На правах рукописи

004609455

БАГРЯНСКАЯ ИРИНА ЮРЬЕВНА

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ УПАКОВОК ПОЛИГЕТЕРОАТОМНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(02.00.04 - физическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

3 0 СЕН 2010

Казань - 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН, в лаборатории Физических методов исследований

Научный консультант: доктор химических наук
Зибарев Андрей Викторович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Болдырева Елена Владимировна

доктор химических наук
Литвинов Игорь Анатольевич

доктор химических наук
Лысенко Константин Александрович

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН

Защита диссертации состоится « 29 » сентября 2010 года в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 022.005.01 при Учреждении Российской академии наук Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра по адресу: 420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Учреждения Российской академии наук Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

Автореферат разослан 17 августа 2010 года.

Учёный секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук Р. Г. Муратова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Подобно тому, как традиционная химия с помощью химических связей из ограниченного набора элементов создает бесконечное многообразие молекул, так супрамолекулярная химия с помощью невалентных взаимодействий из одних и тех же молекул создает разнообразные олигомерные образования (супермолекулы) и полимерные ассоциаты (супрамолекулярные ансамбли). Одним из направлений супрамолекулярной химии является инженерия кристаллов, которая нацелена на конструирование периодических структур с желаемой супрамолекулярной организацией.

Расположение молекул в кристаллах органических соединений определяется преимущественно межмолекулярными взаимодействиями, однако надежное предсказание кристаллических упаковок продолжает оставаться нерешенной задачей. Наряду с разработкой теоретических подходов к ее решению, целесообразен эмпирический анализ кристаллохимических данных, направленный на установление структурных закономерностей. При этом особенно важно идентифицировать наиболее типичные супрамолекулярные синтоны и мотивы для последующего их применения в целенаправленном синтезе кристаллических твердых форм с заранее заданной структурой и свойствами.

Как известно, рентгеноструктурный анализ (РСА) дает координаты атомов в элементарной ячейке. Эта информация в равной мере может быть использована и для обсуждения строения отдельной молекулы, и для систематического анализа пространственного расположения молекул. Если к моменту начала работы автора по изучению полигетероатомных производных ароматических соединений первый вопрос рассматривался почти во всех структурных работах, то второй вопрос обычно ускользал из сферы внимания исследователей. В результате закономерности кристаллических упаковок и супрамолекулярной архитектуры этих соединений, как целого, оставались «белым пятном», что не позволяло целенаправленно осуществлять создание на их основе новых функциональных материалов путем дизайна их кристаллических структур.

Необходимость данного исследования. Наиболее распространенными являются супрамолекулярные мотивы, образованные водородными связями. Использование молекул, способных к формированию водородных связей является самым распространенным методом дизайна органических кристаллов необходимой структурной архитектуры. Однако в кристаллах соединений, имеющих ароматические и полифтороароматические фрагменты, более эффективными оказываются невалентные арен...полифторарен π-стэкинг-взаимодействия, которые являются специальным случаем ароматических ван-дер-ваальсовых (в.-д.-в.) контактов, и представляют значительный интерес для

инженерии кристаллов в качестве одного из наиболее универсальных супрамолекулярных синтонов.

Работы автора диссертации были одними из первых, в которых было обнаружено, что в кристаллах полигетероатомных производных ароматических соединений наряду с π-стэкинг-взаимодействием арен…полифторарен наблюдаются π…π-взаимодействия арен…гетероарен и гетероарен…гетероарен. Этим соединениям присущи супрамолекулярные мотивы, образованные взаимодействиями атомов и π-системы соседней молекулы, такими как C-H…π, O…π, N...π, S...π. В кристаллах этих соединений также наблюдаются взаимодействия за счёт сокращенных невалентных контактов H…гетероатом, гетероатом…гетероатом. В полифторированных ароматических соединениях важную роль играют межмолекулярные взаимодействия с участием атома F, такие как C-H...F-C, S...F, C-F...π и т.п. Несмотря на востребованность полифторированных соединений в создании новых органических материалов и высокоэффективных лекарств, научных работ, в которых изучаются эти взаимодействия, по-прежнему немного (за исключением арен…полифторарен). Таким образом, структурообразующая роль различных межмолекулярных взаимодействий в кристаллах гетероаренов, в том числе фторированных, до сих пор остается предметом дискуссий.

Объекты исследований. Большинство соединений, молекулярная и супрамолекулярная структура которых исследована в диссертации, относятся к азахалькогененам с ароматическими заместителями, в том числе и полифторированным. Азахалькогенены – малоизученный класс веществ, содержащих фрагменты из чередующихся атомов азота и халькогена (S, Se, Te), связанных кратной связью. Молекулярная топология азахалькогененов может быть как открытой (гетероатомные π-цепи), так и замкнутой (π-гетероциклы). Ароматические заместители, продлевая цепь сопряжения, придают этим соединениям характер полисопряженных π-избыточных систем. В настоящее время азахалькогенены представляют значительный интерес из-за востребованности их в материаловедении, в частности в связи с перспективами создания на их основе молекулярных проводников и молекулярных магнетиков.

Особое внимание в диссертации уделено изучению супрамолекулярной архитектуры кристаллов полифторированных производных нафталина, хинолина и изохинолина в целях изучения вопроса о супрамолекулярной организации гомокристаллов полициклических ароматических соединений, содержащих фторированный и нефторированный карбо- и гетероциклы.

Один из разделов посвящен халькоген-азотным π-гетероциклическим системам из разнообразно сочлененных пяти-, шести- и семичленных циклов (5-5-6, 5-6-7 и 5-6-6-6).

В последней главе изучена супрамолекулярная структура новых 1,2,5-халькогенадиазолидильных (халькоген: S, Se) анион-радикальных солей – перспективных молекулярных материалов.

Цель работы. Выявить закономерности супрамолекулярной организации кристаллических упаковок полигетероатомных производных ароматических соединений, выделить наиболее типичные супрамолекулярные мотивы разной размерности (0, 1, 2, 3), сохраняющиеся при переходе от одного соединения к другому в пределах определенного класса соединений.

Методы и подходы. Для выполнения поставленных целей проведен РСА 89 новых полигетероатомных производных ароматических соединений, в том числе 12 комплексов. Проведен анализ межмолекулярных взаимодействий в кристаллах исследованных нами соединений и аналогичных им, найденных в Кембрижской базе кристаллографических данных (КБСД). Однако характерной особенностью кристаллов изученных соединений является наличие большого количества слабых межмолекулярных взаимодействий, которые либо дополняют друг друга, либо конкурируют друг с другом. В этих случаях более эффективным оказался подход, связанный с выделением наиболее типичных супрамолекулярных мотивов, сохраняющихся при переходе от одного соединения к другому в пределах определенных классов веществ, выделенных по тому или иному химическому признаку, например, наличию π-системы, гетероатомов, т.д. В ряде случаев для установления иерархии супрамолекулярных мотивов в кристаллах использовался топологический анализ рассчитанной электронной плотности (ЭП) $\rho(r)$, основанный на теории Р.Ф. Бейдера «Атомы в молекулах». Для объяснения структурной дихотомии в кристаллах 1,3$\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиадиазинов и для выяснения причин предпочтения ациклическими азатиенами Ar–X–N=S=N–X–Ar (X = S, Se) Z,Z-конфигурации в кристалле проведено теоретическое моделирование кристаллических упаковок с помощью комплекса программ OpiX, а также проведены расчеты электронных характеристик изолированных молекул в приближении DFT/B3LYP/6-31G(d,p).

Научная новизна. Впервые использован супрамолекулярный подход для проведения сравнительного систематического анализа кристаллических упаковок полигетероатомных производных ароматических соединений, что позволило:

- выявить характерные для полигетероатомных производных ароматических соединений топологические типы супрамолекулярных структур;
- впервые обнаружить супрамолекулярные архитектуры, в которых существенно непланарные (пинцетоподобные) молекулы участвуют в π–стэкинг-взаимодействиях арен…полифторарен;
- выявить нетипичные π-стэкинг-взаимодействия полигалогенарен… полигалогенарен (в том числе полифторарен…полифторарен) и C-F…π-

взаимодействие с параллельным расположением связи C-F над π-системой соседней молекулы;

- найти первые примеры бензоаннелированных гетероциклов, вовлеченных в полифторарен…гетероарен π–стэкинг-взаимодействия;
- целенаправленно, используя различные типы взаимодействий, в том числе π-стэкинг-взаимодействие, получить и изучить методом РСА 12 новых комплексов, в том числе с необычной стехиометрией 1:2;
- показать существование невалентных аттрактивных контактов F...F;
- обнаружить F-агрегаты в кристаллах азахалькогененов;
- выяснить причину предпочтения ациклическими азатиенами Ar–X–N=S=N–X–Ar (X = S, Se) Z,Z-конфигурации в кристалле;
- объяснить структурную дихотомию в кристаллах 1,3$\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиадиазинов.

Практическая значимость работы. Проведен РСА 89 полигетероатомных производных ароматических соединений, что является значительным вкладом в КБСД. Выполненный в работе сравнительный статистический анализ межмолекулярных взаимодействий в кристаллах 140 азахалькогененов с ароматическими заместителями расширяет теоретические представления о супрамолекулярной организации их кристаллических упаковок. Полученные в диссертации эмпирические закономерности могут быть использованы в инженерии кристаллов для создания твёрдых тел с заранее заданной супрамолекулярной структурой, а также при создании квантовохимических программ для теоретического предсказания кристаллических упаковок.

Практическая значимость данной работы подтверждается цитируемостью в научной литературе. Статьи, в которых опубликованы основные результаты данной работы, постоянно цитируются, как отечественными, так и зарубежными авторами, в том числе создателем комплекса программ OpiX для теоретического моделирования кристаллических упаковок профессором Гавеццотти (A. Gavezzotti).

На защиту выносятся следующие положения:

- Результаты рентгеноструктурного исследования 89 новых полигетероатомных производных ароматических соединений и их комплексов.
- Системный анализ межмолекулярных взаимодействий в кристаллах полигетероатомных производных ароматических соединений, в том числе необычные типы межмолекулярных взаимодействий: полифторарен…полифторарен π-стэкинг-взаимодействие; C-F…π-взаимодействие с параллельным расположением связи C-F над π-системой соседней молекулы.
- Использование нового общего подхода к выявлению супрамолекулярных архитектур в молекулярных кристаллах, основанного на совместном применении

рентгеноструктурного анализа, теории Бейдера «Атомы в молекулах» и теоретического моделирования кристаллических упаковок.

Работа выполнена в соответствии с базовыми бюджетными проектами Учреждения Российской академии наук Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН по приоритетному направлению 5.1 (проекты № 5.1.6.8 «Новые методы синтеза и свойства полифтораромaтических соединений и их гетероаналогов» и № 5.1.6.9 «Молекулярный дизайн и разработка методов синтеза специальных азотсодержащих органических веществ для биомедицинских исследований и создания новых материалов»), а также в рамках программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 18 (проект № 18.17 «Дизайн, синтез и исследование структуры и свойств новых магнитоактивных веществ на основе халькоген-азотных гетероциклических анион-радикалов) и интеграционных проектов СО РАН (проект № 105 «Дизайн, синтез и исследование свойств новых молекулярных магнетиков и проводников на основе координационных соединений переходных металлов с парамагнитными и диамагнитными лигандами» и проект № 25 «Гетероциклические анион-радикальные соли: новый перспективный класс молекулярных магнетиков и / или проводников»). Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 93-03-4729, 96-03-33276, 99-03-33115, 01-03-06190, 02-03-04001, 06-03-32229, 09-03-00361), грантами DFG (проекты № 436 RUS 113/486/0-2 R, 436 RUS 113/486/0-3 R, 436 RUS 113/976/0-1 R) и ISF (RCW000, RCW300).

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на: III Национальной кристаллохимической конференции (Россия, Черноголовка, 19–23 мая 2003 г.); IV Национальной кристаллохимической конференции (Россия, Черноголовка, 26–30 июня 2006 г.); XII Симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Россия, Пущино, 14–18 июня 2004 г.); XIII Симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Россия, Санкт-Петербург, 19–23 июня 2006 г.); 3-м Евроазиатском семинаре по гетероциклам (Россия, Новосибирск, 12-17 сентября, 2004 г.); 18-м Международном симпозиуме по химии фтора (Германия, Бремен, 30 июля–4 августа 2006 г.); Всероссийской научной конференции по современным проблемам органической химии (Россия, Новосибирск, 5–9 июня 2007 г); XIV Симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Россия, Челябинск, 15–21 июня 2008 г.); Русско-индийском семинаре по структуре и свойствам органических и металлоорганических кристаллов (Россия, Новосибирск, 27–30 сентября 2009 г.); V Национальной кристаллохимической конференции (Россия, Казань, 29 ноября – 4 декабря 2009 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 34 статьи, 2 обзора, 25 тезисов докладов.

Личное участие автора. Автору принадлежат замысел, постановка задачи исследования, выбор объектов для решения сформулированных проблем, проведение рентгеноструктурных экспериментов и расчётов по расшифровке кристаллических структур соединений, анализ супрамолекулярной архитектуры кристаллов и обобщение полученных результатов. Автором одной из первых начаты работы по изучению супрамолекулярной архитектуры полигетероатомных производных ароматических соединений.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), четырёх глав (главы 2 - 5) с изложением основных результатов исследований, выводов, а также списка цитируемой литературы (349 ссылок). Объем диссертации составляет 265 стр., 100 рисунков, 30 таблиц, 29 схем и 4 диаграммы.

Первая глава является обзором литературы по межмолекулярным взаимодействиям в кристаллах ароматических соединений. Особое внимание уделено $\pi...\pi$-взаимодействиям разных типов, а также межмолекулярным взаимодействиям с участием атома F. Последний раздел литературного обзора посвящен азахалькогененам с ароматическими заместителями. Вторая глава представляет собой экспериментальную часть работы, в которой приведены данные по РСА. В третьей главе рассмотрены особенности кристаллических упаковок исследованных полигетероаренов. Четвертая глава посвящена выявлению закономерностей супрамолекулярной организации кристаллических упаковок выше названных соединений, выделению наиболее типичных супрамолекулярных мотивов разной размерности (0, 1, 2, 3). Пятая глава посвящена дизайну новых кристаллических структур на пути создания функциональных материалов на основе координационных соединений полигетероаренов с тримером перфтор-*орто*-фениленртути и их анион-радикалов с краун-эфиром.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 2. Экспериментальная часть. В данной главе в сводной таблице приведены основные кристаллографические характеристики и параметры рентгеноструктурных экспериментов для кристаллов 89 соединений, молекулярное и супрамолекулярное строение которых изучено в диссертационной работе. Все соединения и их монокристаллы для проведения РСА получены в лабораториях НИОХ СО РАН.

Большинство рентгеноструктурных экспериментов выполнены на четырехкружных автоматических дифрактометрах «SYNTEX $P2_1$», «BRUKER P4», а также на «KAPPA APEX-II (фирма Bruker) с двухкоординатным CCD детектором, используя либо MoKα (0.71073 Å), либо CuKα (1.54177 Å) излучения с графитовыми монохроматорами. Структуры большинства соединений

расшифрованы прямыми методами по программе SHELXS-97*. Уточнение параметров структур проводили методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении (для неводородных атомов) по программе SHELXL-97. Для 48 структур $R_1 < 5\%$, для 29 структур $R_1 < 7\%$, для 12 структур R_1 находится в интервале от 7% до 9%, что связано либо с плохим качеством кристаллов, либо с высокой разупорядоченностью атомов в молекулах. Кристаллохимическая информация для всех соединений депонирована в КБСД.

Поскольку для кристаллов полигетероатомных производных ароматических соединений характерны в основном слабые межмолекулярные взаимодействия, при описании кристаллической структуры часто возникают трудности с выделением супрамолекулярных мотивов, таких как димерные пары (0D), цепочки (1D), сетки (2D) и т.д. Основным критерием для выявления межмолекулярных взаимодействий, заложенным в активно используемых в настоящее время программах PLATON и MERCURY, является в.-д.-в. радиус взаимодействующих атомов. В случае органических соединений, включающих в себя одновременно несколько различных функциональных групп, участвующих в межмолекулярных взаимодействиях, таких критериев явно недостаточно для установления иерархии супрамолекулярных мотивов в рамках одного кристалла. Поэтому в ряде случаев применён дополнительный подход, а именно топологический анализ рассчитанной ЭП $\rho(r)$, основанный на теории Р.Ф. Бейдера «Атомы в молекулах». Для анализа межмолекулярных взаимодействий использовался димерный подход: для всех пар соседних молекул («молекулярных димеров») проведён расчёт квантовотопологических характеристик функции $\rho(r)$ в критических точках (КТ) (3, -1), характеризующих связывающие взаимодействия, включая лапласиан, собственные числа матрицы Гесса, а также плотность потенциальной энергии электронов ($v(r)$). Расчёты выполнены как для экспериментальных кристаллических (РСА) координат, так и для оптимизированных. Оптимизация структур «димеров» проведена в приближении HF/6-31G(d)**, расчёты их энергий в оптимизированных и экспериментальных геометриях – в приближении DFT/B3LYP/6-31G(d,p). Топологический анализ ЭП $\rho(r)$ выполнен с использованием программного пакета AIMPAC***.

Расчеты электронных характеристик изолированных молекул соединений выполнены в приближении DFT/B3LYP/6-31G(d,p).

В приближении OPiX проведено теоретическое моделирование кристаллических упаковок ряда соединений. Комплекс программ OPiX позволяет генерировать кристаллические упаковки молекул для 6 наиболее

---

* Для структур, РСА которых выполнялся до 1998 г., расшифровка проводилась по программе SHELX-86, уточнение - по программе SHELXL-93.

** Оптимизация проводилась для проверки отсутствия мнимых частот.

*** Топологический анализ ЭП выполнен соавторами из Челябинского госуниверситета.

распространенных пространственных групп (*P-1, $P2_1/c$, C2/c, Pbca, $P2_1$, $P2_12_12_1$*), охватывающих около 84 % соединений из КБСД. При генерации кристаллических упаковок программа OPiX учитывает кулоновские и в.-д.-в. взаимодействия между молекулами. Координаты атомов водорода, взятые из рентгеноструктурных экспериментов, были изменены посредством OpiX в ходе нормализации расстояний X-H, из газофазных расчётов – брались без изменений.

Глава 3. Особенности упаковок полигетероатомных производных ароматических соединений в кристаллах

3.1. Введение. В главе 3 диссертационной работы исследована супрамолекулярная организация и особенности кристаллических упаковок соединений, разделенных на 5 групп:

1) частично фторированные нафталины, хинолины и изохинолин (раздел 3.2);
2) ациклические азатиены Ar_1–N=S=N–Ar_2 (разделы 3.3 и 3.4);
3) ациклические азахалькогенены Ar_1–X–N=S=N–X–Ar_2 , где X=S, Se (раздел 3.5);
4) циклические 1,3$\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиадиазины (раздел 3.6);
5) полициклические (более 2-х циклов) соединения (раздел 3.7).

Раздел 3.8 посвящен формированию фтор-агрегатов в полифтораароматических соединениях с различным содержанием атомов F в циклах.

При наличии в молекулах делокализованной π-системы проводился анализ π…π-взаимодействий в кристалле, если расстояние между центрами (Cg) соседних π-систем менее 4 Å. На рисунках и в таблице 6 приводятся межплоскостные расстояния d_{pln}, а также межцентроидные расстояния Cg...Cg.

Для межмолекулярных взаимодействий между различными атомами и соседними π-системами даны расстояния от атома до центроида соответствующей π-системы (X…Cg). Учитывая делокализацию электронной плотности в π-системе и то, что π-МО ароматических соединений простираются за пределы ван-дер-ваальсовой поверхности молекул, расстояние X…Cg наиболее полно отражает характер данного взаимодействия.

3.2. Рентгеноструктурные и топологические исследования межмолекулярных взаимодействий в кристаллах частично фторированных нафталинов, хинолинов и изохинолинов.

π-Стэкинг-взаимодействия между ароматическими и полифтораароматическими группами представляют значительный интерес для инженерии кристаллов в качестве одного из наиболее универсальных невалентных взаимодействий. Широко известны такие комплексы как бензол-гексафторбензол, нафталин-октафторнафталин, где в формировании 1D стопочного мотива участвует углеводородная молекула и ее фторированный аналог. Мы

предположили, что вклад в развитие возможностей управления π-стэкинг-взаимодействиями может дать изучение гомокристаллов полициклических ароматических соединений, содержащих сопряженные фторированный и нефторированный карбо- и гетероциклы, супрамолекулярный анализ кристаллических упаковок которых ранее не проводился.

Проведен РСА гомокристаллов частично фторированных производных нафталина, хинолина и изохинолина **1** – **12** (см. таблицу 6 в главе 4 и рис. 1)*.

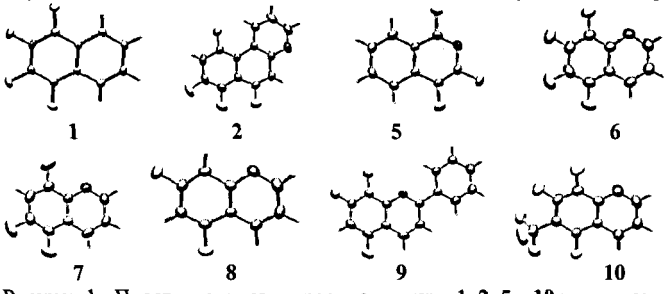


Рисунок 1 - Пространсвенное строение молекул **1**, **2**, **5** – **10** по данным РСА.

На рис. 2 приведены фрагменты кристаллических упаковок соединений **1**, **6**, **5**, **2** по данным РСА.

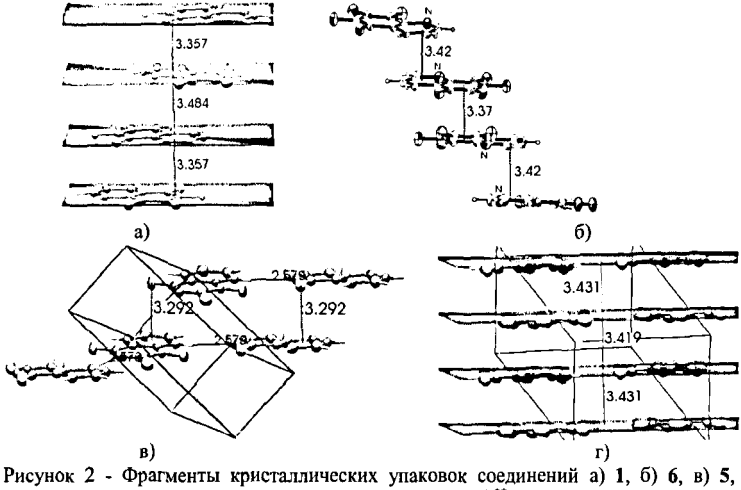


Рисунок 2 - Фрагменты кристаллических упаковок соединений а) **1**, б) **6**, в) **5**, г) **2**. Межплоскостные расстояния в π-стопках приведены в Å**.

---

* Здесь и далее нумерация соединений совпадает с нумерацией в таблице 6 (глава 4), где приведены их структурные формулы.

** На всех рисунках кристаллографическая ось *a* показана красным цветом, *b* – зелёным, *c* – синим.

Для выяснения структурообразующей роли π-стэкинг-взаимодействий разного типа и невалентных контактов N…H, F…H, C-F…π, F…F в соединениях **5 - 10** проведены квантовохимические расчеты фрагментов их кристаллических упаковок методом DFT B3LYP/6-311G(*d,p*), а также осуществлен топологический анализ рассчитанной ЭП ρ(r) в кристаллах.

Квантовохимические расчеты проводили для пар молекул («димеров»), отвечающих характерным расположениям соседних молекул в кристаллах. При выборе геометрии «димеров» были выделены все пары соседних молекул с π-стэкингом. Отдельно были рассмотрены «димеры», позволяющие оценить взаимодействия молекул из соседних стопок типа N…H, F…H и F…F.

На рис. 3 показаны локализованные в межмолекулярном пространстве КТ (3, -1) и значения ρ(r) в них. В π-«димере» соединения **6** с расположенными друг над другом полифторареновыми системами (рис. 3*а*) в межмолекулярном пространстве наблюдаются четыре КТ (3, -1), подтверждая наличие аттрактивного взаимодействия полифторарен…полифторарен. Такое взаимодействие находится в противоречии с электростатической (квадрупольной) моделью, что вызывает повышенный интерес в настоящее время. Во фрагменте кристалла с расположенными друг над другом гетероароматическими кольцами (рис. 3*б*) также наблюдаются КТ (3, -1).

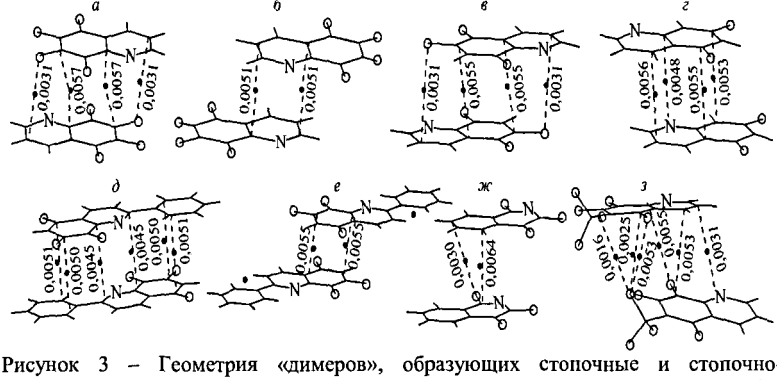


Рисунок 3 – Геометрия «димеров», образующих стопочные и стопочно-лестничные мотивы для соединений: а и б — **6**, в — **7**, г — **8**, д и е — **9**, ж — **5**, з — **10**. Символами • обозначены КТ (3, -1), ○ - атомы F. Цифры – значения ρ(r) в КТ (3, -1) в ат.ед.

Анализ электронного строения стопочного фрагмента кристалла соединения **7** (рис. 3*в*) показал большое сходство со стопочным фрагментом в соединении **6** — взаимодействие полифтороароматических систем.

Анализ рассчитанной ЭП ρ(r) в π-«димере» соединения **9** показал, что в пространстве между молекулами наблюдаются КТ (3, -1), соответствующие

взаимодействиям полифторарен…полифторарен, полифторарен…гетероарен и гетероарен…гетероарен (рис. 3*е*).

Наличие КТ (3, -1) для π-«димеров» в кристаллах соединений **5** (рис. 3*ж*) и **10** (рис. 3*з*) подтверждает существование в них C-F…π-взаимодействий. В π-«димере» соединения **10** также наблюдается взаимодействие полифторарен…гетероарен.

Поскольку кристаллы соединений **5** и **10** имеют слоистую упаковку, соединения **6** - **8** – слоисто-стопочную, соединение **9** — паркетно-стопочную, то для всех этих соединений полезно рассмотреть молекулярные пары, расположенные в одном слое (σ-«димеры»). На рис. 4 показаны некоторые из таких фрагментов и КТ (3, -1) в них.

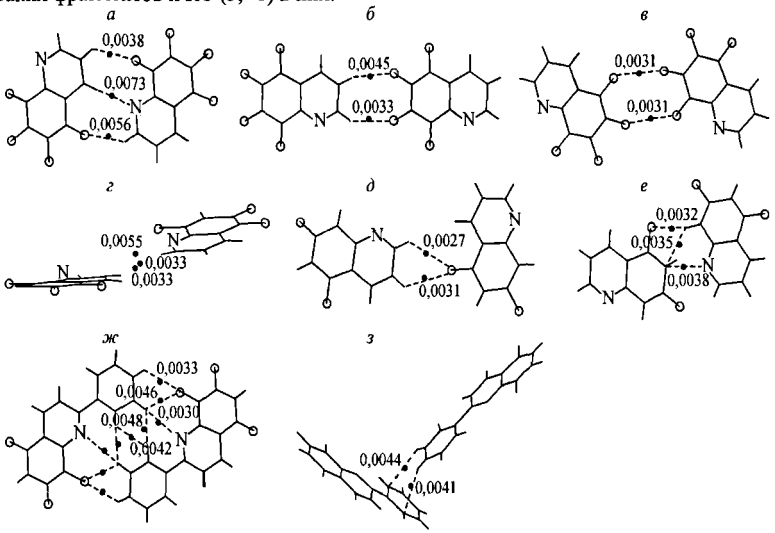


Рисунок 4 - Геометрия σ-«димеров» для соединений: , а, б и в — **6**, г —**7**, д и е —**8**, ж и з — **9**. Символами • обозначены КТ (3, -1), ○ - атомы F. Цифры – значения ρ(r) в КТ (3, -1) в ат.ед.

Как в π-«димерах», так и в σ-«димерах» обнаружены КТ (3, -1) между атомами фтора F…F (рис. 3*з* и 4*в*), значение ЭП ρ(r) в которых составляет от 0.002 до 0.005 ат.ед. Таким образом, основными супрамолекулярными мотивами кристаллической упаковки исследованных частично фторированных нафталинов, хинолинов и изохинолинов **1** – **12** являются мотивы, образованные за счет разных видов π…π-взаимодействий: полифторарен…полифторарен; полифторарен…гетероарен; гетероарен…гетероарен. Иисключение составляют 1,3,4-трифторизохинолин (**5**) и 5,7,8-трифтор-6-трифторметилхинолин (**10**). Стопочный мотив за счет π-стэкинга в архитектуре кристаллов может быть как

конечным (соединения **4**, **6**, **12**), так и бесконечным (соединения **1**, **2**, **7 – 9**, **11**). В соединении **12** «сэндвичи», образованные за счет π…π-взаимодействия, упакованы паркетом. Соединения **3**, **5** и **10** стопочной укладке молекул в кристалле предпочитают слоистую упаковку, где слои связаны друг с другом посредством C-F…π-взаимодействий.

Анализ ЭП ρ(r) для различных «димеров» в структурах **5 - 10** показал наличие двух характерных зон локализации КТ (3, -1). Во-первых, это зоны, расположенные между ароматическими кольцами и соответствующие π-стэкингу и C-F…π-взаимодействиям. Во-вторых, это КТ (3, -1) в межстопочном пространстве, отвечающие взаимодействиям молекул из соседних стопок. Наличие КТ (3, -1) в пространстве между ядрами атомов F свидетельствует об аттрактивном взаимодействии F…F в кристаллах соединений **6** и **10**. В то же время, по данным РСА мы не обнаружили сокращенных по сравнению с суммой в.-д.-в. радиусов контактов в межстопочном пространстве для соединений **3**, **4** и **6**.

3.3. π-Стэкинг-взаимодействия в кристаллах ациклических азатиенов с ароматическими заместителями (Ar_1–N=S=N–Ar_2).

Для азатиенового фрагмента –N=S=N– возможны три геометрических изомера: Z,Z-, Z,E- и E,E-изомеры (схема 1).

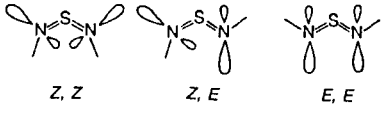


Схема 1.

В кристаллах соединения $(ArN{=})_2S$ в отсутствие объемных *орто*-заместителей предпочитают, как правило, Z,E-конфигурацию, идеально планарную или близкую к ней. Пространственно затрудненные $(ArN{=})_2S$ преодолевают стерические напряжения двумя путями:

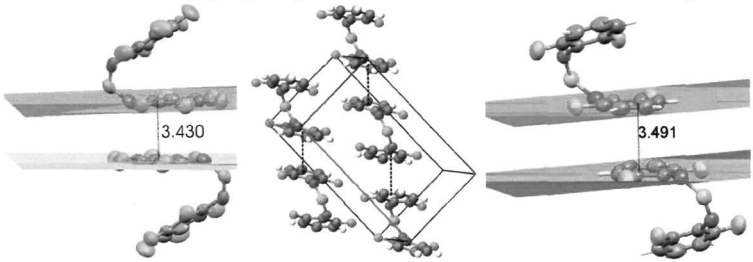
1) разворотом колец в Z,E–конфигурации перпендикулярно плоскости,

2) изменением конфигурации из Z,E в Z,Z. Первый путь представляется универсальным решением стерической проблемы. Тем не менее, наряду с ним реализуется второй, парадоксально приводящий к стерически наиболее затрудненному в общем случае изомеру. У Z,Z-изомеров $(ArN{=})_2S$ арильные кольца практически параллельны друг другу и перпендикулярны плоскости NSN, а внешне они напоминают так называемые молекулярные пинцеты.

Нами проведен РСА 25 ациклических азахалькогененов с ароматическими заместителями (**13 – 37**) и трех комплексов (**38 – 40**).

Если для соединений с Z,E-конфигурацией азатиеновой цепи в кристаллах мы ожидали наличие супрамолекулярных мотивов, обусловленных π-стэкинг-взаимодействиями разных типов, то для молекул с Z,Z-конфигурацией азатиеновой цепи не предполагалось наличие 1D стопочных мотивов.

Соединение (Ph_F-N=)$_2$S (**13**) в кристалле находится в Z,Z-конфигурации (рис. 5 а), в то время как в толуольном растворе основной изомер имеет Z,E-конфигурацию. В кристалле нет сокращенных невалентных контактов, однако, наблюдаются пары молекул, в которых расстояние между плоскостями *перфторированных колец соседних молекул составляет* 3.430 Å (*межцентроидное* равно 3.783(5) Å). Эти значения характерны для типичного связывающего π…π-взаимодействия между двумя ароматическими системами с OFF*-геометрией.



а) б) в)

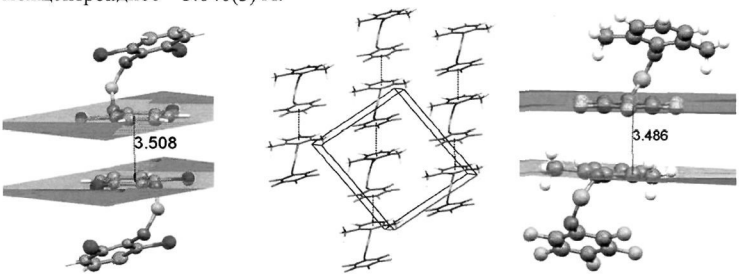
Рисунок 5 – а) фрагмент упаковки молекул соединения **13**; б) и в) – упаковка молекул соединения **14** в кристалле.

Это один из первых примеров π…π-взаимодействия между двумя перфторированными системами - полифторарен…полифторарен π-стэкинг-взаимодействие.

Введение в фенильный заместитель только *орто*-атомов фтора или атомов хлора (2,6-F_2Ph-N=)$_2$S (**14**, рис. 5 б, в) и (2,6-Cl_2Ph-N=)$_2$S (**15**, рис. 6 а) ситуацию не меняет, - π-стэкинг остается движущей силой упаковки пинцетоподобных молекул **14** и **15** в кристалле. В **14** наблюдаются стопки молекул с межплоскостным расстоянием 3.491 и межцентроидным 3.700(2) Å. Как и в **13** стопки образованы за счет полифторарен…полифторарен π-стэкинг-взаимодействия с OFF-геометрией. Других сокращенных невалентных контактов в кристалле соединения **14** не наблюдается. В кристалле соединения **15** можно выделить центросимметричные димеры, связанные π...π-взаимодействием, с расстоянием между плоскостями 3.508 и межцентроидным 3.644(3) Å (рис. 6 а). Димеры уложены паркетом. Таким образом, наблюдается нетипичное π...π-взаимодействие между полигалогенарильными фрагментами независимо от типа галогена. Небольшая разница в значениях для межплоскостного и межцентроидного расстояний указывает на то, что латеральное смещение одного кольца относительно другого менее 1 Å.

* Расшифровка сокращения OFF приведена в главе 4.

По данным РСА соединение 2,6-Me_2Ph-N=S=N-Ph_F (**17**, рис. 6 б, в) в кристалле также имеет Z,Z-конфигурацию азатиеновой цепи и опять наблюдаются π–стопки, образованные типичным π–стэкинг-взаимодействием арен…полифторарен с OFF-геометрией: межплоскостное расстояние 3.486, межцентроидное – 3.640(3) Å.



а) б) в)

Рисунок 6 - π-Стэкинг в кристаллах соединений: а) π–димер в **15**; б) упаковка молекул в **17** и в) фрагмент π–стопки в **17**.

В кристаллах пинцетоподобных соединений (2-NO_2Ph-N=)$_2$S (**18**) и 2,6-Me_2Ph-N=S=N-PhBr_3-2,4,6 (**19**), как и в предыдущих случаях, наблюдаются стопки, обусловленные π…π-взаимодействиями разных типов. В **18** межплоскостное расстояние составляет 3.468, межцентроидное 3.724(2) Å. В **19** наблюдается π-стэкинг бромзамещенных колец и π-стэкинг метилзамещенных колец с межплоскостными расстояниями 3.548, 3.693 и межцентроидными 3.657(5), 3.718(4) Å) соответственно. Однако наличие атомов O в **18** и Br в **19** приводит к дополнительным межмолекулярным взаимодействиям за счет сокращенных невалентных контактов: S...O 3.211(3), O...H 2.58(4) – 2.62(4) Å в **18** и Br...Br 3.432(2), 3.696(1) Å C-H...π 2.903 в **19**. В результате в обоих случаях наблюдаются 3D-каркасы со сложной супрамолекулярной архитектурой.

Соединение Ph-N=S=N-Ph_F (**22**, рис. 7) в кристалле имеет абсолютно плоскую Z,E-конфигурацию. Поэтому ожидалось, что в кристалле будут наблюдаться типичные π-стопки за счет арен…перфторарен-взаимодействия.

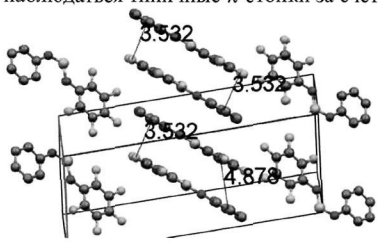


Рисунок 7 - Упаковка молекул в **22**.

Однако латеральный сдвиг одной молекулы относительно другой достигает значительной величины (межцентроидное расстояние 4.878 Å) и наблюдается только C-F...π-взаимодействие с расстоянием F…Cg равным 3.53 Å (рис. 7). Благодаря этому взаимодействию образуются 0D-димеры. Других

сокращенных невалентных контактов в кристалле соединения **22** не наблюдается.

Нами для выделения в кристаллах структурообразующих супрамолекулярных мотивов осуществлен топологический анализ рассчитанной ЭП ρ(r) для 5 существенно непланарных, пинцетоподобных соединений **13** – **16**, **19**.

Анализ расположения КТ (3, -1) в кристаллах **13** – **16**, **19**, как и в кристаллах полифторированных хинолинов, показал наличие двух зон их локализации в межмолекулярном пространстве: зоны, расположенные между ароматическими кольцами и соответствующие π-стэкингу и C-F...π контактам, а также зоны, соответствующие аттрактивным невалентным взаимодействиям молекул из соседних стопок.

В случае π-стэкинга арилзамещенных фрагментов соседних молекул количество КТ (3 -1), их локализация и значения ρ(r) зависят как от характера заместителей в ароматических кольцах, так и от относительного расположения бензольных колец. В кристаллической структуре пинцето-подобной молекулы $(Ph_F\text{-}N)_2{=}S$ (**13**) между перфторированными кольцами реализуется π-стэкинг-взаимодействие полифторарен…полифторарен (рис. 8, слева). В области π-стэкинга обнаружены четыре КТ (3, -1) со значениями ρ(r) = 0.005 ат.ед., ν(r) = -0.003 ат.ед. В 2,6-$CH_3C_6H_3$-N=S=N-2,4,6-$Br_3C_6H_3$ (**19**) практически параллельное расположение бензольных колец соседних молекул реализуется двумя способами: π-стэкинг бромзамещенных колец (рис. 8 , справа) и π-стэкинг метилзамещенных колец.

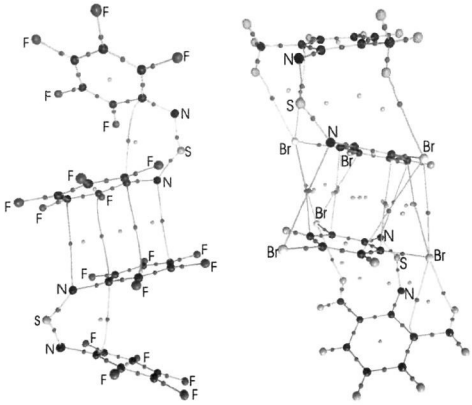


Рисунок 8 – Расположение КТ (3, -1) в области π-стэкинг-взаимодействий: перфторарен…перфторарен в **13** (слева) и трибромзамещенных колец в **19** (справа).

В области межмолекулярных взаимодействий трибромзамещенных колец наблюдается 10 КТ (3, -1) со значениями ρ(r) от 0.004 до 0.005 ат.ед. и ν(r) от -0.002 до -0.003 ат.ед. В области π-стэкинга метилзамещенных колец наблюдается всего три КТ (3, -1). В случае межстопочных взаимодействий обнаруживаются КТ (3, -1) между атомами галогенов соседних молекул, принадлежащих разным стопкам. Как правило, в этом случае галогензамещенные арильные кольца лежат

практически в одной плоскости или расположены под небольшим углом друг к другу, а значения ρ(r) в соответствующих КТ (3, -1) сравнительно высокие. Наибольшее значение ρ(r), отвечающее межстопочным контактам, наблюдается для «димера» в кристалле соединения **19**, в котором единственная КТ (3, -1) со значением ρ(r) = 0.009 ат.ед. (v(r) = -0.005 ат.ед.) локализуется в области сокращенного контакта Br…Br (межъядерное расстояние 3.43 Å).

Один из интересных межстопочных мотивов в кристалле реализуется в случае структуры **13**. Здесь наблюдаются слегка сокращенные невалентные контакты F…F между атомами пентафторфенильных колец соседних стопок. Невалентные контакты F...F рассмотрены подробнее в разделе 3.8.

Для структуры **14** $(2,6\text{-}F_2C_6H_3\text{-}N)_2{=}S$ обнаружено большее количество КТ (3, -1) в межстопочном пространстве. Четыре такие точки соответствуют контактам атомов F в орто-положении кольца одной молекулы с атомами F и H в ароматическом кольце другой молекулы.

Таким образом, межстопочные взаимодействия в азатиенах представлены преимущественно рядом специфических контактов галоген…галоген, галоген…H, которые имеют сравнительно высокие значения ρ(r) в КТ (3, -1). В области внутристопочных взаимодействий, отвечающих π–стэкингу, значения ρ(r) и |v(r)| в КТ (3, -1) достаточно малы. Однако если учесть тот факт, что в кристаллах полигетероаренов, именно, дисперсионные силы играют основную роль в межмолекулярных взаимодействиях, а важной особенностью дисперсионного взаимодействия является его аддитивность, то представляется правомерным использовать суммарное значение v(r) во всех КТ (3, -1), локализованных для конкретной молекулярной пары. Таким образом, если учесть количество точек, то суммарная величина v(r) сопоставима со значениями, которые наблюдаются для типичных специфических контактов.

3.4. Использование π–стэкинг-взаимодействий арен...полифторарен для получения супрамолекулярных комплексов с нафталином и октафторнафталином.

В рамках данной работы были целенаправленно синтезированы и исследованы методом РСА супрамолекулярные комплексы с нафталином (**38**) и октафторнафталином (ОФН) (**39** – **41**). Считается, что необходимым условием π-стэкинг-взаимодействия арен…полифторарен является геометрическое соответствие молекул-партнеров, в связи с чем компоненты синтезируемых комплексов были ограничены плоскими карбоциклами. Проведённое нами исследование комплексов $(Ph_F\text{-}S\text{-})_2$/нафталин (**38**), $Ph\text{-}N{=}S{=}N\text{-}SiMe_3$/ОФН (**39**) и $(2,6\text{-}Me_2Ph\text{-}N{=})_2S$/ОФН (**40**) показало, что геометрическое соответствие необязательно, а состав и структура молекул-партнеров могут варьироваться весьма широко, охватывая, в частности, неплоские полигетероатомные соединения.

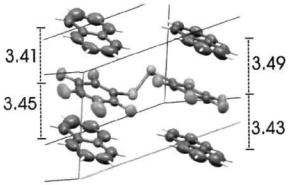


Рисунок 9 - π–Стэкинг в комплексе **38**.

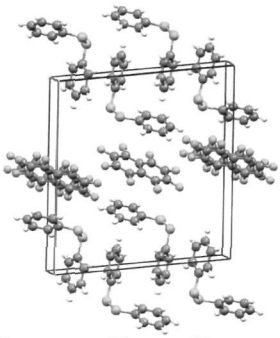
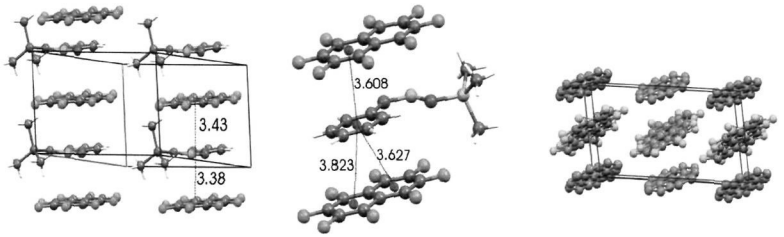


Рисунок 10 - Упаковка молекул комплекса **39** в кристалле

Ароматические дисульфиды являются исходными веществами для самоорганизующихся арилтиолатных слоев на поверхности металла – перспективных наноматериалов. Супрамолекулярный комплекс декафторфенилдисульфида с нафталином **38** является примером π-комплекса со стехиометрическим составом 1:2 (рис. 9).

Основным супрамолекулярным мотивом кристаллической структуры комплекса **38** являются стопки молекул дисульфида и нафталина, возникающие за счет π-стэкинг-взаимодействия арен...полифторарен. Межплоскостные расстояния в нём варьируются от 3.41 до 3.49 Å, а соответствующие межцентроидные – от 3.619(3) до 3.926(2) Å. Сокращенные межмолекулярные контакты, которые связывали бы стопки между собой, не обнаружены.

В отличие от комплекса **38**, при самосборки молекул комплекса Ph-S-S-Ph/ОФН **39** в кристалл только одно фенильное кольцо молекулы Ph-S-S-Ph вступает в контакт с молекулой ОФН, что приводит к комплексу со стехиометрией 2 : 1 (рис. 10). Однако латеральный сдвиг между молекулой ОФН и Ph кольцом достигает



а) б) в)

Рисунок 11 – π–Стэкинг в комплексах: а) и б) **40** (центроиды показаны красным цветом); в) **42**.

значительной величины (расстояние Cg…Cg > 4Å), и π-стэкинг-взаимодействия арен...полифторарен не наблюдается. Вероятнее всего супрамолекулярная архитектура комплекса **39** определяется C-H…π-взаимодействиями, на что

указывают сокращенные расстояния H…Cg равные 2.845, 2.930 Å, и слабыми межмолекулярными взаимодействиями H…F. В результате в кристалле образуются 2D-сетки.

Комплекс Ph-N=S=N-$SiMe_3$ с ОФН (**40**) даёт еще один пример комплексообразования за счет π–стэкинг-взаимодействия арен…полифторарен, которому не помешало даже наличие объемной группы $SiMe_3$ (рис. 11 а, б). В комплексе **41** (рис. 12) π–стэкинг приводит к образованию новых уникальных супрамолекулярных мотивов, в которых существенно непланарные пинцетоподобные гетероатомные молекулы участвуют в арен…полифторарен π–стэкинг-взаимодействии. В кристалле **41** арильные фрагменты молекулы (2,6-Me_2Ph-N=)$_2$S и молекулы ОФН образуют стопки с практически параллельным расположением колец друг над другом с двугранным углом, равным 9.03°. Среднее межплоскостное расстояние в стопках составляет 3.45, а межцентроидное 3.753(2) Å. Отметим, что в таких π-стопках существует возможность для переноса свободного электрона через мосты NSN.

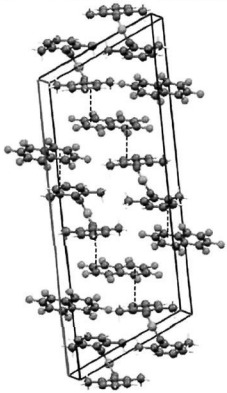


Рисунок 12 – π-Стопки в комплексе **41**.

Комплекс **42** – первый пример, когда бензоаннелированный гетероцикл вовлечён в полифтрарен…гетероарен π–стэкинг-взаимодействие ($d_{pln.}$ ≈ 3.45 Å, рис. 11 в). Обе молекулы в кристалле сильно разупорядоченны, однако наличие стопочного супрамолекулярного мотива вдоль кристаллографической оси *a* не вызывает сомнения.

3.5. Причины предпочтения гетероатомными цепями Ar–X–N=S=N–X–Ar (X = S, Se) Z,Z-конфигурации в кристалле

Как отмечено в предыдущем разделе, ациклические азатиены Ar1–N=S=N–Ar2 в кристаллах встречаются как с Z,E, так и с Z,Z-конфигурацией азатиеновой цепи (табл.1, столбцы 1,2). При продлении азатиеновой цепи на один атом S, молекулы соединений Ar1–X–N=S=N–Ar2 в кристалле предпочитают исключительно Z,E-конфигурацию (табл.1, столбец 3). А при продлении цепи ещё на один атом S или Se все изученные соединения Ar–X–N=S=N–X–Ar (X = S, Se)

Таблица 1.

Z,Z	Z,E	Z,E
Ph_F-N=S=N-Ph_F	Ph-N=S=N-PhF	Ph-S-N=S=N-Ph
2,6-Me_2Ph-N=S=N-PhMe_2-2,6	4-PhPh-N=S=N-PhPh-4	4-FPh-N-S-N=S=N-PhF-4
2,4,6-Br_3Ph-N=S=N-PhMe_2-2,6	(2,4,6-Br_3Ph-N)$_2$=S	4-O_2NPh-S-N=S=N-$SiMe_3$
2,6-Cl_2Ph-N=S=N-PhCl_2-2,6	4-FPh-N=S=N-PhF-4	2-O_2NPh-S-N=S=N-$SiMe_3$
2,6-F_2Ph-N=S=N-PhF_2-2,6	Ph-N=S=N-$SiMe_3$	

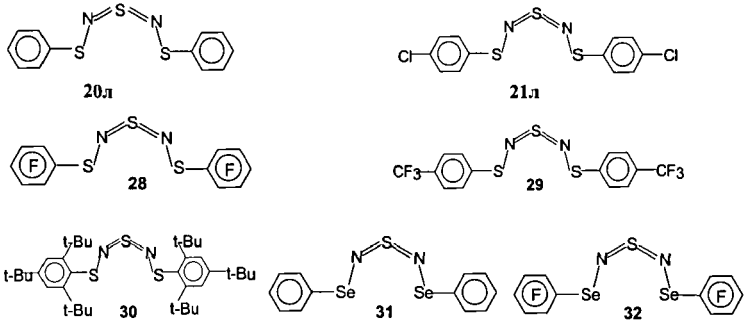


Схема 2. Z,Z-конфигурация соединений Ar–X–N=S=N–X–Ar (X = S, Se).

(по данным РСА) с различными стереоэлектронными характеристиками концевых групп обладают Z,Z-конфигурацией в кристалле (**28 – 32**, схема 2).

Ранее было установлено строение двух соединений Ar–S–N=S=N–S–Ar, где Ar = Ph (**20л***) и Ar = 4-ClC_6H_4 (**21л**). В кристаллах всех 7 таких соединений реализуется Z,Z-конфигурация с планарной халькоген-азотной цепью и внутримолекулярным расстоянием S(II)…S(II), лежащем в интервале от 3.21 до 3.27 Å, а для Se(II)…Se(II) – от 3.32 до 3.42 Å, которые значительно короче, чем удвоенные в.д.в. радиусы S и Se.

Однако проведенные нами анализы деформационной электронной плотности, порядков связей по Хиршфельду, а также топологический анализ рассчитанной ЭП ρ(r) в КТ (3, -1) и циклов (3, 1) исключили наличие внутримолекулярного орбитального взаимодействия X(II)…X(II), стабилизирующего Z,Z конфигурацию, что предлагалось ранее в литературе. Также по данным квантовохимических расчетов в приближении DFT/B3LYP/6-311+G*, в газовой фазе Z,Z конфигурация не имеет заметного энергетического преимущества перед Z,E конфигурацией.

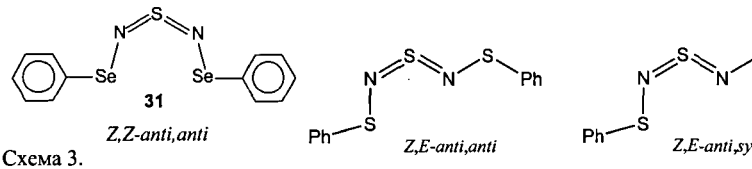


Схема 3.

Присутствие двух ЯМР-активных ядер Se в **31** позволяет проверить присутствие нескольких конфигураций в растворе. Низкотемпературная спектроскопия ЯМР ^{77}Se была выполнена для соединения **31** в растворе толуола

* С буквой «л» (литература) обозначены номера структур из КБСД (таблица 6).

при трех разных температурах: 353, 323 и 203 K. При 203 K равновесное соотношение конформеров получилось следующее: 53% C_2-Z,Z-анти,анти; 42% C_1-Z,E-анти,анти; 5% C_1-Z,E-анти,син конформеров (схема 3).

Этот расчёт вместе с экспериментом приводят к заключению, что и в растворе, и в газовой фазе наблюдается приблизительно равные доли Z,Z и Z,E конфигураций для **31**.

Таким образом, для объяснения предпочтения гетероатомными цепями Ar-X-N=S=N-X-Ar (X = S, Se) Z,Z конфигурации в кристалле остаются 2 возможные причины. Это принцип плотной упаковки Китайгородского и принцип супрамолекулярного синтона, – характерного способа связности между атомами соседних молекул.

Анализ упаковки молекул в кристаллах по методике выделения трансляционных подрешеток выявил гексагональные подрешетки в 6 изученных структурах и кубическую подрешетку в структуре **30**. Во всех упаковках найдены наиболее заселенные слои, в которых молекулы стремятся к плотнейшей упаковке.

В последние годы интенсивно разрабатываются программы по теоретическому предсказанию кристаллических упаковок органических соединений. На данный момент наиболее известным является комплекс программ OPiX, созданный профессором Гавеззотти (A. Gavezzotti). С целью получения дополнительных подтверждений предположения о том, что именно эффекты упаковки ответственны за предпочтительность *Z,Z*-конфигурации, нами проведено моделирование и расчёт энергии кристаллических упаковок молекулы **20л** (Ph-S-N=S=N-S-Ph). Следует отметить, в этих расчётах заложен алгоритм, в котором геометрия молекулы не меняется, что снижает их значимость для конформационно гибких молекул. Так как рассчитанная газофазная геометрия *Z,Z*-изомера соединения **20л** близка к экспериментальной кристаллической, а экспериментальная геометрия для *Z,E*-изомеров соединений этого типа неизвестна, мы решили при моделировании упаковок для обеих конфигураций использовать расчётную геометрию для газовой фазы. Генерирование кристаллических структур и расчёты энергий упаковок (кДж/моль) молекулы **20л** провели для всех шести пространственных групп (P-1, $P2_1/c$, C2/c, Pbca, $P2_1$ и $P2_12_12_1$). Результаты моделирования по OPiX представлены в таблице 2.

Таблица 2. Энергия упаковок (кДж/моль) для молекулы **20л**.

Space group	*Z,E-a,a*	*Z,Z-a,a*
P-1	-156.4	-160.0
$P2_1/c$	-158.4	-158.7
C2/c	-152.0	-154.5
Pbca	-150.2	-152.0
$P2_1$	-153.7	-158.6
$P2_12_12_1$	-158.8	-161.2

Сравнение энергий упаковок и плотностей показало, что для всех шести пространственных групп кристаллическая упаковка для Z,Z-конфигурации имеет небольшое, но систематическое предпочтение по сравнению с Z,E-конфигурацией. В частности,

для пространственной группы C2/c, которая по данным РСА реализуется для **20л**, различия составляют 2.5 кДж/моль и 0.012 г/см^3 для энергии и плотности соответственно, в пользу Z,Z-конфигурации.

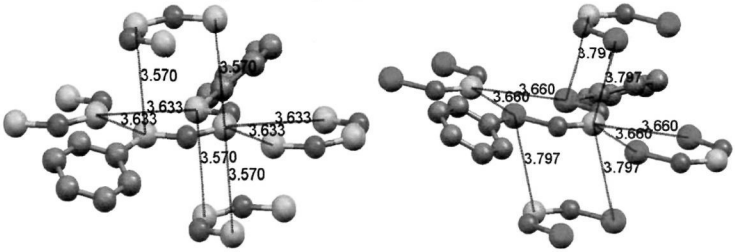
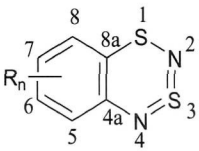


Рисунок 13 - Невалентные контакты S(IV)...S(II) в кристаллах соединений **20л** (слева) и S(IV)...Se(II) в **31** (справа). Ph-фрагменты соседних молекул не показаны.

С другой стороны, тщательный анализ невалентных контактов показал, что во всех 7 структурах наблюдается тенденция к увеличению центральным атомом серы S(IV) своего координационного числа за счет нормальных или слегка сокращенных в.-д.-в. контактов S(IV)...S(II) и S(IV)...Se(II). Из рис. 13 видно, что вершинное положение центрального атома S(IV) в Z,Z-конфигурации благоприятствует образованию значительно большего количества межмолекулярных взаимодействий S(IV)...S(II) и S(IV)...Se(II), чем это возможно для Z,E-конфигурации.

Таким образом, именно реализация Z,Z-конфигурации в кристалле дает наиболее оптимальное соотношение между двумя основными принципами, используемыми в инженерии органического кристалла. Это принцип плотной упаковки Китайгородского и принцип супрамолекулярного синтона.

3.6 Структурная дихотомия 1,3λ^{4}δ^2,2,4-бензодитиадиазинов в кристаллах.



1,3λ^{4}δ^2,2,4-Бензодитиадиазины (**43** – **55** в таблице 6) являются довольно редкими 12π-электронными, т. е. формально антиароматическими, соединениями. Они обладают высокой и разнообразной реакционной способностью. В частности, 1,3λ^{4}δ^2,2,4-бензодитиадиазины легко превращаются в долгоживущие 1,2,3-бензодитиазолильные π-радикалы (радикалы Херца), – перспективные структурные блоки молекулярных магнетиков и проводников. Этим соединениям также присуща интересная структурная дихотомия; и в газовой фазе, и в кристалле молекулы одних производных планарны, а других изогнуты на разные углы по линии S1…N4.

По данным РСА в кристалле для R = 5-Br (**45**), 5-OCH_3 (**50**), 6-CH_3 (**43**), 8-Br (**48**), 5,7-(t-Bu)$_2$ (**55**), 6,8-F_2 (**51**) и 5,6,7,8-F_4 (**39л**) молекулы изогнуты по линии S1...N4 таким образом, что образуют торсионные углы N2S1C8aC4a, лежащие в интервале от 3.8° (8-Br) до 24.1° и 26.2° для 5,7-(t-Bu)$_2$ (две кристаллографически независимые молекулы), а для R = 5,6,7,8-H_4 (**38л**), 7-OCH_3 (**49**), 5-CF_3 (**50**), 6-F (**44**), 7-Br (**47**), 5,6,7-F_3 (**53**) и 5,6,8-F_3 (**52**) молекулы планарны (угол перегиба не превышает 2.0°).

По данным электронной дифракции в газовой фазе при R = 6,8-F_2 (**51**), 5,6,7,8-F_4 (**39л**) молекулы планарны, а при R = 5,6,7,8-H_4 (**38л**), 5,6,7-F_3 изогнуты (**53**). По данным неэмпирических квантовохимических расчётов для свободных молекул 1,3$\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиадиазинов типичны неплоские конформации. Исключение составляют производные, содержащие атом F в положении 8.

Таким образом, молекулы 1,3$\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиадиазинов структурно не жесткие и легко изменяют форму при переходе из одной фазы в другую.

Непланарная конформация свободных молекул объяснена псевдо-эффектом Яна-Теллера, позволяющим изгибом гетероцикла минимизировать такой термодинамически дестабилизирующий фактор, как антиароматичность. Плоская конформация некоторых фторпроизводных обусловлена конфликтом псевдо-эффекта Яна-Теллера с π-фторэффектом, в котором активен лишь атом фтора в положении 8. Были предприняты многочисленные попытки объяснить структурную дихотомию 1,3$\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиадиазинов в кристаллах аналогично газовой фазе, а именно зависимостью от характера и/или положения заместителя в карбоцикле. Однако РСА 6-Br-производного (**46**) показал наличие в кристалле двух кристаллографически независимых молекул, одна из которых изогнута на 4.9 (1)°, другая – практически плоская, что непосредственно указывает на отсутствие зависимости от характера и/или положения заместителя. Таким образом, можно сделать вывод о том, что именно упаковочные эффекты кристаллической решетки влияют на геометрию гетероцикла.

Проведено теоретическое моделирование кристаллических упаковок с помощью комплекса программ OPiX, а также топологический анализ рассчитанной ЭП ρ(r) по Бейдеру.

Результаты моделирования по программе OPiX для R = 5,6,7,8-H_4 и R = 6,8-F_2 производных в плоской и изогнутой конформациях для экспериментальных газофазных и твердотельных конформаций приведены в табл. 3. Длины связей X-H были нормализованы посредством OPiX для получения правильных координат атомов H твердотельных конформаций, газофазных – брались без изменений.

Для 5,6,7,8-H_4 производного значительной разницы в энергии упаковки между твердотельной (C_s) и газофазной (C_1) конформациями не обнаруживается. В целом по всем пространственным группам преимущество C_s конформации составляет здесь всего 0.3 кДж.моль$^{-1}$. Для 6,8-F_2 производного различие в

энергиях упаковки несколько заметнее – 1.0 кДж/моль. При этом во всех пространственных группах, кроме *P*-1, молекулы в твердотельных (C_1)

Таблица 3. Энергия (с обратным знаком) кристаллических упаковок молекул 5,6,7,8-H_4 и 6,8-F_2 производных в планарной (C_s) и изогнутой (C_1) конформациях.

Пространственная группа	Энергия упаковки (кДж/моль)			
	5,6,7,8-H_4 производное[1]		6,8-F_2 производное[2]	
	конформация		конформация	
	твердотельная, C_s	газофазная, C_1	твердотельная, C_1	газофазная, C_s
P-1	114.7	115.0	112.4	113.0
$P2_1/c$	116.9	116.2	116.0	115.8
*C*2/*c*	115.0	111.6	114.3	110.9
Pbca	115.1	112.8	115.8	109.6
$P2_1$	114.0	112.0	113.8	111.2
$P2_12_12_1$	114.2	116.6	116.8	114.5

[1]*Кристаллизуется в пространственной группе Pc, не охватываемой программой OPiX.*
[2]*Кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/c$.*

конформациях образуют более стабильные кристаллические упаковки, чем молекулы в газофазных (C_s) конформациях. Качественно, эти результаты согласуются с представлением о том, что межмолекулярные взаимодействия в твердом теле влияют на конформацию гетероцикла.

При генерации кристаллических упаковок программа OPiX учитывает кулоновские и в.-д.-в. взаимодействия между молекулами. Орбитальные взаимодействия, связанные с перекрыванием «хвостов» волновых функций в межмолекулярном пространстве, в расчет не принимаются. Однако, как уже отмечалось, π-МО распространяются достаточно далеко за в.-д.-в. поверхность молекул. Перекрывание связывающих и виртуальных π-МО в межмолекулярном пространстве может стабилизировать кристалл, при этом заведомая слабость отдельных взаимодействий будет компенсироваться их многочисленностью. Важность подобных взаимодействий в кристалле для делокализованных π-систем в литературе уже отмечалась. Так, перекрывание в межмолекулярном пространстве π-МО макромолекул полимерного нитрида серы $(SN)_x$) устраняет одномерный характер его электронной системы и, тем самым, стабилизирует металлическое состояние. У 1,3$\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиадиазинов энергетическая щель, разделяющая занятые и виртуальные π-МО, весьма мала, - λ_{max} длинноволнового $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода в электронном спектре поглощения составляет ~ 605-635 нм.

Моделировать межмолекулярные взаимодействия в кристалле удобнее всего на парах соседних молекул – «молекулярных димерах». Естественный структурный критерий отбора таких «димеров» - наличие сокращенного контакта между атомами соседних молекул. Для целей данной работы, однако, важнее

топологический анализ рассчитанной ЭП ρ(r), показывающий наличие связывающих взаимодействий посредством локализации КТ (3, -1).

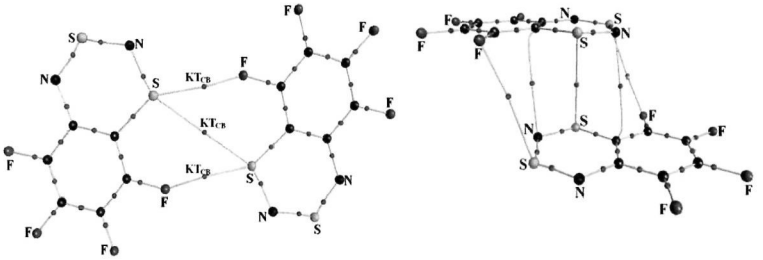


Рисунок 14 – КТ (3, -1) в межплоскостном пространстве для σ- и π-«димеров» для производного R = 5,6,7,8-F_4 (**39л**).

В кристаллических упаковках 1,3$\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиадиазинов можно выделить три структурных типа таких «димеров». Во-первых, это σ-«димеры», в которых обе молекулы лежат в одной плоскости. В кристаллах такие латеральные σ-«димеры» образуют слои. Во-вторых, это σ-«димеры», образованные сокращенными невалентными контактами между молекулами из соседних стопок (межстопочные σ-«димеры», рис.14, слева). В-третьих, это π-«димеры», в которых молекулы расположены параллельно друг над другом,

Таблица 4. Рассчитанные значения ЭП ρ(r) и v(r) в КТ (3, -1) для всех возможных «димеров» в соединении **44** (6-F производное).

№	№ «димера»	Невалентный контакт	Расстояние, Å	ρ(r), ат.ед.	v(r), ат.ед.
1.	1	N3…N17	3.1884	0.007	-0.0046
2.	1	N3…S15	3.2317	0.0086	-0.0055
3.	1	S1…N17	3.2316	0.0086	-0.0055
4.	2	F7…F21	2.9199	0.0053	-0.0054
5.	2	H13…F21	3.0103	0.002	-0.0011
6.	2	F7…H27	3.0103	0.002	-0.0011
7.	3	S1…S16	3.8509	0.0035	-0.0014
8.	3	H12…N18	2.778	0.0062	-0.0034
9.	4	S2…S16	3.6027	0.006	-0.0027
10.	5	S2…N15	3.3823	0.0069	-0.0038
11.	5	C11…C24	3.4602	0.0051	-0.0024
12.	5	S1…S16	3.889	0.0049	-0.0022
13.	5	S2…S16	3.599	0.0068	-0.0036
14.	5	C6…C22	3.4717	0.0049	-0.0021
					Σ -0.0448

и обязательно имеются КТ (3, -1) в межмолекулярном пространстве, соответствующие взаимодействиям, в которых участвует хотя бы один атом C_{Ar} (рис. 14, справа). Эти π…π-взаимодействия приводят к стопочной укладке молекул в кристаллах. В таблице 4 показаны рассчитанные значения ρ(r) и плотности потенциальной энергии v(r) в КТ (3, -1) для всех возможных «димеров» в соединении **44** (6-F производное).

Таблица 5. Суммарное значение v(r) в КТ (3, -1) по всем «димерам», в образовании которых участвует данная молекула

Производное	Торс. угол $N_2S_1C_{8a}C_{4a}$ (°)	Суммарные величины v(r) по всем КТ (3, -1)
H	4.0	-0.048
6-F	4.9	-0.045
6,8-F_2	13.5	-0.029
5,6,8-F_3	5.4	-0.048
5,6,7-F_3	0.8	-0.050
5,6,7,8-F_4	5.3	-0.052
5-CF_3	0.1	-0.140
5-Br	7.3	-0.031
6-Br[a]	4.9	-0.051
6-Br[a]	0.0	-0.086
7-Br	2.5	-0.054
8-Br	2.4	-0.040
6-CH_3	12.4	-0.036
5-OCH_3	14.4	-0.033
7-OCH_3	3.7	-0.055
5,7-$(t\text{-}Bu)_2$[a]	28.6	-0.018
5,7-$(t\text{-}Bu)_2$[a]	31.5	-0.022

[a] *Кристаллографически независимые молекулы.*

Суммарное значение v(r) в КТ (3, -1) по всем «димерам» (таблица 5), в образовании которых участвует данная молекула, характеризует ее относительную вовлеченность в межмолекулярные взаимодействия. Существует соответствие между суммой значений |v(r)| во всех КТ (3, -1) молекулы и торсионным углом в гетероцикле, характеризующим выход атома N2 из плоскости карбоцикла: чем меньше суммарное значение |v(r)| во всех КТ (3, -1), тем более изогнут гетероцикл (график 1). Другими словами, сильные межмолекулярные взаимодействия в кристаллах делают молекулы 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазинов более плоскими, чем в газовой фазе. Чтобы реализовать свои координационные возможности за счёт внутри- или межстопочных взаимодействий (как правило, при отсутствии или слабости внутрислоевых взаимодействий), гетероцикл искажается посредством выхода атома S3 или N2 из молекулярной плоскости с образованием сокращенных контактов с соседними молекулами.

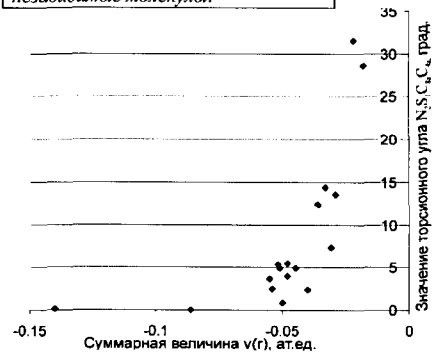


График 1. Зависимость угла $N_2S_1C_{8a}C_{4a}$ в гетероцикле от суммарной величины v(r).

В целом, можно заключить, что примененный подход позволяет объяснить структурную дихотомию 1,3λ⁴δ²,2,4-бензодитиадиазинов (**43** – **55**), наблюдаемую в их кристаллах методом РСА.

3.7 Особенности кристаллических упаковок полициклических соединений.

Термолиз 1,3$\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиадиазина и его 5,6,7,8-тетрафторпроизводного привел к разнообразно сочлененным 5-6-6 (**60**), 5-5-6 (**61**, **63**), 5-6-7 (**62**) и 5-6-6-6 (**64**, **65**, **66**) полициклическим системам. Несмотря на низкие выходы, ранее неизвестные соединения (**60** - **66**) выделены из реакционных смесей и изучены методом РСА. И в углеводородном, и во фторуглеродном рядах синтезированные 5-6-6-6 полициклические системы обладают сильным длинноволновым поглощением в области 530-615 нм и флуоресценцией в области 660-680 нм, в связи с чем их можно рассматривать как потенциальные флуоресцентные красители. Полифторированная линейная 5-6-6-6 полициклическая система (**64**) демонстрирует аномальный стоксов сдвиг флуоресценции.

Изучение супрамолекулярной архитектуры этих новых соединений, относящихся к малоизвестному классу веществ, может поспособствовать дальнейшему прогрессу в области инженерии органических кристаллов. Действительно, замещение атомов C в органических соединениях на атомы S и N позволяет создавать ациклические и циклические π–гетероатомные системы, в том числе протяженные, нейтральные молекулы, катионы, анионы, радикалы, нитрены, молекулярные комплексы и т.д. На рис. 15 приведены фрагменты супрамолекулярных мотивов кристаллических упаковок соединений **60** - **62**. Общей особенностью кристаллических упаковок соединений **60** – **66** является наличие супрамолекулярных 3D-каркасов. В кристаллах соединений **62** и **63** молекулы демонстрируют слоисто-стопочную укладку, в **60**, **64**, **66** – паркетно-стопочную («ёлочную»), молекулы соединений **61** и **65** – укладку классическим паркетом (в **65** паркетом уложены димеры). Несмотря на различия в архитектуре 3D-каркасов, во всех соединениях наблюдаются стопочные (**62**, **63**, **64**) за счёт

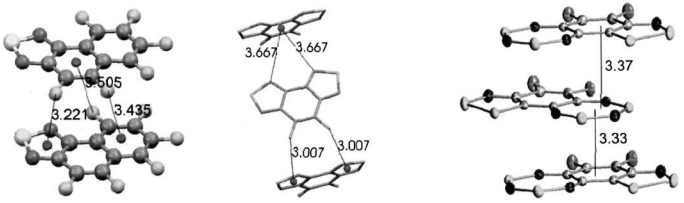


Рисунок 15 - C-F…π-Взаимодействия в **60** (слева). C-F…π и N…π-взаимодействия в **61** (в центре). π-Стэкинг в **62** (справа). Центроиды показаны красным цветом.

π-стэкинг-взаимодействий и лестнично-стопочные (**60**, **61**, **65**, **66**) за счет X...π-взаимодействий (X = H, F, S, N) супрамолекулярные мотивы. Увеличенный больше обычного взаимный сдвиг соседних молекул в стопках приводит к трансформации π-стэкинг-взаимодействий в X...π-взаимодействия, для полифторированных соединений в C-F…π-взаимодействия. Соседние молекулы в

стопках в **60, 64, 66** ориентированы по принципу «голова-к-голове», в **62, 63, 65** – по принципу «голова-к-хвосту». Межплоскостные расстояния d_{pln} варьируются в пределах от 3.33 в **62** до 3.67 Å в **65**.

Однако наличие атомов S приводит к возникновению множества нормальных и сокращенных, а в ряде случаев значительно сокращенных невалентных контактов S...X типа, что обусловлено донорной природой атома серы: S...S (**62, 63, 64**), S...N (**60 - 66**), S...F (**62, 63, 66**). Сокращенные невалентные контакты S...S варьируются от 3.25 до 3.54 Å (удвоенный в.д.в. радиус S составляет 3.63 Å*), S...N – от 3.03 до 3.25 Å (сумма в.д.в. радиусов S и N равна 3.45 Å), S...F – от 2.90 до 3.07 Å (сумма в.д.в. радиусов S и F равна 3.27 Å). Некоторые из этих контактов сокращены более чем на 0.2 – 0.25 Å. В этом случае речь может идти о возникновении специфических взаимодействий, которые существенно сильнее обычных в.-д.-в. взаимодействий.

Отметим также наличие в соединениях **60, 61, 63** сокращенных невалентных контактов F...F, которые варьируются от 2.69 до 2.89 Å (удвоенный в.д.в. радиус F равен 2.91 Å).

3.8 Фтор-агрегация. Как уже отмечалось в предыдущих главах, основными супрамолекулярными мотивами в гомокристаллах полифторированных ароматических и гетероароматических соединений являются стопки, образованные π-стэкинг-взаимодействиями разных типов. Увеличенный взаимный сдвиг соседних молекул в стопках приводит к трансформации π-стэкинг-взаимодействий в C-F…π-взаимодействия. Однако в большинстве случаев, между стопками наблюдались сокращенные контакты F...F от 2.688(4) до 2.856(4) Å. Для выяснения роли этих контактов в супрамолекулярной организации кристаллов нами был осуществлен топологический анализ рассчитанной ЭП ρ(r) в кристаллах частично фторированных нафталинов, хинолинов и изохинолинов, описанный в разделе 3.2. Обнаружены КТ (3, -1) между атомами фтора F…F, значения ЭП ρ(r) и плотности потенциальной энергии v(r) варьируются от 0.002 до 0.005 ат.ед. и от -0.002 до -0.0045 ат.ед. соответственно. На рис. 16 показаны КТ (3, -1) для 5,6,7,8-тетрафторхинолина. В случае структуры $(Ph_F\text{-}N)_2{=}S$ **13** наблюдаются слегка сокращенные невалентные контакты F…F между атомами перфторфенильных колец соседних стопок. Эти кольца в кристалле расположены

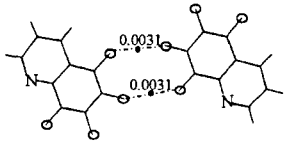


Рисунок 16 - КТ (3, -1) и значения ρ(r) (ат.ед.) в них для 5,6,7,8-тетрафторхинолина.

* Используется система в.-д.-в. радиусов по Роланду и Тейлору (Rowland and Taylor).

под углом, близким к 30^0, друг к другу. В случае контакта с межъядерным расстоянием F…F 2.897 Å величина ЭП ρ(r) в критической точке достигает 0.0052 ат.ед. (v(r) = -0.0054 ат.ед.). Для «димера» **14** $(2,6\text{-}F_2C_6H_3\text{-}N)_2{=}S$ (рис. 17) обнаружено большее количество КТ (3, -1) в межстопочном пространстве. На рис. 17 показаны КТ (3, -1) для рассчитанной ρ(r) без оптимизации кристаллической геометрии (вверху) и для оптимизированной геометрии (внизу) «димера». Видно, что при оптимизации геометрии «димера» КТ (3, -1), соответствующие невалентным контактам F…F, не исчезают, поэтому можно говорить об аттрактивном характере данного взаимодействия.

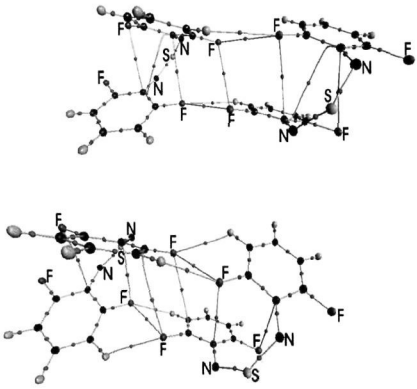


Рисунок 17 - КТ (3, -1) в области межстопочных взаимодействий полифторарильных колец в **14**: без оптимизации (вверху) и с оптимизацией (внизу) геометрии.

Четыре такие точки соответствуют контактам атомов F в орто-положении кольца одной молекулы с атомами F (F...F 2.988(3) Å, ρ(r) = 0.0046 ат.ед., v(r) = -0.0045 ат.ед.) и H (F...H 2.84(4) Å, ρ(r) = 0.003 ат.ед., v(r) = -0.002 ат.ед.) в ароматическом кольце другой молекулы.

Таким образом, в ряде изученных упаковок наблюдается межмолекулярное аттрактивное взаимодействие F…F. Этот факт можно объяснить, если принять во внимание утверждение, сделанное Лоренцо (Lorenzo S.) и соавторами о том, что для в.-д.-в. энергии компонента электростатического отталкивания для F...F не столь велика и значительна, как считалось ранее. Проведенные ими квантовохимические расчёты показали, что во фтораромaтике и в молекулах с перфторфенильными заместителями вклад электростатической энергии в общую меньше, чем 15%, а силы притяжения, определяемые дисперсионной компонентой, дают основной вклад в общую энергию. Отметим, что в некоторых случаях КТ (3, -1) в пространстве между ядрами атомов F наблюдались даже тогда, когда по данным РСА сокращенных контактов не обнаруживалось. Из-за низкой поляризуемости атомов F принято считать, что атом F, в отличие от более тяжелых галогенов, не склонен к F-агрегации. Однако в одной из работ Гринёвой О.В. и Зоркого П.М. уже отмечалось, что «… для веществ, имеющих два атома фтора в молекуле, оказывается возможным формирование даже F-агрегатов, хотя согласно устоявшемуся мнению, фтор не образует коротких межмолекулярных расстояний F...F».

Молекулы полифторированных 1,3$\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиадиазинов (**44**, **51** – **53**) и 3$\lambda^4\delta^2$,1,2,4-бензотиаселенадиазинов (**56**, **57**) в кристаллах упаковываются с образованием F-агрегатов. Следует отметить, что в кристаллах этих соединений F-агрегация не зависит от количества атомов F в молекуле. В кристаллической упаковке 5,6,7,8-тетрафтор-3,1,2,4-бензотиаселенадиазина (**56**, рис. 18) наблюдаются сквозные канальные полости с радиусом 2.47 – 2.79 Å.

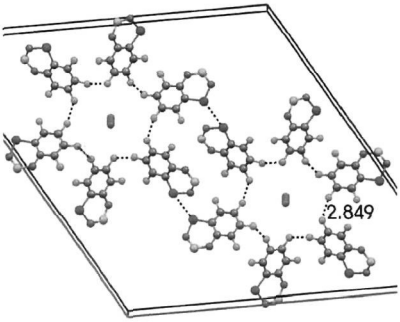


Рисунок 18 - "Фторные каналы" в **56**.

Их объём в элементарной ячейке составляет 306 Å^3. Внутренние стенки полостей образованы только атомами F ("фторные каналы"). Рентгеноструктурный эксперимент проводился при низкой температуре, и в эти полости из внешней среды внедрились молекулы азота N_2.

Глава 4. Супрамолекулярная архитектура в кристаллах полигетероатомных производных ароматических соединений

В настоящей главе впервые, используя супрамолекулярный подход, проанализированы и систематизированы межмолекулярные взаимодействия в кристаллах разнообразных полигетероатомных производных ароматических соединений, в том числе полифторированных, идентифицированы основные супрамолекулярные мотивы в них. Результаты этих исследований представлены в таблице 6. Для циклических и ациклических азахалькогененов проведен анализ кристаллических упаковок не только для структур, РСА которых выполнен автором данной работы, но также для 50 азахалькогененов с ароматическими заместителями, найденных в КБСД, используя программу ConQuest (в оригинальных работах такой анализ не проводился). Этим структурам присвоены номера, оканчивающиеся на букву «л» (литература). В первом столбце таблицы 6 приведены номера соединений. Во втором столбце – структурные формулы соединений. В третьем – тип и размерность супрамолекулярной архитектуры кристалла. В четвертом столбце даны сокращенные невалентные контакты, наблюдаемые в кристаллах, для π…π взаимодействий приведены межцентроидные расстояния (Cg…Cg), а также межплоскостные – d_{pln}. Для невалентных контактов атомов с π–системами соседних молекул (X…π-взаимодействия) даны расстояния от атома до Cg. Наиболее удобным способом описания супрамолекулярной архитектуры упаковок нам представилась методика, предложенная в работах М. Заворотко (M.J. Zaworotko) и Б. Моултона (B. Moulton), где конечные супрамолекулярные мотивы характеризуются как 0D супрамолекулярная

архитектура (например, димеры, тримеры и т.д.); одномерные бесконечные мотивы – 1D (например, π-стопки и различные цепи); двумерные сетки и паркетные слои – 2D; трехмерные каркасы и паркеты - 3D-супрамолекулярная архитектура (например, π-стопки, связанные между собой другими *межмолекулярными взаимодействиями*).

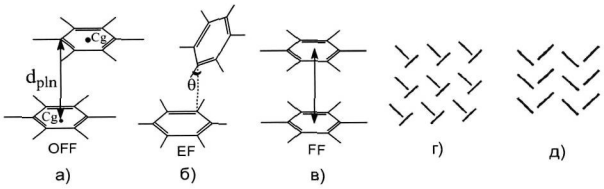


Схема 4.

Молекулы большинства полигетероатомных производных ароматических соединений являются плоскими или близкими к таковым, и имеют π-делокализованную электронную плотность. Исключения в данной работе составляют ациклических азатиены с ароматическими заместителями. Между плоскими, имеющими π-делокализованную электронную плотность, молекулами есть две обычно наблюдаемые в кристалле геометрические ориентации (схема 4). Они в современной литературе известны как «offset-face-to-face» (OFF, схема 4а) и «edge-to-face» (EF, схема 4б) *конфигурации*, в русскоязычной литературе эти конфигурации обычно определяются как «грань-к-грани» со сдвигом и «ребро-к-грани» соответственно. В OFF-геометрии плоскости молекул практически параллельны, но смещены так, чтобы их противоположно заряженные области

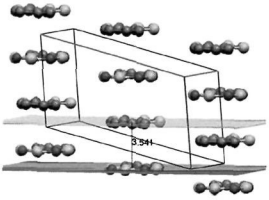


Рисунок 19 - π–Стопки в **35л.**

располагались наиболее благоприятным образом. Классическим примером такого расположения молекул в кристаллах являются π–стопки за счет π-стэкинга в кристалле соединения **35л** (рис. 19). В EF-конфигурации относительно положительная водородная окантовка молекулы направлена к отрицательной π-электронной плотности соседней молекулы. Такое расположение молекул дает начало так называемому паркетному способу укладке молекул в кристалле.

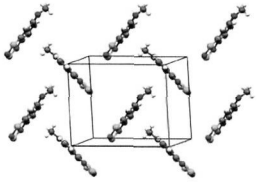


Рисунок 20 – Паркет в **49.**

На рис. 20 приведен паркетный способ *укладки молекул (схема 4г) в кристалле соединения* **49**. Строго говоря, паркетной можно назвать

укладку молекул, когда угол θ = 0, 180° (схема 4б), но в литературе термин «паркет» закрепился за укладкой молекул при θ ≠ 0, 180°.

Таким образом, в таблице 6 при описании супрамолекулярной архитектуры термин «паркетная упаковка» будет отнесен к укладке молекул (димеров, цепей, стопок) под углом друг к другу θ ≠ 0, 180°, а термин «слоистая упаковка», когда плоскости всех молекул в кристалле практически параллельны друг другу, как показано на рис. 21, слева. При укладке молекул в кристалле классическим паркетом (рис. 20), как правило, межплоскостное расстояние (d_{pln}) между параллельно расположенными молекулами превышает 4 Å.

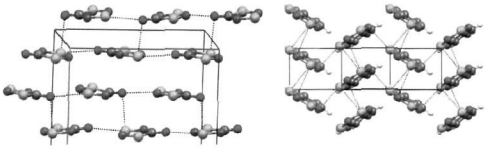
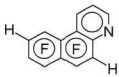


Рисунок 21 – Слои в **26л** (слева) и паркетно-стопочная (ёлочная) упаковка в **38л** (справа).

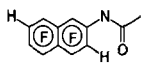
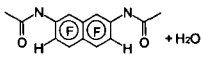
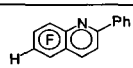
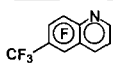
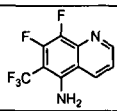
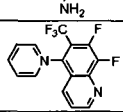
Однако полициклические ароматические соединения часто демонстрируют так называемую «herringbone» (ёлочную) упаковку (схема 4д, рис. 21, справа), когда плоскости молекул из соседних стопок находятся под большим углом друг к другу, но межплоскостные расстояния в стопках характерны для π-стэкинга. Для ёлочных упаковок необходимо отметить наличие сокращенных невалентных контактов между молекулами из соседних стопок. Однако в таблице 6 вместо термина «ёлочная» предпочтение будет отдано термину «паркетно-стопочная» упаковка (рис. 21, справа), подчеркивая отличие от «слоисто-стопочной».

Таблица 6. Супрамолекулярная архитектура кристаллов полигетероатомных производных ароматических соединений*

№	Соединение	Супрамол. архитек.	Сокращен. в.-д.-в. контакты (Å)**	Рефкод в КБСД,
	ПРОИЗВОДНЫЕ НАФТАЛИНА, ИЗОХИНОЛИНА, ХИНОЛИНА			
1		Стопочная 1D-стопки	π…π (Cg...Cg 3.66 - 3.72; d_{pln} 3.55 - 3.59)	CAXNUL
2		Слоисто-стопочная 3D-каркас	π…π (Cg...Cg 3.63, 3.65; d_{pln} 3.42, 3.43)	CCDC № 761339

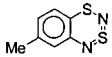
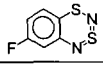
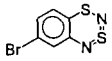
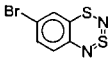
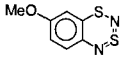
* Обозначения Me, Ph, Tol, Tos, Ph_F – стандартные; 2,6-Me_2Ph обозначает 2,6-диметилфенил, 2,4,6-Br_3Ph – 2,4,6-трибромфенил, ОФН - октафторнафталин и т.д.

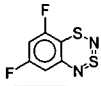
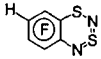
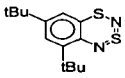
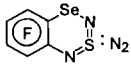
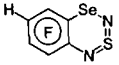
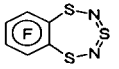
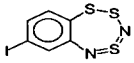
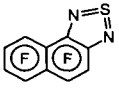
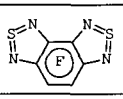
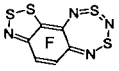
** При наличие нескольких сокращенных контактов одного типа приводится min и max значение

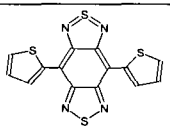
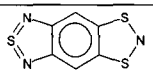
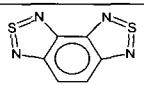
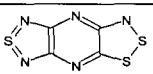
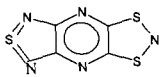
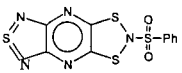
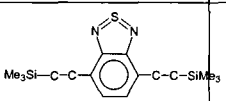
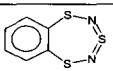
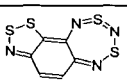
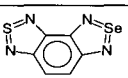
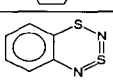
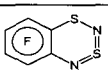
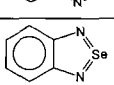
3		Слоистая 2D-сетки	F...π (Cg...F 3.30) H...O 2.17; H...F 2.19	CCDC № 761337
4		Паркетная 3D-каркас	π…π (Cg...Cg 3.56; d_{pln} 3.26); O...π (Cg...O 3.65); H...O 2.13	CCDC № 761338
5		Слоистая 1D-цепи	C-F...π (Cg...F 3.29); N...H 2.58, F...H 2.52	CAXPAT
6		Стопочная 1D-стопки	π…π (Cg...Cg 3.63, 3.76, 3.75; d_{pln} 3.37, 3.40, 3.42); C-F...π (Cg...F 3.28)	XOQLIZ
7		Стопочная 1D-стопки	π…π (Cg...Cg 3.68, 3.63; d_{pln} 3.46, 3.39)	XOQLOF
8		Слоисто-стопочная 2D-сетки	π…π (Cg...Cg 3.66, 3.80; d_{pln}: 3.41); N...H 2.51, F...H 2.48	XOQLUL
9		Стопочная 1D-стопки	π…π (Cg...Cg 3.56, 3.78; d_{pln} 3.38, 3.43)	XOQMAS
10		Слоистая 3D-каркас	C-F...π (Cg...F: 3.30-3.53); F...F 2.69 – 2.86	XOQMEW
11		Паркетно-стопочная 3D-каркас	π…π (Cg...Cg 3.66, ; d_{pln} 3.50); N...H 2.28, N...N 3.09	CCDC № 663072
12		Паркетная 3D-каркас из сэндвичей	π…π (Cg...Cg 3.60; d_{pln} 3.53); N...H 2.65	CCDC № 663071
АЦИКЛИЧЕСКИЕ АЗАХАЛЬКОГЕНЕНЫ С АРОМАТИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ				
13	$(Ph_F\text{-}N{=})_2S$ Z,Z	Паркетно-стопочная *0D-сэндвичи*	$\pi_F\ldots\pi_F$ (Cg...Cg 3.78; d_{pln} 3.43)	POSHAG
14	$(2,6\text{-}F_2Ph\text{-}N{=})_2S$ Z,Z	Стопочная 1D-стопки	$\pi_F\ldots\pi_F$ (Cg...Cg 3.70; d_{pln} 3.49)	LORSIU
15	$(2,6\text{-}Cl_2Ph\text{-}N{=})_2S$ Z,Z	Паркетная 1D	π…π (Cg...Cg 3.64; d_{pln} 3.51)	LORSOA
16	$(2,6\text{-}Me_2Ph\text{-}N{=})_2S$ Z,Z	Слоистая 1D-цепи	C-H...π (3.28 - 3.35)	HEPZOR
17	$2,6\text{-}Me_2Ph\text{-}N{=}S{=}N\text{-}Ph_F$ Z,Z	Слоисто-стопочная 2D-сетки	π…π (Cg...Cg 3.64; d_{pln} 3.49); F...H (2.50)	POSGOT
18	$(2\text{-}NO_2Ph\text{-}N{=})_2S$ Z,Z	Слоисто-стопочная 3D-каркас	π…π (Cg...Cg 3.72; d_{pln} 3.45), S...O (3.21);O...H (2.58)	BEQHAG

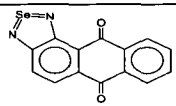
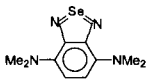
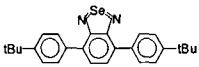
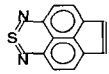
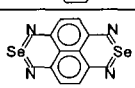
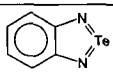
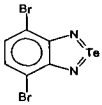
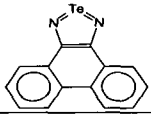
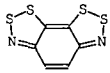
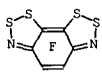
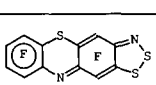
19	2,6-Me_2Ph-N=S=N-PhBr$_3$-2,4,6 Z,Z	Паркетно-стопочная 3D-каркас	π…π (Cg...Cg 3.66, 3.72; d_{pln} 3.55, 3.59); C-H…π (Cg...H 2.90); Br...Br (3.43, 3.47)	HEPZUX
20	(2,4,6-Br$_3$Ph-N=)$_2$S Z,E неплоская	Слоисто-стопочная 2D-сетки	π…π (Cg...Cg 3.58, 3.65; d_{pln} 3.45, 3.46); Br...Br (3.62, 3.67)	HEPZIL
21	(2,4,6-tBu$_3$Ph-N=)$_2$S Z,E неплоская	Слоистая 1D-цепи	C-H...π (Cg...H 2.89 - 3.15)	BEQHEK
22	Ph-N=S=N-Ph$_F$ Z,E плоская	Паркетная 0D-сэндвичи	C-F…π (Cg…F 3.53)	POSGUZ
23	(Me_3Si-N=S=N-)$_2$S E,Z,Z,E плоская	Слоистая 1D-цепи	S...S (3.43, 3.63)	TOSVOM
24	Me_3Si-N=S=N-S-PhNO$_2$-2 Z,E плоская	Слоистая 0D-димеры	N-O...H (2.54)	WADLIW
25	Ph-N=S=N-S-Ph Z,E неплоская	Паркетная 1D-цепи	C-H…π (Cg...H 2.74 - 3.03)	TOSVIG
26	Me_3Si-N=S=N-S-PhF$_4$-3,4,5,6; Z,E плоская	Слоистая 1D-цепи	S…π (Cg...S 3.56 - 3.79)	LUTLUH
27	2,4,6-tBu$_3$Ph-S-N=S=NH Z,E неплоская	Паркетная 1D-цепи	N...H-N (2.28)	AHEFEY
28	(Ph$_F$-S-N=)$_2$S Z,Z	3D-каркас	C-F…π (Cg...F 3.33 - 3.71); F...F (2.72 - 2.78)	RIDGOB
29	(4-CF$_3$Ph$_F$-S-N=)$_2$S Z,Z	2D-сетки	C-F…π (Cg...F 3.42 - 3.57); S…S (3.21 - 3.49); F...S (3.21)	RIDGUH
30	(2,4,6-tBu$_3$Ph-S-N=)$_2$S Z,Z	1D-цепи	C-H…π (Cg...H 3.01 - 3.03)	RIDHAO
31	(Ph-Se-N=)$_2$S Z,Z	Слоистая 2D-сетки	C-H…π (Cg...H 2.93 - 2.99); Se...Se (3.42); S…Se(3.66)	XASBID
32	(Ph$_F$-Se-N=)$_2$S Z,Z	2D (сетки)	C-F…π (Cg...F 3.42 - 3.81); S…Se (3.69)	RIDHES
33	(3-ClPh$_F$-S-N=)$_2$S Z,Z	3D-каркас	C-F…π (Cg...F 3.07,3.10); S…S (3.50); S...N (3.15); S...F (3.20); Cl...F (3.13); F...F (2.74);	CCDC № 757827
34	(3-ClPh$_F$-Se-N=)$_2$S Z,E	3D-каркас	Se…Cl (3.37); Cl...F (3.02);	CCDC № 757829
35	Me3Si-N=S=N-S-N=S=N-S-PhNO$_2$-2 Z,E,Z,E плоская	Паркетная 0D-димеры	C-H…π (Cg...H 2.86)	WADLES
36	4-FPh-N=S=N-S-NH-PhF-4	2D-сетки	N...H (2.48); F...H (2.42); S...C (3.48)	MOVBII
37	4-Iph-PhN=S=NsiMe$_3$ Z,E неплоская	Слоистая 0D-димеры	C-H...π (Cg…H 3.38)	MOVBEE
КОМПЛЕКСЫ С НАФТАЛИНОМ И С ОКТОФТОРНАФТАЛИНОМ (ОФН)				
38	(Ph$_F$-S-)$_2$: нафталин	Стопочная 1D-стопки	π…π (Cg...Cg 3.62 – 3.90; d_{pln} 3.41 – 3.49)	DEHLOS

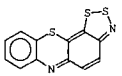
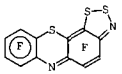
39	(Ph-S-)$_2$: ОФН	Слоистая 2D-сетки	C-H…π (Cg...H 2.85, 2.93); F...H 2.49 – 2.56	DEHLEI
40	PhN=S=N-SiMe$_3$: ОФН Z,E плоская	Стопочная 1D-стопки	π…π$_F$ (Cg...Cg 3.61 – 3.63; d$_{pln}$ 3.38 – 3.43)	MOZTIE
41	(2,6-Me$_2$Ph-N=)$_2$S : ОФН Z,Z	Стопочная 1D-стопки	π…π$_F$ (Cg...Cg 3.75, d$_{pln}$ 3.34 – 3.56)	MOZSUP
42	: ОФН	Стопочная 1D-стопки	π…π$_F$ (d$_{pln}$ 3.34)	MOZTAW
АЦИКЛИЧЕСКИЕ АЗАХАЛЬКОГЕНЕНЫ С АРОМАТИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ ИЗ КБСД				
1л	(4-PhPhN=)$_2$S Z,E неплоская	Паркет 3D-каркас	H…π (3.01 – 3.27); S…π (3.55)	BAZLOD
2л	TosN=S= Ph$_F$ Z,E неплоская	Паркетная 3D-каркас	O…π (Cg…O 3.60); C-F…π (Cg…F 3.63); O…H (2.64);	BIKDII
3л	4-MeOPh-N=S=N-Pr$_F$ Z,E плоская	Слоисто-стопочная 3D-каркас	S…π (3.56); N…π (3.52); N...H (2.66)	NEMHAO
4л	2,6-Me$_2$Ph-N=S=N-Pr$_F$ Z,Z	Стопочная 1D (стопки)	π$_F$…π (3.63 – 3.69; d$_{pln}$ 3.32 – 3.52)	NEMHES
5л	(4-FPh-N=)$_2$S Z,E плоская	Слоисто-стопочная 3D-каркас	π$_F$…π$_F$ (3.69; d$_{pln}$ 3.37); F...π (3.59); H…π (2.87)	NEMHUI
6л	(Ph$_2$-AsN=)$_2$S	Паркетная 3D-каркас	C-H…π (2.92)	COSJID
7л	(N$_f$N=)$_2$S Z,E плоская	Паркетная 2D (слои)	C-H…π (3.17 – 3.38); S…π (3.74); N…π (3.48)	SOLPOY
8л	(2-OmePh-N=)$_2$S Z,Z	Паркетная 3D-каркас	C-H…π (2.86 – 3.11)	SOLPEO
9л	Ph$_3$SiN=S=NsiMe$_3$ Z,E неплоская	Паркетная 2D-сетки	C-H…π (2.99 – 3.23)	HOVYIA
10л	Адамантан-N=S=N-Pr$_F$ Z,E неплоская	Паркетная 3D-каркас	S...S (3.52); F...F (2.74); S...F (3.29)	RUXKIE
11л	(Ph-N=)$_2$S : Z,E неплоская	Стопочная 1D-стопки	π…π$_F$ (3.54 – 3.73; d$_{pln}$ 3.33 – 3.40)	NEMHIW
12л	ОФН-N=S=N-PhMe-2,6 : ОФН Z,Z	Стопочная 1D-стопки	π…π$_F$ (3.76; d$_{pln}$ 3.32 – 3.53); π$_F$…π$_F$ (3.50; d$_{pln}$ 3.27); S…F (3.18)	NEMHOC
13л	(2,4,6-tBU$_3$Ph-N=)$_2$Se E,E	-	-	JALKAJ
14л	(Адамантан-N=)$_2$Se Z,E неплоская	Слоистая 2D-сетки	Se...Se (3.59)	MOTGAD
15л	Me$_3$Si-N=S=N-S-Ph Z,E неплоская	Паркетная 1D-цепи	C-H…π (2.80 – 2.96)	GEDTUF

16л	Me_3Si-N=S=N-Se-Ph Z,E неплоская	Паркетная 1D-цепи	C-H…π (2.82 – 2.99)	GEDVAN
17л	Me_3Si-N=S=N-S-Ph : ОФН Z,E плоская	Стопочная 1D-стопки	π…π_F (3.59 – 3.64; d_{pln} 3.43 – 3.48)	GEDVER
18л	Me_3Si-N=S=N-Se-Ph : ОФН Z,E плоская	Стопочная 1D-стопки	π…π_F (3.65 – 3.66; d_{pln} 3.45 – 3.51)	GEDVIV
19л	Me_3Si-N=S=N-S-$PhNO_2$-4 Z,E плоская	Слоистая 1D-цепи	C-H…O (2.53)	KEBKEH
20л	$(PhSN=)_2S$ Z,Z	Слоистая 1D-цепи	S…S (3.57) C-H…π (2.89 – 2.98)	DPTSIM
21л	$(4\text{-}ClPh\text{-}S\text{-}N=)_2S$ Z,Z	Слоистая 2D-сетки	Cl…Cl (3.29)	CPATHP
22л	$(PhN=S=N\text{-})_2S$ Z,E,Z,E плоская	Паркетная 1D-цепи	S…π (3.62); N…π (3.48)	SISCAY
23л	$(PhSO_2N=S=N\text{-})_2S$ E,Z,Z,E неплоская	Паркетная 3D-каркас	S...O (2.92 – 3.26); C-H…π (3.08 – 3.21)	DOMDUE
24л	$(Ph_3As=NSO_2N=S=N\text{-})_2S$ E,Z,Z,E неплоская	-	-	BAWJEO
25л	$(pTol\text{-}S\text{-}N=S=N)_2S$ Z,Z-S-E,Z неплоская	Слоистая 1D-цепи	S…S (3.54)	VILMIM
ЦИКЛИЧЕСКИЕ АЗАХАЛЬКОГЕНЕНЫ С АРОМАТИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ				
43		Слоисто-стопочная 2D-сетки	π…π (Cg…Cg 3.63, 3.73; d_{pln} 3.51, 3.48); N…H (2.62)	KIQVEL
44		Слоистая 2D-сетки	S...S (3.59); S...N (3.23); F...F (2.92)	KIQVOV
45		Паркетно-стопочная 2D-сетки	π…π (Cg...Cg 3.67; d_{pln} 3.45, 3.50); Br...H (2.89)	MOTZEA
46		Паркетная 3D-каркас	N...H (2.56), N...Br (3.31); S...S (3.58)	MOTZIE
47		Слоисто-стопочная 3D-каркас	π…π (Cg…Cg 3.74; d_{pln} 3.41); N…H (2.48, 2.71)	MOTZOK
48		Слоистая 1D-цепи	Br...π (Cg...Br 3.86)	MOTZUQ
49		Паркетная 2D-паркет из сэндвичей	π…π (Cg…Cg 3.64; d_{pln} 3.45); C-H… π (Cg...H 2.87)	MOVBAA
50		Слоисто-стопочная 3D-каркас	π…π (Cg…Cg 3.73; d_{pln} 3.44); O…H (2.43)	KIQVIP

51		Слоисто-стопочная 3D-каркас	$\pi_F\ldots\pi_F$ (Cg…Cg 3.62, 3.64; d_{pln} 3.41, 3.40); N…S (3.23)	LUTLER
52		Паркетная 2D-сетки	C-F…π (Cg...F 3.54, 3.57); S...F (3.04)	LUTLOB
53		Паркетно-стопочная 2D-сетки	C-H...π (Cg...H 3.37); F...F (2.83)	LUTLIV
54		Слоисто-стопочная 1D-стопки	π…π (Cg...Cg 3.64; d_{pln} 3.53, 3.56)	KIQVUB
55		Паркетная 0D-димеры	C-H…π (Cg...H 2.62)	FINLAQ
56		Слоисто-стопочная 3D-каркас	C-F…π_F (Cg…F 3.38); Se…Se (3.61), F…F (2.85 – 2.89)	RECDIN
57		Слоисто-стопочная 3D-каркас	π…π (Cg…Cg 3.54, 3.51; d_{pln}3.44, 3.41); C-F…π_F (Cg…F 3.62); Se…N (3.00); Se…F (3.22–3.32); F…F (2.77–2.90)	-
58		Паркетно-стопочная 1D-стопки	C-F…π (Cg...F 3.53)	RIVHAF
59		Слоистая 2D-сетки	I...N (3.38); S...I (3.72)	
60		Паркетная 3D-каркас	π…π (Cg...Cg 3.85; d_{pln} 3.26); C-F...π (Cg...F 3.22 - 3.64); S...N (3.25); F...F (2.78 - 2.89)	ZECYUB
61		Паркетная 3D-каркас	C-F…π (Cg...F 3.01 - 3.53); S...N (3.15); F...F (2.72)	MAVQAC
62		Слоисто-стопочная 3D-каркас	π…π (Cg...Cg 3.70 - 3.78; d_{pln} 3.38); N...π (Cg...N 3.56); S...S (3.54); S...N (3.11)	MAVQIK
ЦИКЛИЧЕСКИЕ АЗАХАЛЬКОГЕНЕНЫ С АРОМАТИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ ИЗ КБСД				
26л		Слоистая 2D-сетки	S…O (3.19 - 3.27); S…N (2.89)	OXTZOL

27л		Паркетная 3D-каркас	Br...N (3.10 - 3.24); S...N (3.06); N...π (3.66)	POJNUX
28л		Паркетно-стопочная 2D-сетки	π…π (3.58, d_{pln} 3.45), H…π (2.99)	ZAGMOJ
29л		Паркетно-стопочная 3D-каркас	π…π (3.75; d_{pln} 3.44); S…S (3.20); S...N (3.11);N…H (2.66)	BEZPOM
30л		Слоисто-стопочная 3D-каркас	π…π (3.58 - 3.62; d_{pln} 3.41 - 3.42); S...N (3.13); N…H (2.71)	CISMOG
31л		Паркетно-стопочная 3D-каркас	π…π (3.62; d_{pln} 3.37); S…S (3.36 - 3.58); S...N (2.92 - 3.34)	HEHQUG
32л		Слоисто-стопочная 2D-сетки	π…π (3.40 - 3.65; d_{pln} 3.33); S…S (3.35); S...N (3.02, 3.07)	NEWYET
33л		Паркетная 3D-каркас	π…π (3.41 - 3.64; d_{pln} 3.28 - 3.53); S…S (3.54); S...N (2.98 - 3.22); S...O (3.18); O...H (2.53, 2.66)	NEWYIX
34л		Паркетная 2D-сетки	H...π (2.58); N...π (3.59); S...N (3.20); S...H (3.07)	HULHIF
35л		Слоистая 1D-стопки	π…π (3.57; d_{pln} 3.54); S...π (3.86)	CURCAT
36л		Паркетно-стопочная 3D-каркас	π…π (3.45 - 3.71;d_{pln}3.40); S...π (3.50-3.74); S…S (3.47);S...N (3.02-3.10)	CADPOM
37л		Слоисто-стопочная 3D-каркас	π…π (3.74 - 3.77; d_{pln} 3.32 - 3.51); Se...N (2.93 - 2.95); N...H (2.61)	CISMUM
38л		Паркетно-стопочная 2D-сетки	S…π (3.61 - 3.67); S…S (3.46 - 3.52)	DOVCAS
39л		Паркетная 3D-каркас	F...π (3.39); S...S (3.57); S...F (3.15)	JOZKIS
40л		Паркетно-стопочная 3D-каркас	π…π (3.62; d_{pln} 3.58); Se...N (3.15); N...H (2.70)	BESEAZ01

41л		Слоистая 2D-сетки	Se...N (2.95), C-H...π (2.73)	DPSEAZ
42л		Паркетно-стопочная 3D-каркас	π…π (3.63 - 3.87; d_{pln} 3.45 - 3.55); Se…Se (3.77); Se...O (3.10); Se...N (2.88); O...H (2.53)	ANQSDZ
43л		Паркетная 2D-сетки	Se...N (2.98), N...H (2.72), C-H...π (2.85 - 2.99)	XOQBUA
44л		3D-каркас	Se...N (2.96 - 2.98); C-H...π (2.67 - 2.81)	SAYKIN
45л		Паркетно-стопочная 2D-сетки	π…π (3.65 - 3.86; d_{pln} 3.42); N...H (2.72)	NPSELC10
46л		Паркетно-стопочная 2D-сетки	π…π (3.58 - 3.87; d_{pln} 3.41 - 3.48); Se...N (2.90)	NAPSEZ10
47л		Паркетная 2D-сетки	Te…Te (3.96), Te...N (2.76), N...N (2.79)	CESSAU
48л		Паркетно-стопочная 2D-сетки	π…π (3.87;d_{pln} 3.66 -3.73); Te...Te (3.90); Te...N (2.68, 2.72); N...N (2.71 - 2.73)	DEBHEY
49л		Слоисто-стопочная 3D-каркас	π…π (3.58;d_{pln} 3.51); Te...Te (3.83); Te...N (2.68, 2.70);N...N (2.78); N...H (2.55); Te...Br (3.61 - 3.68)	DEBHIC
50л		Слоисто-стопочная 3D-каркас	π…π (3.69 - 3.84; d_{pln} 3.32 - 3.58); Te...Te (3.98); Te...N (2.83); Te...H (3.04 - 3.06)	FELPUH
ДРУГИЕ ПОЛИГЕТЕРОАТОМНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ				
51л		Паркетно-стопочная 3D-каркас	π…π (Cg...Cg 3.66; d_{pln} 3.51); S...S (3.36,3.43); S...N (3.14)	REHMIA
63		Слоисто-стопочная 3D-каркас	π…π (Cg...Cg 3.68; d_{pln} 3.51); S...π (Cg...S 3.46); S...S (3.35-3.41); S...N (3.12-3.13); S...F (3.22); F...F(2.69)	MAVQEG
64		Паркетно-стопочная 3D-каркас	π…π (Cg...Cg 3.51; d_{pln} 3.44); S...S (3.25,3.28); S...N (3.03-3.24); S...F (3.22)	MAVQUW

65		Паркетная (из сэндвичей) 3D-каркас	π…π (Cg...Cg 3.81; d_{pln} 3.67); H...π (Cg...H 3.12); S...N (3.06,3.10); N...H(2.64)	MAVPUV
66		Паркетно-стопочная 3D-каркас	C-F...π (Cg...F 3.44 - 3.53); S...C (3.48); S...N (3.23); S...F (2.90, 3.07)	MAVQOQ
67	2-H_2N-Ph-S-N=S=O	Паркетная 2D-сетки	O…H (2.34); N…H (2.20); C…H (2.73)	-
68	2,4,5-F_3-6-H_2N-Ph-S-N=S=O	Паркетная 2D-сетки	C-F...π (Cg...F 3.61); S...O (3.16, 3.28); S...F (3.24); O…H (2.50)	BAPNUC
69*	6-H_2N-Ph_F-S-N=S=O	3D-каркас	C-F...π (Cg...F 3.34); S...O (3.29); S...N (3.23); S...F (3.12); O…H (2.31)	BAPNOW

*Супрамолекулярная архитектура кристаллов остальных соединений (**70** – **89**) приведена в полной таблице в диссертации, структуры комплексов **84** – **86** и **89** показаны в главе 5.

Из таблицы 6 видно, что молекулы полигетероатомных производных ароматических соединений азахалькогененов в кристаллах чаще всего предпочитают супрамолекулярные мотивы стопочного характера, образуя за счет π-стэкинг-взаимодействий либо 1D супрамолекулярный мотив (бесконечная стопка), либо 0D супрамолекулярный мотив (димерная пара), либо 2D и 3D супрамолекулярные мотивы, когда стопки или пары дополнительно связаны между собой сокращенными в.-д.-в. контактами. Причём существенно непланарные (пинцетоподобные) молекулы также участвуют в π-стэкинг-взаимодействиях разных типов, как в случаях **13** – **15**, **17** – **19**. В π-стопках в основном наблюдается геометрическая укладка молекул по типу OFF. На диаграмме 1 показано распределение межплоскостного расстояния в π-стопках для соединений из таблицы 6.

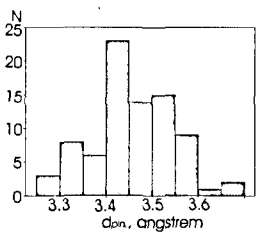


Диаграмма 1. Распределение по d_{pln}.

Наряду с π-стэкинг-взаимодействием типа арен…полифторарен, в кристаллах этих соединений наблюдаются π…π взаимодействия других типов; таких как арен…гетероарен, гетероарен…гетероарен и, наиболее редко встречающееся, полифторарен…полифторарен (например, **13**, **14**). Межплоскостные расстояния d_{pln} для всех типов π…π взаимодействий варьируются от 3.26 до 3.59 Å, межцентроидные расстояния – от 3.40 до 4 Å. Для сравнения при арен…полифторарен взаимодействии в комплексе бензол—гексафторбензол d_{pln} составляет 3.40 Å, а межцентроидное расстояние равно 3.76 Å. Также этим соединениям

присущи супрамолекулярные мотивы за счёт межмолекулярных контактов отдельных атомов и π-систем соседних молекул. В первую очередь это C-H...π-взаимодействие, например, **16**, **39**, **55** и др. Расстояния H...Cg находятся в диапазоне от 2.47 до 3.50 Å. Наблюдается также C-F...π-взаимодействие в соединениях **3**, **5**, **22**, **61** и др. Расстояния F...Cg лежат в диапазоне от 3.01 до 3.60 Å.

Во многих кристаллических упаковках азахалькогененов наблюдаются сокращенные в.-д.-в. контакты халькоген...халькоген, халькоген...N, халькоген...H. Для полифторированных соединений также необходимо отметить, помимо невалентных взаимодействий F...H и F...Халькоген, наличие сокращенных F...F контактов в диапазоне от 2.69 до 2.91 Å (удвоенный в.-д.-в. радиус F равен 2.92 Å).

Глава 5. Координационные соединения полигетероаренов и их анион-радикалов

5.1. Дизайн новых гетероциклических анион-радикальных солей – перспективных молекулярных материалов. Гетероциклические ароматические соединения – перспективные структурные единицы функционального назначения для химического дизайна сложных систем, в том числе супрамолекулярных. Новым направлением в области дизайна и синтеза молекулярных магнетиков и проводников является использование гетероциклических 1,2,5-халькогенадиазолидильных (халькоген: S, Se) π-анион-радикалов.

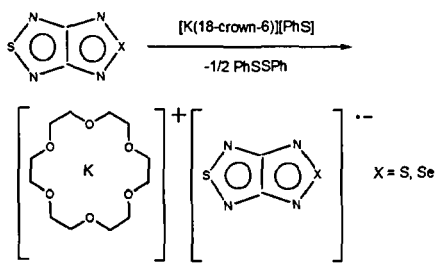
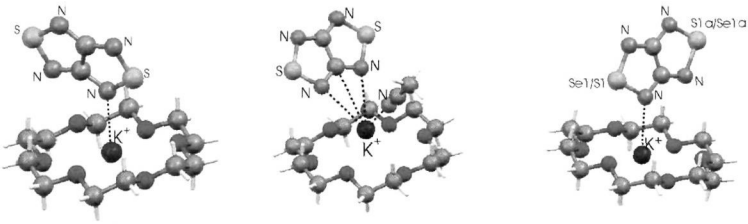


Схема 5.

Исходными соединениями для получения таких анион-радикалов являются, в частности, [1,2,5]-халькогенадиазоло[3,4-c][1,2,5]-тиадиазолы – гетероаналоги 10-π-электронной нафталиновой системы. Под руководством д.х.н. А.В. Зибарева (НИОХ СО РАН) к настоящему времени химическим восстановлением этих веществ (схема 5) уже получены анион-радикальные соли с катионом $[K(18\text{-crown-}6)]^+$ (**84**, **85**, **86**), супрамолекулярная структура которых изучена в данном разделе методом РСА (рис. 22). В анион-радикале соли **86** атомы Se и S занимают одну и ту же позицию при стехиометрии Se/S 1:1. Выявлены основные структурообразующие межмолекулярные взаимодействия важные для понимания обменных антиферромагнитных взаимодействий в спиновых системах солей и приводящие к устойчивым 1D супрамолекулярным мотивам, характерным для синтезированных солей **84**, **85**, **86**.



84 **85** **86**

Рисунок 22 – Пространственное строение комплексов **84**, **85**, **86.**

Эти анион-радикальные соли были охарактеризованы методом ЭПР в растворе и твердом теле. Температурная зависимость магнитной восприимчивости солей, измеренная в интервале 2-300 К, указывает на антиферромагнитное упорядочение их спиновых систем при криогенных температурах.

5.2. Новый молекулярный комплекс тримера перфтор-*орто*-фениленртути с гетероциклическим соединением. Для полимеркурамакроциклов, в том числе перфтор-*орто*-фениленртути, предложено общее название антикрауны (рис. 23), поскольку по способности координировать ионы они – антиподы краун-эфиров.

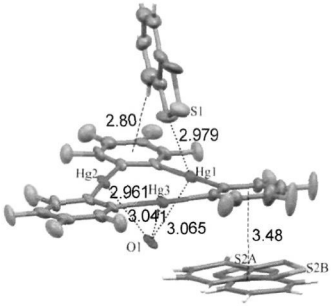


Рисунок 23 - Комплекс **89.**

Поиск в КБСД показал, что комплексы антикрауна с гетероциклическими соединениями весьма редки, а S- и N-гетероциклы представлены в них лишь 4-фенилпиридином, карбазолом и его N-метил-производным, тетратиафульваленом, 1,3,5-тритианом и 1,4,7-тритиациклононаном. В связи с этим в данной работе предпринято изучение комплексообразования антикрауна с 2,1,3-бензотиадиазолом. Медленным испарением на воздухе раствора циклического тримера перфтор-*орто*-фениленртути и 2,1,3- бензотиадиазола в ТГФ получен комплекс (**89**) со стехеометрическим составом 1 : 2. С весом 0.59 в кристалл также вошли молекулы H_2O. Структура комплекса **89** охарактеризована методом РСА, выявлены структурообразующие межмолекулярные взаимодействия: молекула антикрауна участвует во взаимодействиях Hg…N и π_F…H-C с одной из двух гетероциклических молекул и в π-стэкинг-взаимодействии π_F…π_H с другой. Молекула, участвующая в π_F…π_H-взаимодействии, разупорядочена по двум положениям в соотношении 0.59 : 0.41.

Этот комплекс – первый пример координационного соединения, образованного 2,1,3-бензотиадиазолом с производным Hg. Одновременно наблюдаемые в комплексе **89** два типа координации молекул (σ- и π-) – явление довольно редкое.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Предложен новый подход, основанный на совместном применении рентгеноструктурного анализа, топологического анализа рассчитанной электронной плотности и теоретического моделирования кристаллических упаковок для выявления структурообразующих супрамолекулярных мотивов в упаковках молекулярных кристаллов. Подход успешно применен к кристаллам 140 полигетероатомных производных ароматических соединений, из которых 89 новых структур исследованы методом рентгеноструктурного анализа в данной работе.
2. Впервые показано, что 1D стопочный мотив за счет π-стэкинг-взаимодействий (гетеро)ароматических групп может реализоваться в кристаллах существенно непланарных полигетероатомных производных ароматических соединений и их сокристаллах с веществами другого состава и строения, что вынуждает пересмотреть прежние представления о необходимости структурного соответствия партнеров для π-стэкинга.
3. Получены принципиально важные данные о межмолекулярных взаимодействиях с участием атомов фтора. С использованием топологического анализа электронной плотности для π-стэкинг-взаимодействий полифторарен...полифторарен, полифторарен...гетероарен и C-F...π-взаимодействия с параллельной ориентацией связи C-F по отношению к π-системе показано наличие в межмолекулярном пространстве критических точек (3, -1), непосредственно указывающее на аттрактивный характер этих взаимодействий.
4. На основе предложенного подхода разработан и применен новый критерий выделения структурообразующего супрамолекулярного мотива в молекулярных кристаллах, что вносит вклад в развитие теории кристаллических упаковок. На примере кристаллов полигетероатомных производных ароматических соединений, для которых характерны стопочные структурообразующие супрамолекулярные мотивы, впервые показано, что суммарное значение плотностей потенциальной энергии в критических точках (3, -1), локализованных во внутристопочном пространстве, превышает таковую для критических точек, расположенных между соседними стопками.
5. На примере ациклических (Ar-X-N=S=N-X-Ar, X = S, Se) и циклических ($1,3\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиадиазины) халькоген-азотных соединений показано, что конформация структурно нежестких молекул в кристалле определяется межмолекулярными взаимодействиями между гетероатомами. Именно эти

взаимодействия ответственны за обнаруженные в работе структурную дихотомию $1,3\lambda^4\delta^2$,2,4-бензодитиадиазинов и предпочтительность Z,Z-конфигурации молекул Ar-X-N=S=N-X-Ar в кристаллах.

6. Выявленные в работе общие закономерности супрамолекулярной структуры полигетероаренов в кристаллах имеют предсказательную силу. Это подтверждено тем, что на их основе уже целенаправленно синтезированы новые молекулярные комплексы полигетероаренов с нафталином, октафторнафталином, тримером перфтор-орто-фениленртути.

7. Впервые предложено использовать гетероциклические анион-радикалы 1,2,5-халькогенадиазолидильного типа (халькоген: S, Se) как структурные блоки для дизайна новых магнитно-активных веществ. Установлены кристаллические структуры нескольких 1,2,5-халькогенадиазолидильных анион-радикальных солей с катионами щелочных металлов, в которых выявлены 1D супрамолекулярные мотивы, важные для понимания обменных антиферромагнитных взаимодействий в спиновых системах солей.

8. В результате проведенного исследования создано новое научное направление – супрамолекулярная химия полигетероатомных производных ароматических соединений.

Основное содержание работы изложено в следующих работах:

1. Багрянская, И.Ю. Рентгеноструктурные и квантово-топологические исследования межмолекулярных взаимодействий в кристаллах частично фторированных хинолинов [Текст] / И.Ю. Багрянская, М.А. Гришина, Л.Ю. Сафина, Г.А. Селиванова, В.А. Потемкин, Ю.В. Гатилов // *Ж. Структ. Химии.*- 2008.- Т. 49, № 5.- С. 933-941.
2. Багрянская, И.Ю. Молекулярная структура 1,3-бис(2,6-дигалогенфенил)-1,3-диаза-2-тиаалленов, $(2,6\text{-}Hal_2C_6H_3\text{-}N{=})_2S$ в кристалле (Hal=F, Cl) [Текст] / И.Ю. Багрянская, Ю.В. Гатилов, А.В. Зибарев // *Ж. Структ. Химии.*– 1999.– Т. 40, № 4.– С. 790-793.
3. Фурин, Г.Г. Взаимодействие оксимов с полифтораромaтическими соединениями в присутствии щелочных агентов [Текст] / Г.Г. Фурин, А.О. Миллер, Ю.В. Гатилов, И.Ю. Багрянская, Л.В. Володарский, Г.Г. Якобсон // *Известия Сиб. Отд. АН СССР, сер. хим.* - 1986. - № 1. – С. 78-81.
4. Зибарев, А.В. Кристаллическая, молекулярная и π-электронная структура хлорида 1,3,2-бензодитиазолия [Текст] / А.В. Зибарев, И.Ю. Багрянская, Ю.В. Гатилов, Л.Н. Щеголева, Г.Н. Доленко, Г.Г. Фурин // *Химия Гетероцикл. Соед.*- 1990.– N. 12.– С. 1683-1688.
5. Багрянская, И.Ю. Молекулярная структура N,N-бис(триметилсилил)-3-хлор-2,5,6-трифторпиридин-4-сульфенамида [Текст] / И.Ю. Багрянская, Ю.В. Гатилов, А.В. Зибарев // *Ж. Структ. Химии.*– 1996.- Т. 37, № 2.– С. 405-408.
6. Барташевич, Е.В. Квантово-топологическое исследование электронной плотности в мономерах и димерах ациклических азатиенов с ароматическими

заместителями [Текст] / Е.В. Барташевич, М.Р. Абдрахманова, В.А. Потемкин, И.Ю. Багрянская // *Ж. Структ. Химии.* – 2006.- Т. 47, № 1.- С. 116-121.
7. Барташевич, Е.В. Квантово-топологический анализ электронной плотности в кристаллах азатиенов с ароматическими заместителями [Текст] / Е.В. Барташевич, В.А. Потемкин, И.Ю. Багрянская // *Ж. Структ. Химии.*- 2007.- Т. 48, № 4.- С. 808-813.
8. Багрянская, И.Ю. Межмолекулярные взаимодействия и структурная дихотомия в кристаллах 1,3,2,4-бензодитиадиазинов [Текст] / И.Ю. Багрянская, Е.В. Барташевич, Д.К. Никулов, Ю.В. Гатилов, А.В. Зибарев //*Ж. Структ. Химии.*- 2009.- Т. 50, № 1.- С. 133-143 .
9. Багрянская, И.Ю. Олигомерные аналоги поли(азатиена) $(SN)_x$ [Текст] / И.Ю. Багрянская, Ю.В. Гатилов, М.М. Шакиров , А.В. Зибарев // *Ж. Структ. Химии.*– 1996 - Т. 37, № 2.– С. 363-367.
10. Семенов, Н.А. Новые молекулярные комплексы тримера перфтор-*орто*-фениленртути с гетероциклическими соединениями [Текст] / Н.А. Семенов, И.Ю. Багрянская, Ю.В. Гатилов, Э. Лорк, Р. Мевс, Г.-Ф. Рошенталер, А.В. Зибарев // *Ж. Структур. Химии.*– 2010 – Т. 51.– № 3. – С. 569-574.
11. Багрянская, И.Ю. Молекулярная структура и некоторые свойства N,N'-дисульфинил-1,2-диаминобензола [Текст] / И.Ю. Багрянская, Ю.В. Гатилов, А.Ю. Макаров, М.М. Шакиров, К.В. Шуваев, А.В. Зибарев //*Журн. общей химии.*- 2001.- Т. 71, № 7.- С. 1116-1120.
12. Bagryanskaya, I.Yu. Supramolecular synthons in crystals of partially fluorinated fused aromatics: 1,2,3,4-tetrafluoronaphthalene and its aza-analogue 1,3,4-trifluoroisoquinoline [Текст] / I.Yu. Bagryanskaya, Yu.V. Gatilov, A.M. Maksimov, V.E. Platonov, A.V. Zibarev // *J. Fluor. Chem.*- 2005. Vol. 126.- P. 1281-1287.
13. Bagryanskaya, I.Yu. Z,Z izomers of polyfluorinated 1,3-bis(aryl)-1,3-diaza-2-thiaallenes, $(ArN{=})_2S$, in the crystal and in solution [Текст] / I.Yu. Bagryanskaya, Yu.V. Gatilov, M.M. Shakirov, A.V. Zibarev // *Mendeleev Commun.*- 1994.– № 5.- P. 167-169.
14. Bagryanskaya, I.Yu. Z,Z-isomers of sterically hindered 1,3-bis(aryl)-1,3-diaza-2-thiaallenes, $(ArN{=})_2S$, in the crystal and in solution [Текст] / I.Yu. Bagryanskaya , Yu.V. Gatilov, M.M. Shakirov, A.V. Zibarev // *Mendeleev Commun.*– 1994.– N. 4.– P. 136-137.
15. Bagryanskaya, I.Yu. Configuration of 1,3-bis(aryl)-1,3-diaza-2-thiaallenes in the crystal state [Текст] / I.Yu. Bagryanskaya, Yu.V. Gatilov, A.V. Zibarev // *Mendeleev Commun.* – 1999. – N. 4. – P. 157-158.
16. Zibarev, A.V. Synthesis of extended azathienes. Crystal and molecular stucture of two compounds $Ar(SN{=}S{=}N)_nSiMe_3$ ($Ar{=}2\text{-}O_2NC_6H_4$; n=1,2) [Текст] / A.V. Zibarev, Yu.V. Gatilov, I.Yu. Bagryanskaya, S.N. Konchenko // *Polyhedron.*– 1992.– Vol. 11, N 21.– P. 2787-2793.
17. Makarov, A.Yu. Fluorinated 1,3,2,4-benzodithiadiazines: a synthetic, structural and theoretical study [Текст] / A.Yu. Makarov, I.Yu. Bagryanskaya , F. Blockhuys, C. Van Alsenoy, Yu.V. Gatilov, V.V. Knyazev, A.M. Maksimov, T.V. Mikhalina, V.E. Platonov, M.M. Shakirov, A.V. Zibarev // *Eur. J. Inorg. Chem.*– 2003.– N. 1.– P. 77-88.
18. Bagryanskaya, I.Yu., The first stable R-N=S=N-H sulfurdiimide [Текст] / I.Yu. Bagryanskaya, Yu.V. Gatilov, M.M. Shakirov, A.V. Zibarev // *Mendeleev Commun.*– 2002.– N. 5.– P. 167-168.

19. Tersago, K. Insight into the intermolecular factors responsible for the *Z,Z* configuration of Ar-X-N=S=N-X-Ar (X = S, Se) derivatives in the solid state [Текст] / Tersago K., I.Yu. Bagryanskaya , Yu.V. Gatilov, Gromilov S.A., A.Yu. Makarov, Mandado M., Van Alsenoy Ch., A.V. Zibarev, Blockhuys F. // *Eur. J. Inorg. Chem.*– 2007.– P. 1958-1965.
20. Tersago, K. Does a stabilising interaction favouring the Z,Z configuration of -S-N=S=N-S- systems exist? [Текст] / K. Tersago, M. Mandado, Ch. Van Alsenoy, I.Yu. Bagryanskaya, M.K. Kovalev, A.Yu. Makarov, Yu.V. Gatilov, M.M. Shakirov, A.V. Zibarev, F. Blockhuys // *Chem. Eur. J.*- 2005.- Vol. 11, N. 15.- P. 4544-4551.
21. Makarov, A.Yu. Substituted 1,3,2,4-benzodithiadiazines: novel derivatives, by-products and intermediates [Текст] / A.Yu. Makarov, I.Yu. Bagryanskaya, Yu.V. Gatilov, T.V. Mikhalina, M.M. Shakirov, L.N. Shchegoleva, A.V. Zibarev // *Heteroatom Chem.*– 2001.– Vol. 12, N. 7.– P. 563-576.
22. Bagryanskaya, I.Yu. Unexpectedly low affinity of aromatic disulfides for π–stacking interactions of the arene-polyfluoroarene type [Текст] / I.Yu. Bagryanskaya , Yu.V. Gatilov, E. Lork, R. Mews, A.V. Zibarev // *J. Fluor. Chem.*- 2006.- Vol. 127, N 6.- P. 746-754.
23. Bagryanskaya, I.Yu. Molecular complexes of octafluoronaphthalene with acyclic and heterocyclic sulfur-nitrogen compounds [Текст] / I.Yu. Bagryanskaya, Yu.V. Gatilov, E. Lork, R. Mews, M.M. Shakirov, P.G. Watson, A.V. Zibarev // *J. Fluor. Chem.*– 2002.– Vol. 116.– P. 149-156.
24. Bagryanskaya, I.Yu. Substituted 1,3,2,4-benzodithiadiazines and related compounds [Текст] / I.Yu. Bagryanskaya, Yu.V. Gatilov, A.Yu. Makarov, A.M. Maximov, A.O. Miller, M.M. Shakirov, A.V. Zibarev // *Heteroatom Chem.*– 1999.– Vol. 10, N. 2.– P. 113-124.
25. Makarov, A.Yu. Interaction of 1,2,3-benzodithiazolyls (Herz Radicals) with dioxygen [Текст] / A.Yu. Makarov, S.N. Kim, N.P. Gritsan, I.Yu. Bagryanskaya, Yu.V. Gatilov, A.V. Zibarev // *Mendeleev Commun.*- 2005.- N. 1.- P. 14-17.
26. Makarov, A.Yu. 5,6,7,8-Tetrafluoro-3,1,2,4-benzothiaselenadiazine, 5,6,7,8-tetrafluoro-1,3,2,4-benzodithiadiazine, and their hydrocarbon analogues: molecular and crystal structures [Текст] / A.Yu. Makarov, K. Tersago, K. Nivesanond, F. Blockhuys, Ch. Van Alsenoy, M.K. Kovalev, I.Yu. Bagryanskaya, Yu.V. Gatilov, M.M. Shakirov, A.V. Zibarev // *Inorg. Chem.*- 2006.- Vol. 45.- P.2221-2228.
27. Bagryanskaya, I.Yu. Synthesis, molecular structure and photoelectron spectrum of 6,7,8,9-tetrafluoro-1,3,5,2,4-benzotrithiadiazepine and attempted synthesis of related larger size heterocyclles [Текст] / I.Yu. Bagryanskaya, H. Bock, Yu.V. Gatilov, A. Haas, M.M. Shakirov, B. Solouki, A.V. Zibarev // *Chem.Ber. Recueil.*– 1997.– V. 130.– P. 247-253.
28. Makarov, A.Yu. 1,2,4,3,5-Benzotrithiadiazepine and its unexpected hydrolysis to unusual 7H,14H-dibenzo[d,i][1,2,6,7,3,8]tetrathiadiazecine [Текст] / A.Yu. Makarov, M.M. Shakirov, K.V. Shuvaev, I.Yu. Bagryanskaya, Yu.V. Gatilov, A.V. Zibarev // *Chem. Commun.*– 2001.– N. 18.– P. 1774-1775.
29. Bagryanskaya, I.Yu. Regioselectivity of fluoride ion-induced intramolecular nucleophilic cyclization of heptafluoronaphthyl sulfur diimides 2-Nf-N=S=N-$SiMe_3$ and 2-Nf-S-N=S=N-$SiMe_3$ [Текст] / I.Yu. Bagryanskaya, Yu.V. Gatilov, A.O. Miller, M.M. Shakirov, A.V. Zibarev // *Heteroatom Chem.*– 1994.– V. 5, N. 5,6. – P. 561-565.

30. Zhivonitko, V.V. Polysulfur-nitrogen heterocycles by thermolysis of 1,3,2,4-benzodithiadiazines in the hydrocarbon and fluorocarbon series [Текст] / V.V. Zhivonitko, A.Yu. Makarov, I.Yu. Bagryanskaya, Yu.V. Gatilov, M.M. Shakirov, A.V. Zibarev // *Eur. J. Inorg. Chem.*- 2005.- P. 4099-4108.
31. Makarov, A.Yu. Unexpected water addition to fluorinated 1,3,2,4-benzodithiadiazines with the formation of 2-amino-N-sulfinylbenzenesulfenamides [Текст] / A.Yu. Makarov, I.Yu. Bagryanskaya, Yu.V. Gatilov, M.M. Shakirov, A.V. Zibarev // *Mendeleev Commun.*– 2003.– N. 1.– P. 19-20.
32. Zibarev, A.V. Reactivity of 12π-electron arenothiazines; synthesis and molecular structure of triphenyl((4,5,6,7-tetrafluoro-1,2,3-benzodithiaazol(-2-yl)imino)-phosphane [Текст] / A.V. Zibarev, Yu.V. Gatilov, I.Yu. Bagryanskaya, Maksimov A.M., Miller A.O. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*– 1993.– N. 3.– P. 298-299.
33. Makarov, A.Yu. [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazolidyl: a long-lived radical anion and its stable salts [Текст] / Makarov A.Yu, Irtegova I.G., Vasilieva N.V., I.Yu. Bagryanskaya, T. Borrmann, Yu.V. Gatilov, E. Lork, R. Mews, W.-D. Stohrer, A.V. Zibarev //*Inorg. Chem.*- 2005.- Vol. 44.- P. 7194-7199.
34. Bagryanskaya, I.Yu. [1,2,5]Selenadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazole and [1,2,5]selena-diazolo-[3,4-c][1,2,5]thiadiazolidyl – a synthetic, structural, and theoretical study [Текст] / I.Yu. Bagryanskaya, Yu.V. Gatilov, N.P. Gritsan, V.N. Ikorskii, I.G. Irtegova, A.V. Lonchakov, E. Lork, R. Mews, V.I. Ovcharenko, N.A. Semenov, N.V. Vasilieva, A.V. Zibarev //*Eur. J. Inorg. Chem.*- 2007.- N 30.- P. 4751–4761.
35. Багрянская, И.Ю. Молекулярная структура азахалькогененов с ароматическими заместителями [Текст] / И.Ю. Багрянская, Ю.В. Гатилов, А.В. Зибарев // *Журн. Структур. Химии.*– 1997.– Т. 38, № 5.– С. 988-1006.
36. Багрянская, И.Ю. Супрамолекулярная архитектура кристаллов азахалькогененов с ароматическими заместителями [Текст] / И.Ю. Багрянская // *Ж. Структ. Химии.*- 2009.- Т. 50.- С. S182-S194.

Напечатано в цифровой типографии "Срочная Полиграфия"
ИП Малыгин А.М. заказ № 508 06.08.2010 г. тираж 105 экз.
г. Новосибирск ул. Мусы Джалиля 11 оф. 136. тел.: 217-43-46