым соотношением

$$\cos \varphi_{\text{ср}} = -\cos \theta_{\text{ср}} / (1 - \cos \theta_{\text{ср}}).$$

Из рассмотрения табл. 18, где представлены рассчитанные таким образом величины торзионных углов, можно видеть, что с ростом атомного номера гетероатома увеличивается степень гофрирования гетероцикла по сравнению с геометрией циклогексанового кольца. При сопоставлении молекул, содержащих различное количество гетероатомов в цикле, оказывается, что триоксан более гофрирован, чем 1,4-диоксан, а степень гофрирования 1,4-дителиана такая же, как и тритиана.

* Заметим, что такая характеристика является упрощенной, поскольку характеризует цикл в целом (геометрия цикла может быть искажена лишь в некоторых участках), однако она верно отражает общую тенденцию к изменению.

Величины средних эндоциклических и торзионных углов
в соединениях с двумя и тремя гетероатомами в цикле

Соединение	X	Средний эндоцикличе- ский валент- ный угол, град	Средний торзионный угол, град
Соединения с двумя гетероатомами			
Пиперазин	NH	109,6	60,9
1,4-Диоксан	O	110,3	57,9
1,4-Дитиан	S	108	63,5
1,4-Диселенан	Se	106,9	67,7
Соединения с тремя гетероатомами			
1,3,5-Триоксан	O	110,0	61,0
1,3,5-Тритиан	S	112,0	61,2
1,3,5-Триселенан	Se	111,6	61,2

ЛИТЕРАТУРА

- Илиел Э., Аллинжер А., Энжиал С., Моррисон Г. Конформационный анализ. М., «Мир», 1969
- Sundaralingam M. «Biopolymers», 1968, 6, 189
- Berman H. M., Chu S. C., Jeffery G. A. «Science», 1967, 157, 1576
- Jeffrey F. A., Rosenstein R. D. «Adv. Carbohydr. Chem.», 1964, 17, 7
- Chu S. S. C., Jeffrey G. A. «Acta crystallogr.», 1968, B24, 830
- Fries D. C., Rao S., Sundaralingam M. «Acta crystallogr.», 1971, B27, 994
- Hordvik A. «Acta chem. scand.», 1971, 25, 2175
- Kim S. H., Rosenstein R. D. «Acta crystallogr.», 1967, 22, 648
- Kim S. H., Jeffrey G. A. «Acta crystallogr.», 1967, 22, 537
- Killean R. C. G., Lawrence J. L., Sharma V. C. «Acta crystallogr.», 1967, B27, 1707
- Snyder R. L., Rosenstein R. D. «Acta crystallogr.», 1971, B27, 1968
- Berman H. M., Kim S. H. «Acta crystallogr.», 1968, B24, 897
- Berman H. M. «Acta crystallogr.», 1970, B26, 290
- Gatehouse B. M., Poppleton B. J. «Acta crystallogr.», 1971, B27, 871
- Gatehouse B. M., Poppleton B. J. «Acta crystallogr.», 1970, B26, 1761
- Gatehouse B. M., Poppleton B. J. «Acta crystallogr.», 1971, B27, 654
- Halm J. T., Williams D. G. «Acta crystallogr.», 1970, B26, 1373
- Jeffrey G. A., Park Y. J. «Acta crystallogr.», 1972, B28, 257
- Rohrer D. C. «Acta crystallogr.», 1972, B28, 425
- Brufani M., Cerrini S., Fedeli N., Vaciago A. «J. Chem. Soc.», 1971, B, 2021

21. Cook E., Glick M. D. «Acta crystallogr.», 1970, B26, 1741
22. Hoge R., Trotter J. «J. Chem. Soc.», 1968, A, 267
23. Quigley G. J., Sargo A., Marchessault R. H. «J. Amer. Chem. Soc.», 1970, 92, 58
24. Beevers C. A., Hansen H. N. «Acta crystallogr.», 1971, B27, 1323
25. Kennard O., Roberts P. J., Isaacs N. W., Allen F. H., Motherwell W. D. S., Gibson K. H., Battersby A. R. «Chem. Commun.», 1971, 899
26. Biedl A. «Naturwissenschaften», 1971, 58, 95
27. Angyal S. J., «Austr. J. Chem.», 1968, 21, 2737
28. Sundaralingam P. R., Rao V. S. R. «Tetrahedron», 1968, 24, 289
29. Angyal S. J., Pickles V. A., Ahluwalia R. «Carbohydr. Res.», 1966, 1, 365
30. Chandrasekharan R., Mallikaejunan M. «Z. Kristallogr.», 1969, 129, 29
31. Ramachandran G. M., Chandrasekharan R., Chandrasekharan K. S. «Biochim. et biophys. acta», 1967, 148, 317
32. Chu S. C. C., Jeffrey G. A. «Acta crystallogr.», 1967, 23, 1038
33. Hoge R., Trotter J. «J. Chem. Soc.», 1969, A, 2165
34. Hoge R., Trotter J. «J. Chem. Soc.», 1969, A, 2170
35. Bain J., Harding M. «J. Chem. Soc.», 1965, 4025
36. Banks B. E. C., Meinwald Y., Rhind-Tutt A. J., Sheft I., Vernon C. A. «J. Chem. Soc.», 1961, 3240
37. Beevers C. A., Cochran W. «Proc. Roy. Soc.», 1947, A190, 2576
38. Beevers C. A., McDonald T. R. R., Robertson J. H., Stern F. «Acta crystallogr.», 1953, 5, 689
39. Bent H. A. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, 1260
40. Bjåmer K., Dahm S., Furberg S., Petersen C. S. «Acta chem. scand.», 1963, 17, 559
41. Brockway L. O. «J. Phys. Chem.», 1937, 41, 185
42. Brown G. M., Levy H. A. «Science», 1965, 147, 1038
43. Brown G. M., Levy H. A. «Science», 1963, 141, 921
44. Brown C. J. «Acta crystallogr.», 1960, 13, 1049
45. Brown C. J. «J. Chem. Soc.», 1966, A, 927
46. Brown C. J., Cox G. C., Llewellyn F. J. «J. Chem. Soc.», 1966, A, 922
47. Buntton C. A., Llewellyn D. R., Oldham K. G., Vernon C. A. «J. Chem. Soc.», 1952, 3588
48. Cammerman A., Trotter J. «Acta crystallogr.», 1965, 18, 197
49. Carlstöm D. «J. Biophys. Biochem. Cytol.», 1957, 3, 669
50. Chandrasekharan R., Mallikarjunan M. «Current Sci.», 1964, 33, 4
51. Chu S. C. C., Jeffrey G. A. «Proc. Roy. Soc.», 1965, A285, 470
52. Cochran W. «Nature», 1946, 157, 231
53. Cox E. C., Jeffrey G. A. «Nature», 1939, 143, 894
54. Cruickshank D. W. J. «Acta crystallogr.», 1956, 9, 757
55. Duketos T., Mostad A. «Acta chem. scand.», 1965, 19, 685
56. Dweltz N. E. «Biochim. biophys. acta», 1960, 44, 416
57. Ehrlich H. W. W. «J. Chem. Soc.», 1962, 509
58. Ferrier W. G. «Acta crystallogr.», 1963, 16, 1023
59. Furberg S., Peterson C. S., Romming C. «Acta crystallogr.», 1965, 18, 313
60. Furberg S. «Svensk. kem. tidskr.», 1965, 17, 175
61. Furberg S. «Acta chem. scand.», 1960, 14, 1357
62. Furberg S., Hordvik A. «Acta chem. scand.», 1957, 11, 1594
63. Furberg S., Petersen C. S. «Acta chem. scand.», 1962, 16, 1539
64. Furberg S., Hammer H., Mostad A. «Acta chem. scand.», 1963, 17, 2444
65. Gurr G. E. «Acta crystallogr.», 1963, 16, 690

66. Harris R. D., MacIntyre W. M. «Biophys. J.», 1964, 4, 203
67. Hermans P. H. «Kolloid-Z.», 1963, 102, 169
68. Hordvik A. «Acta chem. scand.», 1961, 15, 16
69. Hordvik A. «Acta chem. scand.», 1961, 15, 1781
70. Hordvik A. «Acta chem. scand.», 1966, 20, 1943
71. Hybl A., Rundle R. E., Williams D. E. «J. Amer. Chem. Soc.», 1965, 87, 2779
72. Jacobson R. A., Wunderlich J. A., Lipscomb W. N. «Acta crystallogr.», 1961, 14, 598
73. Johnson L. N., Phillips D. C. «Nature», 1964, 202, 588
74. Johnson L. N. «Acta crystallogr.», 1966, 21, 885
75. Killean R. C. G., Ferrier W. G., Young D. W. «Acta crystallogr.», 1962, 15, 911
76. Kimura K., Kubo M. «J. Chem. Phys.», 1959, 30, 151
77. Klyne W., Prelog V. «Experientia», 1960, 16, 521
78. McDonald T. R. R., Beevers C. A. «Acta crystallogr.», 1950, 3, 324
79. McDonald T. R. R., Beevers C. A. «Acta crystallogr.», 1952, 5, 654
80. McGeachin H. Mc. D., Beevers C. A. «Acta crystallogr.», 1957, 10, 227
81. Mc L. Mathieson A., Poppleton B. J. «Acta crystallogr.», 1966, 21, 72
82. Mighell A. D., Jacobson R. A. «Acta crystallogr.», 1964, 17, 1554
83. Okaya Y. «Acta crystallogr.», 1964, 17, 1276
84. Raman S., Reddly J., Lipscomb W. «Acta crystallogr.», 1963, 19, 820
85. Raman S., Reddy J., Lipscomb W. N. «Acta crystallogr.», 1963, 16, 364
86. Robertson J. H., Sheldrick B. «Acta crystallogr.», 1965, 19, 820
87. Shefter E., Barlow M., Sparks R., Trueblood K. M. «J. Amer. Chem. Soc.», 1964, 63, 37
88. Sheldrick B., Robertson J. H. «Acta crystallogr.», 1963, 16, A54
89. Sundaralingam M. «Acta crystallogr.», 1966, 21, 495
90. Sundaralingam M. «J. Mol. Biol.», 1965, 13, 930
91. Woolfson M. M. «Acta crystallogr.», 1953, 11, 393
92. Alleaume M., Hickel D. «Chem. Commun.», 1970, 1422
93. Bleunt J. F., Westley J. W. «Chem. Commun.», 1971, 927
94. Pinkerton M., Steinrauf L. K. «J. Mol. Biol.», 1970, 49, 533
95. Maier C. A., Paul I. C. «Chem. Commun.», 1971, 181
96. Shiro M., Koyama H. «J. Chem. Soc.», 1970, B, 243
97. Steinrauf L. K., Pinkerton M., Chamberlin J. W. «Biochem. and Biophys. Res. Commun.», 1968, 33, 29
98. Johnson S. M., Herrin J., Liu S. J., Paul I. C. «J. Amer. Chem. Soc.», 1970, 92, 4428
99. Dunitz J. D., Hawley D. M., Mikloš D., White D. N. J., Berlin Yu., Marušić R., Prelog V. «Helv. chim. acta», 1971, 54, 1709
100. Kamiya K., Harada S., Wada Y., Nishikawa M., Kishi T. «Tetrahedron Letters», 1969, 2245
101. Kennard O., Motherwell W. D. S., Coppola J. C., Griffin B. E., Reese C. B., Larson A. C. «J. Chem. Soc.», 1971, B, 1940
102. Abraham D. J., Rosenstein R. D., Cochran T. G., Lentzinger E. E., Townsend L. B. «Tetrahedron Letters», 1971, 2353
103. Bonamartini C. A., Mangia A., Nardelli M., Pelizzi G. «Gazz. chim. ital.», 1971, 101, 591

104. Furusaki A., Watanabe T., Matsumoto T., Yanagiya M. «Tetrahedron Letters», 1968, 6301
105. O'Donnell E. A., Ladd M. F. C. «Acta crystallogr.», 1967, 23, 460
106. Cook R. E., Glick M. D., Rigau J. J., Johnson C. R. «J. Amer. Chem. Soc.», 1971, 93, 924
107. Ahmed F. R., Barnes W. H., Di Marco Masironi L. «Acta crystallogr.», 1963, 16, 237
108. Greenberg B., Amendolola A., Schutzler R. «Naturwissenschaften», 1963, 50, 593
109. Yanal H. S., Lipscomb W. N. «Tetrahedron», 1959, 6, 103
110. Kartha G., Ahmed F. R., Barnes W. H. «Acta crystallogr.», 1960, 13, 525
111. Brufani M., Duranti D., Giacomello G., Zambonelli L. «Gazz. chim. ital.», 1961, 91, 754
112. Lajzerowicz-Bonneteau J. «Acta crystallogr.», 1968, B24, 196
113. Rérat C. «Acta crystallogr.», 1960, 13, 72
114. Berliner L. J. «Acta crystallogr.», 1970, B26, 1198
115. Datta G. J., Saha N. M. «Indian J. Phys.», 1970, 44, 561
116. Rees R., Weiss R. «Acta crystallogr.», 1971, B27, 9326
117. Porter E. J., Sheldrick G. M. «J. Chem. Soc.», 1971, A, 3130
118. Koningsveld H. van «Rec. trav. chim.», 1970, 89, 375
119. Höhne E., Adam G., Schreiper K., Tomko J. «Tetrahedron», 1968, 24, 4875
120. Höhne E., Seidel I., Adam G., Voigt D., Schreiber K. «J. prakt. Chem.», 1971, 313, 51
121. Argos P., Barr R. E., Weber A. H. «Acta crystallogr.», 1970, B26, 53
122. Fedeli W., Mazza F., Vaciago A. «J. Chem. Soc.», 1970, B, 1218
123. Brettle R., Brown D. R., McKenna J., Mason R. «Chem. Commun.», 1969, D, 339
124. Duke R. P., Jones R. A. Y., Katritzky A. R., Carruthers J. R., Fedeli W., Mazza F., Vaciago A. «J. Chem. Soc. Chem. Commun.», 1972, 455
125. Ansell G. B., Burkardt L. A., Finnegan W. G. «Chem. Commun.», 1969, 459
126. Koch M. H. J., Germain G. «Acta crystallogr.», 1972, B28, 1216
127. Воронцова Л. Г., Андрианов В. И., Тарнопольский Б. Л. «Ж. структурн. химии», 1969, 10, 872
128. Camp W. H. De, Ahmed F. R. «Acta crystallogr.», 1972, B28, 1796
129. Cameron A. F., Hair N. J. «J. Chem. Soc.», 1971, B, 1733
130. Kupke S. «Tetrahedron», 1970, 26, 2899
131. Kupke S. «Z. Chem.», 1971, 11, 466
132. Karle I. L. «Acta crystallogr.», 1970, B26, 1639
133. McPhail A. T., Breen J. J., Somer J. H., Steele J. C. H., Quin L. D. «J. Chem. Soc.», 1971, D, 1020
134. McPhail A. T., Breen J. J., Quin L. D. «J. Amer. Chem. Soc.», 1971, 93, 2574
135. McPhail A. T., Luhan P. A., Featherman S. I., Quin L. D. «J. Amer. Chem. Soc.», 1972, 94, 2126
136. Alleaume M., Hickel D. «J. Chem. Soc. Commun.», 1972, 175
137. Altona C., Knobler K., Romers C. «Recueil trav. chim.», 1963, 82, 1089
138. Altona C., Romers C., «Recueil trav. chim.», 1963, 82, 1080
139. Altona C., Romers C. «Acta crystallogr.», 1963, 16, 1225
140. Altona C., Knobler K., Romers C. «Acta crystallogr.», 1963, 16, 1217
141. Damm E., Hassel O., Romming C. «Acta chem. scand.», 1965, 19, 1159

142. Davis M., Hassel O. «Acta chem. scand.», 1963, 17, 1181
143. Durant F., Gobillon Y., Piret P., van Meerschse M. «Bull. Soc. chim. belg.», 1966, 75, 52
144. Gagnaux P., Susz B. P. «Helv. chim. acta», 1960, 43, 948
145. Groth P., Hassel O. «Proc. Chem. Soc.», 1962, 379
146. Hassel O., Rømming C. «Acta chem. scand.», 1960, 14, 98
147. Hassel O., Hvoslef J. «Acta chem. scand.», 1954, 8, 873
148. Hassel O., Hvoslef J. «Acta chem. scand.», 1954, 8, 1953
149. Hassel O., Strømme K. O. «Acta chem. scand.», 1959, 13, 1775
150. Romers C., Altona C., Buys H. R., Havinga E. «Topic in Stereochemistry», 1969, 4, 39
151. Hassel O., Hvoslef J. «Acta chem. scand.», 1956, 10, 138
152. Prosen R. J., Trueblood K. N. «Acta crystallogr.», 1956, 9, 741
153. Sutton L. E., Brockway L. O. «J. Amer. Chem. Soc.», 1935, 57, 473
154. Bjorvatten F. «Acta chem. scand.», 1966, 20, 1863
155. Bjorvatten F., Hassel O. «Acta chem. scand.», 1961, 15, 1429
156. Chao G. Y., McCullough J. D. «Acta crystallogr.», 1960, 13, 727
157. Dohie H. J. «Acta crystallogr.», 1953, 6, 804
158. Foss O., Johnsen K., Reistad T. «Acta chem. scand.», 1964, 18, 2345
159. Holmeslan O., Rømming Chr. «Acta chem. scand.», 1966, 20, 2601
160. Husebye S. «Acta chem. scand.», 1961, 15, 1215
161. Kalff H. T., Romers C. «Acta crystallogr.», 1966, 20, 490
162. Kalff H. T., Romers C. «Recueil trav. chim.», 1966, 85, 198
163. Marsh R. E. «Acta crystallogr.», 1955, 8, 91
164. Montgomery H. «Acta crystallogr.», 1960, 13, 381
165. Shearer H. M. M. «J. Chem. Soc.», 1959, 1394
166. Amendola A., Gould E. S., Post B. «Inorgan. Chem.», 1964, 3, 1199
167. Bjorvatten T. «Acta chem. scand.», 1963, 17, 2292
168. Chao G. Y., McCullough J. D. «Acta crystallogr.», 1961, 14, 940
169. Marsh R. E., McCullough J. D. «J. Amer. Chem. Soc.», 1951, 73, 1106
170. Hope H., McCullough J. D. «Acta crystallogr.», 1962, 15, 806
171. Kalff H. T., Romers C. «Acta crystallogr.», 1965, 18, 1964
172. Maddox H., McCullough J. D. «Inorgan. Chem.», 1966, 5, 522
173. Rutten E. W. M., Nibbering N., McGillavry C. H., Romers C. «Recueil trav. chim.», 1968, 87, 888
174. Dichmann K., Hamer G., Nyburg S. C., Reynolds W. F. «Chem. Commun.», 1970, 1295
175. Frey M., Monier J.-C. «Acta crystallogr.», 1971, B27, 2487
176. Кулишов В. И., Бокий Н. Г., Стручков Ю. Т., Нефедов О. М., Колесников С. П., Перльмуттер Б. Л. «Ж. структурн. химии», 1970, 11, 71
177. Atwood J. L., Stucky G. D. «J. Amer. Chem. Soc.», 1967, 89, 5362
178. Durant F., Griffe M. «Bull. Soc. chim. belg.», 1968, 77, 557
179. Knobler C., Hope H., McCullough J. D. «Inorgan. Chem.», 1971, 10, 697
180. Wolf N. de, Romers C., Altona C. «Acta crystallogr.», 1967, 22, 715
181. McEwen R. S., Sim G. A. «J. Chem. Soc.», 1967, A, 271
182. Watkin D. J., Hamor T. A. «J. Chem. Soc.», 1971, B, 1692
183. Knobler C., McCullough J. D. «Inorgan. Chem.», 1968, 7, 365
184. Battelle L., Knobler C., McCullough J. D. «Inorgan. Chem.», 1967, 6, 958
185. Kok A. J. de, Romers S. «Recueil trav. chim.», 1970, 89, 313

186. Camp W. H., de, Ahmed F. R. «Acta crystallogr.», 1972, B28, 1791
187. Andersen P., Hassel O. «Acta chem. scand.», 1949, 3, 1180
188. Hassel O., Pederson B. F. «Proc. Chem. Soc.», 1959, 394
189. Pötter R. «Acta crystallogr.», 1966, 20, 54
190. Rérat C. «Acta crystallogr.», 1960, 13, 459
191. Schwarzenbach D. «J. Chem. Phys.», 1968, 48, 4134
192. McDowell J. J. «Acta crystallogr.», 1970, B26, 954,
193. Robinson D. J., Kennard C. H. L., Maslen E. N. «J. Chem. Soc.», 1970, B, 1317
194. Ansell G. B., Finnegan W. G. «Chem. Commun.», 1969, 1300
195. Baughman R. H. «J. Organ. Chem.», 1964, 29, 964
196. Andreetti G. D., Cavalca L., Sgarabotto P. «Gazz. chim. ital.», 1971, 101, 440
197. Herdklotz J., Sass R. L. «Acta crystallogr.», 1969, B25, 1614
198. Sundaresan T., Wallwork S. C. «Acta crystallogr.», 1972, B28, 491.
199. Anderson O. P., Husebye S. «Acta chem. scand.», 1970, 24, 3141
200. Husebye S. «Acta chem. scand.», 1970, 24, 2198
201. Guha S. «Indian J. Phys.», 1969, 43, 232
202. Scheidt W. R., Hanson J. C., Rasmussen P. G., «Inorgan. Chem.», 1969, 8, 2398
203. Ansell G. B., Finnegan W. G. «Chem. Commun.», 1969, 960
204. Moerman N. F. «Recueil trav. chim.», 1937, 56, 161
205. Bussetti V., Carazzolo G., Mammi M. «Gazz. chim. ital.», 1962, 92, 635
206. Busetti V., Mammi M., Carazzolo G. «Z. Kristallogr.», 1963, 119, 310
207. Diana G., Ganis P. «Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur.», 1963, 35, 80
208. Moerman N. F., Wiebenga E. H. «Z. Kristallogr.», 1937, A, 97, 323
209. Valle G., Garazzollo G., Mammi M. «Ricerca scient.», 1965, Parte 2, Sez. A, 8, 1469
210. Costello W. R., McPhail A. T., Sim G. A. «J. Chem. Soc.», 1966, A, 1190
211. Mortillaro L., Gredali L., Mammi M., Valle G. «J. Chem. Soc.», 1965, 807
212. Altona C., Geise H. J., Romers C. «Recueil trav. chim. Pays-Bas.», 1966, 85, 1197
213. Lund E. W. «Acta chem. scand.» 1951, 5, 678
214. Williams R. M., Wallwork S. C. «Acta crystallogr.», 1966, 21, 406
215. Busetti V., DelPra A., Mammi M. «Acta crystallogr.», 1969, B25, 1191
216. Fleming J. E., Lynton H. «Canad. J. Chem.», 1967, 45, 353
217. Valle G., Busetti V., Mammi M., Carazzolo G. «Acta crystallogr.», 1969, B25, 1432
218. Valle G., Busetti V., Mammi M., Carazzolo G. «Acta crystallogr.», 1969, B25, 1631
219. Mammi M., Carazzolo G., Valle G., DelPra A. «Z. Kristallogr.», 1968, 127, 401
220. Gredali L., Russo M., Mortillaro L., De Checchi C., Valle G., Mammi M. «J. Chem. Soc.», 1967, B, 117
221. Oyen J. W. L. van, Hasekamp R. C. D. E., Verschoor G. C., Romers C. «Acta crystallogr.», 1968, B24, 1471
222. Morosin B., Howatson J. «J. Chem. Soc. Perkin Trans.», 1972, Part 2, 1087
223. Hague M., Cauchlan C. N., Moats W. L. «J. Org. Chem.», 1970, 35, 1446

224. Geise H. J. «Rec. Trav. Chim. Pays-Bas», 1967, 86, 362
225. Beineke T. «Acta crystallogr.», 1969, B25, 413
226. Murayama W., Kainosho M. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1969, 42, 1819
227. Hague M., Caughlan C. N., Hargis J. H., Bentrude W. G. «J. Chem. Soc.», 1970, A, 1786
228. Silver L., Rudman R. «Acta crystallogr.», 1972, B28, 574
229. Killean R. C. G., Lawrence J. L., Magennis I. M. «Acta crystallogr.», 1971, B27, 189
230. Drew M. G. B., Rodgers J. «Acta crystallogr.», 1972, B28, 924
231. Rodgers J., White D. W., Verkade J. G. «J. Chem. Soc.», 1971, A, 77
232. Groth P. «Acta chem. scand.», 1971, 21, 2711
233. Groth P. «Acta chem. scand.», 1967, 21, 2608
234. Groth P. «Acta chem. scand.», 1967, 21, 2631
235. Groth P. «Acta chem. scand.», 1967, 21, 2695
236. Ansell G. B., Erickson J. L., Moore D. W. «Chem. Commun.», 1970, 446
237. Kim H. S., Jeffrey G. A., Pauke D., Clapp R. C., Coburn R. A., Long L. «Chem. Commun.», 1970, 381
238. Hiramatsu M., Furusaki A., Noda I., Naya K., Tomiie Y., Nitta I., Watanbe T., Take T., Abe J. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1976, 40, 2982
239. Koyama G., Iitaka I., Marda K., Umezawa H. «Tetrahedron Letters», 1968, 1875
240. Bugg C. E., Cook W. J. «J. Chem. Soc. Chem. Commun.», 1972, 727
241. Campbell J. C., Dwek R. A., Kent P. W., Prout C. K. «Carbohydr. Res.», 1969, 10, 71
242. Corfield P. W. R., Mokren J. D., Durette P. L., Horton D. «Carbohydr. Res.», 1972, 23, 158
243. Takagi S., Rosenstein R. «Carbohydr. Res.», 1969, 11, 156
244. Lindberg B., Kierkegaard P. «Acta chem. scand.», 1971, 25, 1139
245. Capiomont A. «Acta crystallogr.», 1972, B28, 2298
246. Hassel O., Viervoll H. «Acta chem. scand.», 1947, 1, 149
247. Waser J., Watson W. H. «Nature», 1963, 198, 1297
248. Harris D. R., McGeachin S. G., Mills H. H. «Tetrahedron Letters», 1965, 679
249. Ильинский А. Л., Порай-Кошиц М. А., Асланов Л. А., Лазарев П. И. «Ж. структурн. химии», 1972, 13, 277
250. Бутман Л. А., Асланов Л. А., Порай-Кошиц М. А. «Ж. структурн. химии», 1970, 11, 46
251. Takai M., Watanbe S., Ashida T., Kanudo M. «Acta crystallogr.», 1972, B28, 2370
252. Bissell E. C., Paul I. C. «J. Chem. Soc. Chem. Commun.», 1972, 967
253. Kashino S., Sumida Y., Haisa M. «Acta crystallogr.», 1972, B28, 1374
254. Choi C. S., Prince E. «Acta crystallogr.», 1972, B28, 2857
255. Garcia-Blanco S., Perales A. «Acta crystallogr.», 1972, B28, 2647
-

СОДЕРЖАНИЕ

<i>М. А. Порай-Кошиц, Г. А. Кукина.</i> Успехи кристаллохимии комплексных соединений. Кристаллические структуры координационных соединений палладия и платины (1965—1971)	5
Введение	5
Часть I. Соединения двухвалентных палладия и платины	8
Глава I. Ацидокомплексные соединения	8
Глава II. Комплексы состава MA_2X_2 , $M(\hat{A}\hat{A})X_2$, $MA_2(\hat{X}\hat{X})$ и $M_2A_2X_4$	18
1. Комплексы с N-донорными лигандами	20
2. Комплексы с P-донорными лигандами	32
А. Структурная функция лигандов	32
Б. Специфические межмолекулярные взаимодействия и конформация комплексов	44
В. Взаимное влияние лигандов	47
Г. Соединения нульвалентной платины с P-донорными лигандами	50
3. Комплексы с другими донорными лигандами	52
Глава III. Внутриккомплексные соединения	59
1. ВКС с четырехчленными металлоциклами и мостиковыми фрагментами $M-X-\hat{X}-M$	61
2. ВКС с неплоскими пятичленными металлоциклами	71
3. ВКС с плоскими пятичленными металлоциклами	78
4. ВКС с шестичленными металлоциклами	87
Глава IV. Соединения с комплексными катионами $[MA_3X]^+$, $[MA_4]^{2+}$ и другими	99
Литература	103
<i>Б. П. Бирюков, Б. В. Унковский.</i> Структурная химия гетероциклических соединений	110
Часть I. Шестичленные насыщенные циклы с одним или несколькими гетероатомами	110
Введение	110
I. Соединения с одним гетероатомом в цикле	111
А. Соединения с атомами O и S в качестве гетероатомов (пиранозные сахара, их аналоги и производные)	111
1. Соотношения связей C—O в молекулах пиранозных сахаров	113
2. Конформация шестичленного цикла и валентные углы в нем. Особенности конформации относительно экзоциклической связи $C_{(5)}-C_{(6)}$ с участием группы CH_2OH и длина связи $C_{(5)}-C_{(6)}$	117
3. Величины валентных углов в цикле и угла при гликозидном атоме O. Участие кольцевого и гликозидного атомов O в водородных связях	122
4. Структуры производных сахаров	129
5. Конформация полисахаридов	137
6. Производные тетрагидропирана	143

