

УДК 548.737:541.632

**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ И КВАНТОВО-ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КРИСТАЛЛАХ ЧАСТИЧНО
ФТОРИРОВАННЫХ ХИНОЛИНОВ**© 2008 **И.Ю. Багрянская^{1*}, М.А. Гришина², Л.Ю. Сафина¹, Г.А. Селиванова¹,
В.А. Потемкин², Ю.В. Гатилон¹**¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН²Челябинский государственный университет

Статья поступила 26 октября 2007 г.

С доработки — 21 апреля 2008 г.

Проведено рентгеноструктурное исследование кристаллов бициклических соединений, содержащих фторированный ароматический и нефторированный гетероароматический циклы: 5,6,7,8-тетрафторхинолина, 5,6,8-трифторхинолина, 5,7-дифторхинолина, 5,7,8-трифтор-2-фенилхинолина и 5,7,8-трифтор-6-трифтометилхинолина. Исследованы основные супрамолекулярные мотивы и лежащие в их основе межмолекулярные взаимодействия, контролирующие структуру кристаллической решетки этих соединений. Выполнены квантово-химические расчеты методом DFT B3LYP в базисном наборе 6-311G(d,p), а также топологический анализ распределения электронной плотности в рамках теории QTAIM Бейдера для названных соединений. Показано, что обсуждаемые межмолекулярные взаимодействия, традиционно считающиеся невалентными, в некоторой степени связаны с формированием в межмолекулярном пространстве очень слабых ковалентных химических связей за счет перекрывания "хвостов" молекулярных волновых функций.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, квантово-топологический анализ, фторированные хинолины, супрамолекулярные мотивы, π -стекинг, невалентные N...H, F...H, F...F и C—F... π -взаимодействия.

ВВЕДЕНИЕ

π -Стекинг-взаимодействия между ароматическими и полифторароматическими группами представляют значительный интерес для инженерии кристаллов в качестве одного из наиболее универсальных невалентных взаимодействий [1—6]. Эти взаимодействия интенсивно изучают в последние 10 лет преимущественно специалисты по рентгеноструктурному анализу, супрамолекулярной химии и химическому материаловедению [6—9]. Физическая природа π -стекинг-взаимодействий до конца не выяснена [10, 11]. Считается, что они связаны с электростатическими (мультипольными) и дисперсионными взаимодействиями [5, 12, 13].

Последнее время в литературе в вопросе образования новых супрамолекулярных мотивов при построении органического кристалла большое внимание уделяется слабым межмолекулярным взаимодействиям N...F, C—F... π и F...F, сопутствующим π -стекингу [14—17]. Однако их роль в формировании кристаллической структуры до конца не ясна.

Одним из вариантов решения проблемы, связанной со структурообразующей ролью невалентных взаимодействий, может стать исследование кристаллов полициклических ароматических соединений, содержащих фторированный и нефторированный карбо(гетеро)циклы. Ранее в работе [18] проведено рентгеноструктурное исследование 1,2,3,4-тетрафторнафталина (**1**) и 1,3,4-трифторизохинолина (**2**). Показано, что молекулы соединения **1** упакованы в кристалле

* E-mail: bagryan@nioch.nsc.ru

в бесконечные стопки по типу "голова—хвост" за счет π -стекинг-взаимодействий. Особенностью этих стопок является фрагмент из трех соседних молекул, π -системы которых попарно участвуют одновременно в π ... π -взаимодействиях разного типа (арен...полифторарен, арен...арен, полифторарен...полифторарен). Расстояния между соседними молекулами в стопках 3,39 и 3,51 Å. При замене одной группы С—F на атом N, т.е. при переходе от соединения **1** к **2**, упаковка молекул в кристалле резко меняется. Бесконечные стопки трансформируются в димерные пары, где наблюдается С—F... π -взаимодействие, когда атом F одной молекулы расположен над центром углеводородного кольца другой (расстояние от F до центра кольца 3,33 Å, связь С—F ориентирована параллельно плоскости кольца).

В этой работе мы продолжаем исследование кристаллов гетероаналогов соединения **1**, а именно, хинолинов, фторированных по карбоциклу: 5,6,7,8-тетрафторхинолина (**3**), 5,6,8-трифторхинолина (**4**), 5,7-дифторхинолина (**5**), 5,7,8-трифтор-2-фенилхинолина (**6**) и 5,7,8-трифтор-6-трифторметилхинолина (**7**).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показано пространственное строение молекул соединений **3—7** по данным рентгеноструктурного анализа. Соединения **3—6** в кристалле демонстрируют стопочную укладку из практически параллельно расположенных молекул. Однако супрамолекулярные мотивы в этих стопках, обусловленные π -стекинг-взаимодействиями, различаются, несмотря на то, что некоторые из соединений несущественно отличаются друг от друга, как, например, соединения **3** и **4**. На рис. 2 показаны стопочные мотивы кристаллической упаковки соединений **3—6**.

Стопочный мотив в кристалле соединения **3** образован за счет π -стекинг-взаимодействий полифторарен...полифторарен и гетероарен...гетероарен. Однако, в отличие от соединения **1**, это не бесконечные, а конечные стопки из четырех молекул. Внутри стопки плоскости молекул практически параллельны и смещены относительно друг друга таким образом, что у двух центральных молекул взаимодействуют π -системы фторированных колец (взаимодействие полифторарен...полифторарен "голова—хвост") с межплоскостным расстоянием 3,37 Å, расстояние между центрами колец 3,63 Å. Для сравнения приведем значения межплоскостных расстояний арен...полифторарен в комплексе бензол—гексафторбензол: межплоскостное расстояние 3,40 Å, межцентроидное — 3,76 Å [3]. В другой паре наблюдается π -стекинг-взаимодействие гетероарен...гетероарен "голова—хвост": взаимодействуют π -системы гетероциклов с межплос-

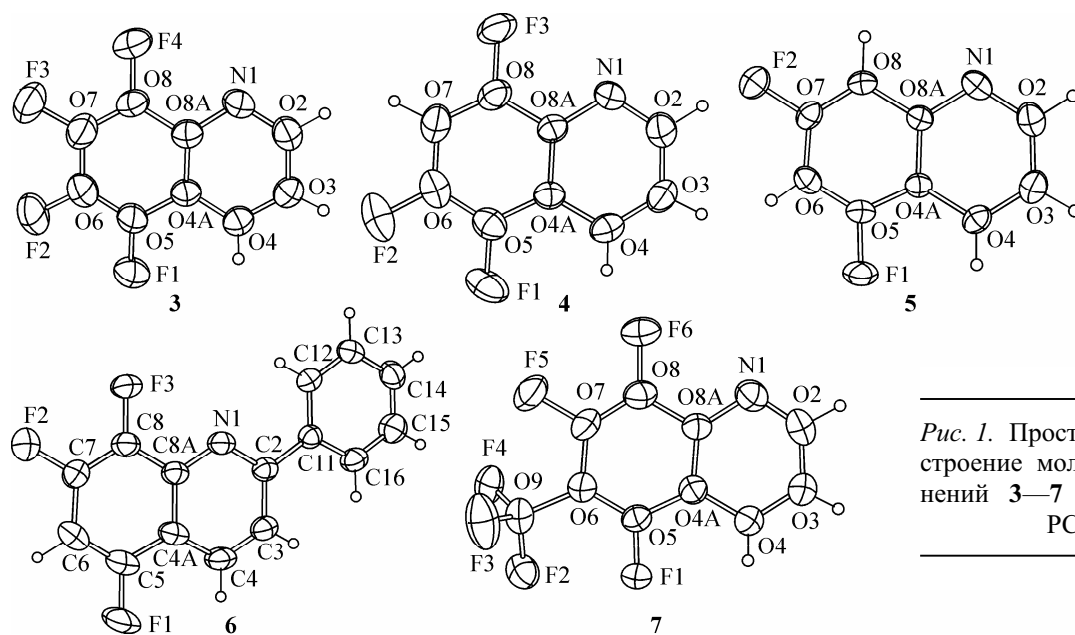
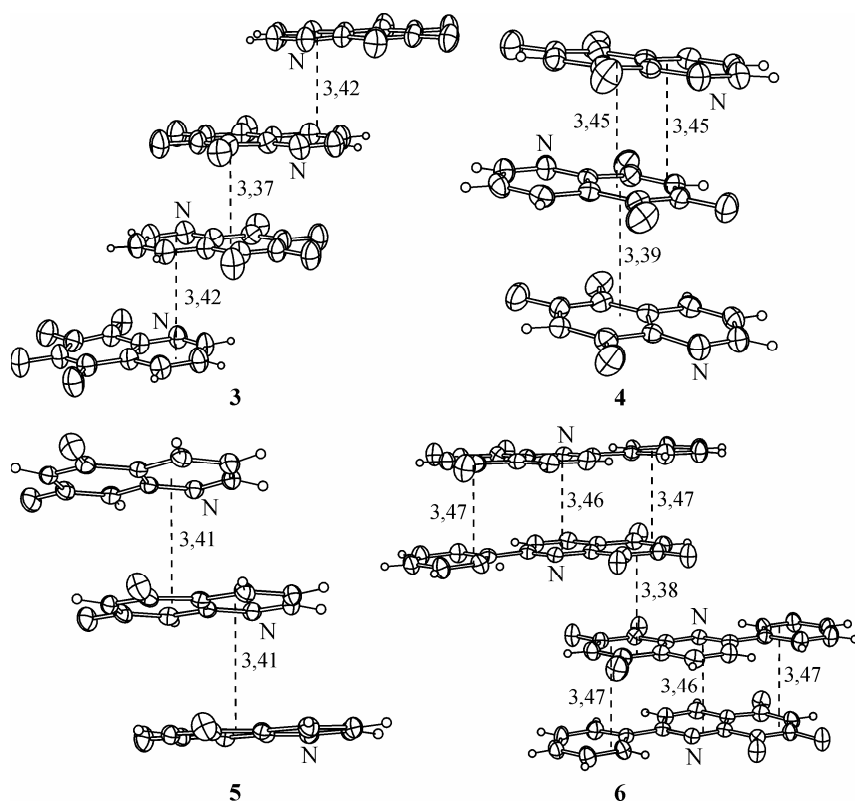


Рис. 1. Пространственное строение молекул соединений **3—7** по данным РСА

Рис. 2. Супрамолекулярные мотивы в кристаллических упаковках соединений 3—6. Межплоскостные расстояния для $\pi\cdots\pi$ -взаимодействий приведены в ангстремах



скостным расстоянием 3,42 Å и межцентроидным 3,75 Å. π -Стекинг-взаимодействие гетероарен...гетероарен относится к числу редко встречающихся межмолекулярных взаимодействий. Стопки из четырех молекул связаны между собой С—F... π -взаимодействием в бесконечные цепи вдоль кристаллографической оси b с расстоянием F4...центр полифторированного цикла 3,28 Å, что является характерным расстоянием для С—F... π -взаимодействия [13]. Связь С8—F4 ориентирована параллельно плоскости кольца. В литературе до работы [18] С—F... π -взаимодействие с параллельной ориентацией связи С—F по отношению к π -системе не обсуждалось. Других сокращенных ван-дер-ваальсовых контактов в кристаллической упаковке молекул соединения 3 не наблюдается.

В кристалле соединения 4 молекулы упакованы в бесконечные стопки по типу "голова—хвост", однако повторяющийся фрагмент состоит из трех молекул. Одна пара молекул участвует сразу в двух π -стекинг-взаимодействиях: полифторарен...полифторарен с межцентроидным расстоянием 3,66 Å и гетероарен...полифторарен с межцентроидным расстоянием 3,68 Å и с межплоскостным 3,45 Å. Вторая пара показывает только взаимодействие полифторарен...полифторарен: межцентроидное расстояние 3,63 Å, межплоскостное 3,39 Å. Других сокращенных ван-дер-ваальсовых контактов в кристаллической упаковке молекул соединения 4 не наблюдается.

Молекулы соединения 5, имеющие в бензольном фрагменте только два атома F, в кристалле упакованы в бесконечные стопки по типу "голова—голова". За счет того, что центры соседних молекул смещены относительно друг друга, π -система частично фторированного фенильного кольца располагается над π -системой гетероцикла, показывая тем самым как взаимодействие гетероарен...полифторарен с межцентроидным расстоянием 3,66 Å и межплоскостным 3,41 Å, так и взаимодействия полифторарен...полифторарен и гетероарен...гетероарен с межцентроидным расстоянием 3,80 Å. Главной отличительной особенностью упаковки соединения 5 от упаковок соединений 1, 3 и 4 является то, что стопки между собой связаны сокращенными (по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов) контактами типа F...N и N...N: F2...N4 2,48(4) Å и N1...N6 2,51(3) Å.

Стопочный мотив в кристалле соединения **6** образован за счет π -стекинг-взаимодействий полифторарен...полифторарен и арен...полифторарен. За счет взаимодействия арен...полифторарен молекулы образуют димерные пары по типу "голова—хвост" с межплоскостным расстоянием 3,47 Å и с межцентроидным 3,78 Å. В свою очередь эти димерные пары связаны друг с другом π -стекинг-взаимодействием полифторарен...полифторарен в бесконечные стопки лестничного типа с межплоскостным расстоянием 3,38 Å и межцентроидным 3,56 Å.

Замена атома F в положении **6** в соединении **3** на трифторметильную группу (соединение **7**) резко меняет архитектуру упаковки — стопочной укладки молекул не наблюдается. Скорее всего, структурообразующими межмолекулярными взаимодействиями в кристалле соединения **7** являются многочисленные C—F... π -контакты всех атомов фтора, находящихся в бензольном фрагменте, и только одного атома фтора (F2) в трифторметильной группе. Расстояния C—F...центр кольца варьируются от 2,996(3) до 3,532(4) Å. Также в упаковке молекул соединения **7** наблюдаются сокращенные невалентные контакты F...F от 2,688(4) до 2,856(4) Å, удвоенный ван-дер-ваальсов радиус атома F составляет 2,91 Å [19]. Однако в связи с низкой поляризуемостью атомов F считается (см., например, [20]), что чаще всего сокращенные контакты F...F являются вынужденными.

Несмотря на то что рентгеноструктурные данные позволяют установить упаковку молекул в кристалле и получить точные геометрические параметры для межмолекулярных взаимодействий, наличие сокращенных контактов (по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов) не всегда позволяет однозначно сделать заключение о силе того или иного взаимодействия и его структурообразующей роли.

КВАНТОВО-ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для выяснения структурообразующей роли π -стекинг-взаимодействий разного типа, а также контактов N...H, F...H и слабых C—F... π , F...F в соединениях **2—7** проведены квантово-химические расчеты фрагментов кристаллов методом DFT B3LYP/6-311G(*d,p*), а также осуществлен топологический анализ распределения электронной плотности в рамках теории QTAIM Бейдера [21].

Квантово-химические расчеты проводили для димеров, отвечающих характерным расположениям соседних молекул в кристаллах. При выборе димеров были выделены все пары соседних молекул с π -стекингом; отдельно были рассмотрены димеры для исследования межстопочных контактов, позволяющие оценить взаимодействия типа N...H, F...H и F...F.

Первоначально рассмотрим результаты, полученные для димеров, образующих стопочный и стопочно-лестничный мотивы (рис. 3). На рисунке жирно выделены критические точки (КТ) электронной плотности (3, -1), соответствующие химической связи [22, 23], и их значения в ат. ед. Во фрагменте кристалла соединения **3** с расположенными друг над другом полифторареновыми системами (см. рис. 3, *a*) в межмолекулярном пространстве наблюдаются четыре КТ (3, -1), подтверждающие взаимодействие этих систем. Две из них находятся в пространстве между атомом F одной молекулы и гетероароматической системой другой. Анализ порядков соответствующих связей по Чиословски—Миксону [24] показывает, что максимальный вклад во взаимодействие вносят межмолекулярные связи атома F3 одной молекулы и атома C3 другой (порядок связи 0,011). Другие две КТ (3, -1) располагаются в пространстве между полифторареновыми системами, подтверждая взаимодействие полифторарен...полифторарен. При этом максимальный вклад во взаимодействие вносят атомы C8A одной молекулы и C7 второй (порядок связи 0,013). Во фрагменте кристалла с расположенными друг над другом гетероароматическими кольцами (см. рис. 3, *b*) также наблюдаются КТ (3, -1), максимальный вклад в соответствующие межмолекулярные связи вносят взаимодействия пар атомов углерода C8A...C3 и C2...C4A (порядки связей 0,015 и 0,014 соответственно).

Анализ электронного строения стопочного фрагмента кристалла соединения **4** (см. рис. 3, *в*) показал большое сходство со стопочным фрагментом в соединении **3** — взаимодействие полифторароматических систем.

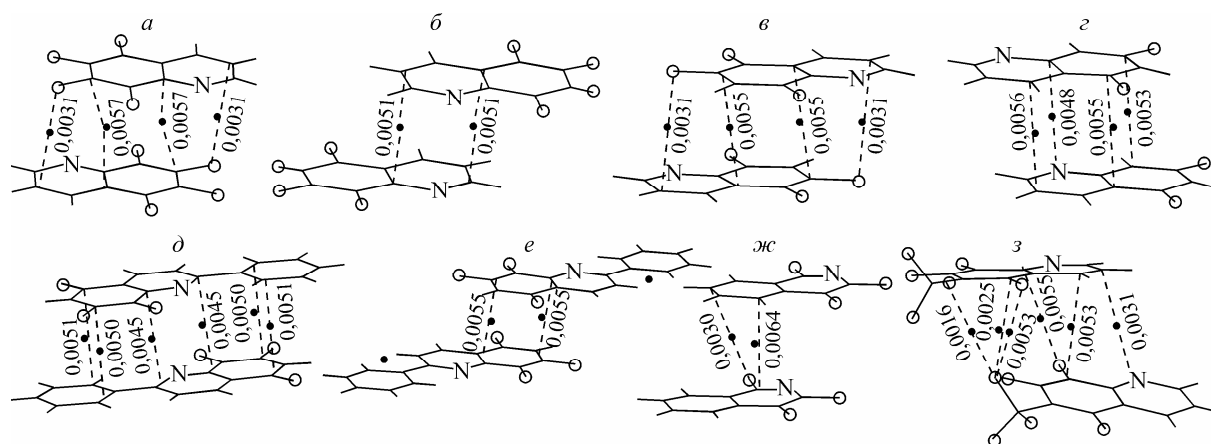


Рис. 3. Критические точки (3, -1) и значения электронной плотности в ат. ед. для димеров, образующих стопочные и стопочно-лестничные мотивы: • — критическая точка электронной плотности (3, -1) с приведенным рядом с ней значением электронной плотности, ○ — атом фтора, а и б — для соединения 3, в — для 4, з — для 5, д и е — для 6, ж — для 2, з — для 7

Для соединения 5 (см. рис. 3, з) характерно смещение молекул внутри стопок на половину цикла. Анализ КТ (3, -1) показал, что за межмолекулярные связи внутри стопок отвечают взаимодействия пар атомов N1...C8A, C3...C4, C4A...C5, C8...C7 (порядки связей варьируются от 0,010 до 0,014). При этом по сравнению с соединениями 3 и 4 отсутствуют взаимодействия C—F...π.

Анализ электронной плотности в кристалле соединения 6 показал, что в пространстве между молекулами димерной пары наблюдаются КТ (3, -1), соответствующие взаимодействиям полифторарен...полифторарен, полифторарен...гетероарен и гетероарен...гетероарен. При этом максимальный вклад во взаимодействия вносят межмолекулярные связи пар атомов углерода C2...C8A, C5...C12, C7...C16, C8A...C2, C12...C5, C16...C7 (см. рис. 3, д) и C8A...C7, C7...C8A (см. рис. 3, е), порядок связей варьируется от 0,010 до 0,015.

Рассмотрение КТ (3, -1) для кристаллической упаковки соединений 2 и 7 (см. рис. 3, ж и з) подтверждает C—F...π-взаимодействия. Расчет порядка связей показал, что максимальный вклад для соединения 2 вносит взаимодействие атома F1 одной молекулы с атомом C7 другой (порядок связи 0,009). Максимальный вклад в C—F...π-взаимодействия в структуре 7 вносят многочисленные пары атомов F...C, максимальное значение порядка связей 0,012. Кроме того, обнаружены КТ (3, -1) между атомами фтора F...F (см. рис. 3, з), порядок связей между ними составляет 0,005—0,008. Помимо межмолекулярных связей с участием атомов F, в соединении 7 наблюдаются взаимодействия полифторарен...гетероарен, максимальный вклад в которые вносят пары атомов N1...C3' и C8...C4' (порядок связей 0,012 и 0,015 соответственно).

Поскольку кристаллы соединений 2 и 7 имеют слоистую упаковку, соединения 3—5 слоисто-стопочную (соединение 6 — паркетно-стопочную), то для всех этих соединений можно выделить димерные фрагменты молекул, расположенные в одном слое. На рис. 4 показаны некоторые из таких фрагментов и КТ (3, -1) в них. Видно, что для соединений 3 (см. рис. 4, а—в) и 4 наблюдаются эффективные взаимодействия N...N (см. рис. 4, а) между молекулами одного слоя. Кроме того, между ближайшими молекулами одного слоя наблюдаются взаимодействия N...F (см. рис. 4, б) и F...F (в). При этом в упаковке соединений 3 и 4 в кристалле есть серьезное отличие. Для соединения 3 характерно расположение молекул в слоях параллельно друг другу. Для соединения 4 наблюдается, с одной стороны, смещение слоев, с другой — соседние стопки молекул располагаются относительно друг друга под углом, отличным от 0°. Возможно, замена атома F3 в соединении 3 на атом N приводит к образованию дополнительных контактов F...N, которые приводят к сближению молекул разных стопок в кристалле соединения 4. При этом максимальное сближение молекул разных стопок достигается при нарушении параллельного расположения молекул соседних стопок (см. рис. 4, з).

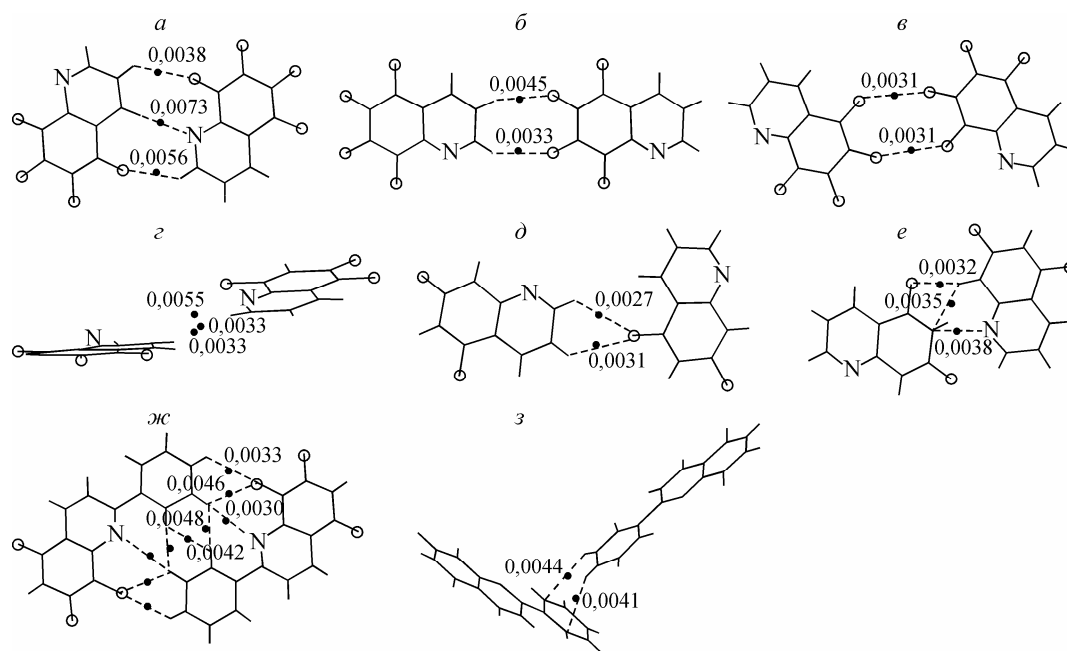


Рис. 4. Критические точки (3, -1) и значения электронной плотности в ат. ед. для димеров, отвечающих межмолекулярным взаимодействиям в межстопочном пространстве, а, б и в — для соединения **3**, г — для **4**, д и е — для **5**, ж и з — для **6**

Отличительной особенностью межстопочных взаимодействий в кристалле соединения **5** по сравнению с соединениями **3** и **4** является образование бифуркатных связей F...N и H...C(F). Так, на рис. 4, д видно, что атом F одной молекулы образует межмолекулярную связь одновременно с двумя атомами H другой (порядок связей 0,009 и 0,011). На рис. 4, е показано, что атом H одновременно образует межмолекулярную связь с атомом C и атомом F (порядок связи 0,006 и 0,010). Кроме того, для соединения **5** наблюдается отличное от соединений **3** и **4** межмолекулярное взаимодействие N...C (порядок связи 0,018).

Серьезной отличительной чертой архитектуры кристалла соединения **6** по сравнению с соединениями **3**—**5** является не слоистая упаковка, а паркетно-стопочная с практически перпендикулярным расположением молекул соседних стопок по отношению друг к другу. Дело в том, что замена атома H2 в соединении **4** на фенильную группу, приводящая к соединению **6**, исключает многие эффективные взаимодействия между соседними молекулами разных стопок, наблюдаемые для соединения **4**. Так, отсутствуют взаимодействия атомов H гетероцикла одной молекулы с атомами F и N другой. Более выгодным становится взаимодействие атомов H фенильного кольца одной молекулы с атомами N и F другой (см. рис. 4, ж). При этом наблюдаются бифуркатные межмолекулярные связи F...N и H...N, а также связи F...H, H...H и N...H, в которых атом H одной молекулы координирован одновременно с тремя атомами другой (см. рис. 4, ж). Наличие в соединении **6** большого числа атомов H могло бы привести к образованию многих малоэффективных контактов H...H при расположении молекул соседних стопок в одном слое. Реализуется, однако, практически перпендикулярная ориентация молекул соседних стопок по отношению друг к другу, приводящая к возникновению структурных мотивов, пример которых представлен на рис. 4, з. В данных мотивах наблюдаются взаимодействия C—F...π и C—H...π. Максимальный вклад вносят пары атомов H14...C12', H15...C16', F2...C12' и H...C15' и т.д.

ВЫВОДЫ

Основными супрамолекулярными мотивами кристаллической упаковки исследованных частично фторированных хинолинов **3**—**6** являются мотивы, образованные за счет разных ви-

дов π ... π -взаимодействий: полифторарен...полифторарен, полифторарен...гетероарен, гетероарен...гетероарен. Стопочный мотив за счет π -стекинга в архитектуре кристаллов может быть как конечным (соединение **3**), так и бесконечным (соединения **4—6**). Соединения **2** [18] и **7** стопочной укладке молекул в кристалле предпочитают упаковку, где одним из структурообразующих межмолекулярных взаимодействий является С—F... π -взаимодействие. Кристаллические упаковки соединений **2**, **3** и **7** являются еще одним подтверждением того, что межмолекулярное взаимодействие С—F... π играет важную роль в формировании кристаллической структуры.

Анализ КТ (3, -1) электронной плотности в молекулах соединений **2—7** показал наличие двух характерных зон их локализации. Во-первых, это зоны, расположенные между ароматическими кольцами и соответствующие взаимодействиям π -стекинг и С—F... π . Во-вторых, это КТ (3, -1) в межстопочном пространстве: во всех соединениях обнаружены КТ, отвечающие взаимодействиям молекул из соседних стопок. Наличие КТ (3, -1) в пространстве между ядрами атомов F свидетельствует об их взаимодействии в кристалле. В то же время по данным РСА мы не обнаружили сокращенных (по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов) контактов в межстопочном пространстве для соединений **3**, **4** и **6**.

С использованием подхода Чиословски—Миксона рассчитаны порядки межмолекулярных связей в найденных КТ (3, -1). Определены пары атомов, контакты между которыми вносят максимальный вклад в эти связи. Показано, что возникновение контактов полифторарен...полифторарен, полифторарен...гетероарен и гетероарен...гетероарен сопровождается межмолекулярным связыванием атомов С ароматических колец. Порядок этих связей, как правило, равен 0,013—0,015. Порядки связей, соответствующие С—F... π -взаимодействиям, составляют 0,010—0,012, т.е. эти связи очень слабы, но многочисленны. Для связей F...H, F...F и H...N между молекулами разных стопок порядок связей варьируется в широком интервале 0,009—0,034.

Таким образом, показано, что обсуждаемые межмолекулярные взаимодействия, традиционно считающиеся невалентными, в некоторой степени связаны с формированием в межмолекулярном пространстве очень слабых ковалентных химических связей за счет перекрывания "хвостов" молекулярных волновых функций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения **3—5**, **7** для исследования получены по методике [25]. Образцы для РСА приготовлены перекристаллизацией соединений **3**, **5** и **7** из гексана, соединения **4** из смеси бензол:гексан (1:1).

Рентгеноструктурный эксперимент 3—7. Параметры рентгеноструктурных экспериментов для соединений **3—7** приведены в таблице. Структуры расшифровывали прямым методом по программе SHELXS-97 [26]. Уточнение параметров структур проводили методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении по программе SHELXL-97 [26]. Координаты атомов Н в соединениях **4**, **5** получены из разностного синтеза и их параметры уточнялись изотропно, в соединениях **3**, **6** и **7** была использована модель "наездника" (параметры атомов Н рассчитывали в каждом цикле уточнения по координатам соответствующих атомов углерода). Кристаллохимическая информация депонирована в Кембриджский банк структурных данных под номерами CCDC 663068, 663069, 663070, 663071, 663072 для структур **3—7** соответственно.

В независимой части элементарной ячейки кристалла соединения **3** находятся две молекулы, кристалла соединения **7** — три молекулы. На рис. 1 показано пространственное строение одной из независимых молекул этих соединений. Геометрия всех молекул соответствует среднестатистическим величинам [27]. Молекулы — плоские, среднеквадратичное отклонение от плоскости, проведенной через все неводородные атомы (за исключением атомов трифторметильной группы в соединении **7**), варьируется от 0,003 до 0,012 Å.

Анализ межмолекулярных взаимодействий в кристалле был сделан с использованием программы PLATON [28].

Кристаллографические данные соединений и параметры экспериментов

Параметр	3	4	5	6	7
Эмпирическая формула	C ₉ H ₃ F ₄ N	C ₉ H ₄ F ₃ N	C ₉ H ₅ F ₂ N	C ₁₅ H ₈ F ₃ N	C ₁₀ H ₃ F ₆ N
T эксперимента, °C	23	-50	-50	23	-50
Мол. вес, ат. ед.	201,12	183,13	165,14	259,22	251,13
Тип ячейки	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Простр. группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>Pc</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Прибор	Bruker P4	Bruker P4	Bruker P4	Bruker P4	Bruker P4
Излучение	MoK _α	MoK _α	MoK _α	MoK _α	MoK _α
Область θ, град.	2,68—26,00	2,82—28,00	2,45—27,99	2,44—26,00	2,07—25,05
Параметры ячейки					
<i>a</i> , Å	13,007(1)	6,9406(9)	3,7989(8)	8,506(1)	14,107(4)
<i>b</i> , Å	9,381(1)	9,255(1)	8,324(2)	8,3175(7)	12,809(4)
<i>c</i> , Å	12,775(1)	11,898(2)	11,343(3)	16,484(1)	16,167(5)
β, град.	97,289(6)	103,03(1)	92,27(2)	100,611(9)	108,90(1)
Объем ячейки, Å ³	1546,2(2)	744,6(2)	358,4(1)	1146,3(2)	2763,9(14)
Z, ρ(расч.), г/см ³	8, 1,728	4, 1,634	2, 1,530	4, 1,502	12, 1,811
μ, мм ⁻¹	0,171	0,150	0,128	0,123	0,193
Размер кристалла, мм	0,40×0,20×0,08	0,11×0,14×0,96	0,60×0,20×0,04	0,70×0,40×0,14	0,21×0,70×0,58
Отражений измер./независ.	3163/3025	1924/1795	981/981	2279/2262	4957/4767
Учет поглощения	Эмпирически	Эмпирически	Эмпирически	Эмпирически	—
Трансмиссия	0,45—0,82	0,58—0,98	0,58—0,87	0,91—0,98	—
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	1516	980	797	1449	2716
Уточняемых параметров	254	134	129	173	460
<i>R</i> 1 для [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)]	0,0576	0,0530	0,0374	0,0448	0,0590
<i>wR</i> 2 для всех отражений	0,1525	0,1965	0,1045	0,1283	0,1855
GOOF	1,007	1,065	1,017	1,007	1,039

Квантово-химические расчеты DFT B3LYP в базисном наборе 6-311G(*d,p*) проведены с использованием программы GAMESS [29]. Топологический анализ электронной плотности (распределение электронной плотности $\rho(r)$ и лапласиана $\nabla^2\rho(r)$ [21]) проведен в рамках программного пакета AIMPACK [30].

Авторы благодарят Е.В. Пантелееву за любезно предоставленное соединение **6**, синтезированное по методике [31].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 06-03-32229 и № 07-03-96041-р_урал_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hunter C.A., Lawson K.R., Perkins J., Urch C.J. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 2001. – P. 651 – 669.
2. Adams H., Hunter C.A., Lawson K.R. et al. // Chem. Eur. J. – 2001. – 7. – P. 4863 – 4877.
3. Williams J.H. // Acc. Chem. Res. – 1993. – 26. – P. 593 – 598.
4. Dahl T. // Acta Chem. Scand. – 1994. – 48. – P. 95 – 106.
5. Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Lork E. et al. // J. Fluor. Chem. – 2002. – 116. – P. 149 – 156.
6. Roesky H.W., Andruh M. // Coord. Chem. Rev. – 2003. – P. 91 – 119.
7. Dai C., Nguen P., Marder T.B. et al. // Chem. Commun. – 1999. – P. 2493 – 2496.

8. *Weck M., Dunn A.R., Matsumoto K. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1999. – **38**. – P. 2741 – 2745.
9. *Feast W.J., Loevenich P.W., Puschmann H., Tallani C.* // *Chem. Commun.* – 2001. – P. 505 – 506.
10. *Tsuzuki S., Honda K., Uchimaru T. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2002. – **124**. – P. 104 – 112.
11. *Lorenzo S., Lewis G.R., Dance I.* // *New J. Chem.* – 2000. – **24**. – P. 295 – 304.
12. *Lork E., Mews R., Shakirov M.M. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2001. – P. 2123 – 2134.
13. *Adams N., Cowley A.R., Dubberley S.R. et al.* // *Chem. Commun.* – 2001. – P. 2738 – 2739.
14. *Vangala V.R., Nangia A., Lynch V.M.* // *Ibid.* – 2002. – P. 1304 – 1305.
15. *Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Lork E. et al.* // *J. Fluor. Chem.* – 2006. – **127**. – P. 746 – 754.
16. *Makarov A.Yu., Lork E., Mews R., Zibarev A.V.* // *Ibid.* – 2006. – **127**. – P. 437 – 442.
17. *Batsanov A.S., Mkhaliid I.A.I., Marder T.B.* // *Acta Crystallogr. E.* – 2007. – **63**. – P. o1196 – o1198.
18. *Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Maksimov A.M. et al.* // *J. Fluorine Chem.* – 2005. – **126**. – P. 1281 – 1287.
19. *Rowland R.S., Taylor R.* // *J. Phys. Chem.* – 1996. – **100**, N 18. – P. 7384 – 7391.
20. *Reichenbacher K., Suss H.I., Hulliger J.* // *Chem. Soc. Rev.* – 2005. – **34**. – P. 22 – 30.
21. *Bader R.F.W.* *Atoms in Molecules: A Quantum Theory.* – Oxford: Clarendon Press, 1990.
22. *Бейдер Р.* *Атомы в молекулах: квантовая теория.* Пер. с англ. – М.: Мир, 2001.
23. *Bader R.F.W.* // *Monat. Chem.* – 2005. – **136**. – S. 819 – 854.
24. *Cioslowski J., Mixon S.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1991. – **113**. – P. 4142 – 4145.
25. *Laev S.S., Gurskaya L.Y., Selivanova G.A. et al.* // *Eur. J. Org. Chem.* – 2007. – P. 306 – 316.
26. *Sheldrick G.M.* *SHELX-97 release 97-2.* – Germany, University of Göttingen, 1998.
27. *Allen F.H., Kenard O., Watson D.G. et al.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans II.* – 1987. – N 12. – S1 – S18.
28. *Spek A.L.* // *J. Appl. Crystallogr.* – 2003. – **36**. – P. 7 – 13.
29. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* // *J. Comput. Chem.* – 1993. – **14**. – P. 1347 – 1363.
30. *Biegler Konig F.W., Bader R.F.W., Tang T.* // *Ibid.* – 1982. – **13**, N 2. – P. 317 – 328.
31. *Panteleeva E.V., Shteingarts V.D., Grobe J. et al.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2003. – **629**. – S. 71 – 82.