

УДК 548.737

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ АРХИТЕКТУРА КРИСТАЛЛОВ АЗАХАЛЬКОГЕНЕНОВ
С АРОМАТИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ**© 2009 **И.Ю. Багрянская****Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН**Статья поступила 20 января 2009 г.*

Впервые проанализированы и систематизированы межмолекулярные взаимодействия в кристаллах разнообразных азахалькогененов с ароматическими заместителями, в том числе полифторированными. Проведен топологический анализ кристаллических упаковок, идентифицированы основные супрамолекулярные мотивы.

Ключевые слова: азахалькогенены, полигетероатомные соединения, межмолекулярные взаимодействия, кристаллические упаковки, супрамолекулярные мотивы.

ВВЕДЕНИЕ

Азахалькогенены — вещества, содержащие фрагменты из чередующихся атомов азота и халькогена (S, Se, Te), связанные кратной связью. Их отличает чрезвычайное богатство структурных типов [1, 2], а высокая и разнообразная реакционная способность еще не вполне изучена. В нашем предыдущем обзоре [3] по азахалькогененам с ароматическими заместителями была рассмотрена молекулярная структура (преимущественно по данным РСА, ЯМР и квантово-химических расчетов) первых представителей этого класса соединений. Однако в последние годы химия азахалькогененов получила еще большее внимание вследствие своего фундаментального и практического значения [1]. Причем, если раньше основное внимание уделялось молекулярному строению этих соединений, то сейчас на первый план выходят кристаллохимические аспекты в целом из-за востребованности азахалькогененов в материаловедении, в частности в связи с перспективами создания на их основе молекулярных проводников и/или молекулярных магнетиков [4—17].

В настоящем обзоре впервые проведен систематический анализ кристаллических упаковок для 97 азахалькогененов с ароматическими заместителями. Его необходимость вызвана тем фактом, что до сих пор надежное предсказание кристаллических упаковок продолжает оставаться нетривиальной задачей [18]. Наряду с разработкой теоретических подходов к ее решению целесообразен эмпирический анализ кристаллохимических данных, направленный на установление структурных закономерностей, особенно на идентификацию наиболее типичных супрамолекулярных мотивов (например, π -стопки, различного вида цепи и лестницы, слои и паркеты), возникающих в кристаллах за счет межмолекулярных взаимодействий и сохраняющихся при переходе от одного соединения к другому в рамках определенных групп веществ, выделенных по тому или иному химическому признаку (например, наличию π -системы, гетероатомов, т.д.).

Среди синтезированных и структурно охарактеризованных методом РСА азахалькогененов самый обширный класс составляют соединения с чередованием атомов S и N. С ароматическими заместителями они формируют два топологически неэквивалентных подмножества: ненасыщенные цепи и ненасыщенные циклы (см. схему 1).

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

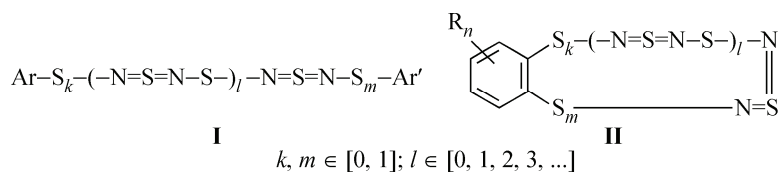


Схема 1

Их специфика — π -избыточность, так как число π -электронов превышает число атомных центров молекулы в результате наличия двух π -электронов на каждом атоме серы. Соединения первого подмножества, особенно протяженные цепи **I** (см. схему 1), являются аналогами полимерного нитрида серы $(\text{SN})_x$ — молекулярного металла и низкотемпературного сверхпроводника [13—15]. При плоских молекулярных конформациях в твердом теле они могут стать молекулярными проводниками для молекулярных электронных устройств [19—22]. Соединения второго подмножества, циклические соединения **II** (см. схему 1), образуют последовательный уникальный ряд чередующихся ароматических $(4n+2)$ и антиароматических $(4n)$ полигетероатомных π -систем.

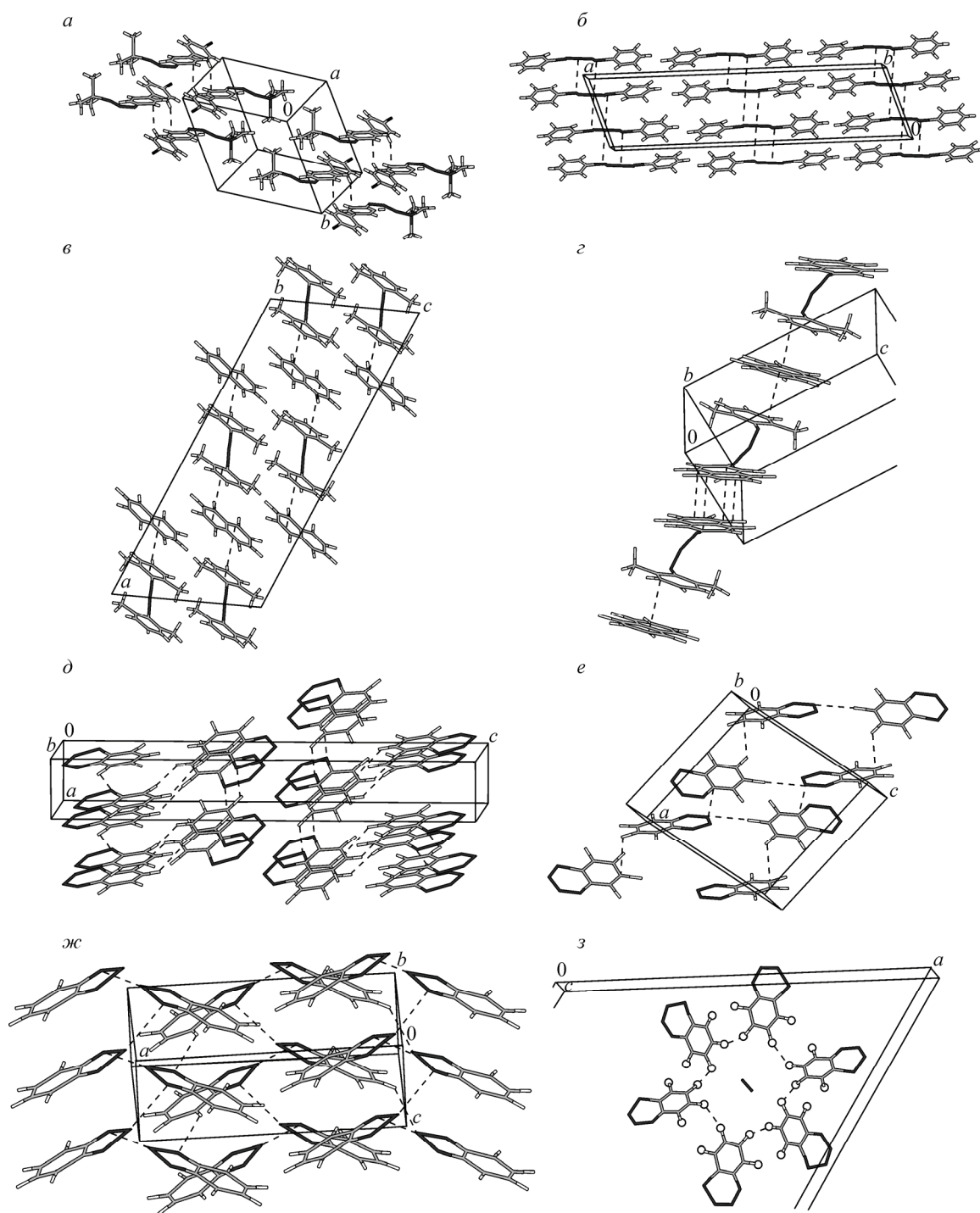
Особое внимание как в первом, так и во втором случае уделяется полифторированным производным. Замена атомов Н на атомы F ведет к образованию новых супрамолекулярных синтонов и мотивов. Если при замене атомов водорода на фтор как правило получаются изоструктурные (подобные) молекулы, то на кристаллическую упаковку замещение фтором часто влияет кардинальным образом [23].

ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Наиболее распространенными являются супрамолекулярные мотивы, образованные за счет водородных связей. Однако в кристаллах соединений, имеющих ароматические фрагменты, более эффективными оказываются невалентные ван-дер-ваальсовы взаимодействия между ароматическими кольцами, прежде всего $\pi \dots \pi$ (π -стекинг) взаимодействия типа арен-полифторарен, на основе которых уже получены, например, жидкие кристаллы и j -агрегаты для нелинейной оптики. Другие межмолекулярные взаимодействия относятся к более слабым взаимодействиям, но их огромная роль в формировании кристаллической структуры также не подлежит сомнению [24]. Поскольку в условиях реального кристалла слабые межмолекулярные взаимодействия зачастую конкурируют между собой либо же, наоборот, действуют совместно, то при описании кристаллической структуры (супрамолекулярной архитектуры) часто возникают трудности с выделением супрамолекулярных мотивов — димерных пар (0D), цепочек (1D), сеток (2D). Основным критерием для выявления межмолекулярных взаимодействий, заложенным в активно используемых в настоящее время программах PLATON и MERCURY [25], является ван-дер-ваальсов (в-д-в) радиус взаимодействующих атомов. При анализе сокращенных (по сравнению с суммой в-д-в радиусов) невалентных контактов использовались значения для в-д-в радиусов, предложенные Роландом и Тейлором [26].

В данном обзоре описан поиск сокращенных невалентных контактов в азахалькогененах с ароматическими заместителями по Кембриджской базе структурных данных (КБСД) [27] с использованием программы PLATON и MERCURY. На этой основе выполнен топологический анализ кристаллических упаковок, выделены супрамолекулярные мотивы, возникающие в кристаллах азахалькогененов за счет межмолекулярных взаимодействий.

Наиболее удобным способом описания супрамолекулярной архитектуры упаковок нам представилась методика, предложенная в работах М. Заворотко и Б. Моултона [28], где конечные супрамолекулярные мотивы характеризуются как 0D супрамолекулярная архитектура (например, димеры); одномерные бесконечные мотивы — 1D (например, π -стопки и различные цепи); двумерные сетки и паркетные слои — 2D; трехмерные сетки и паркеты — 3D-супрамолекулярная архитектура (например, π -стопки, связанные между собой другими межмолеку-



Кристаллические упаковки некоторых азахалькогенов с ароматическими заместителями: *a* — 0D димеры за счет C—H... π -взаимодействия (**15**), *б* — 1D цепи за счет взаимодействий S...N и C—H... π (**39**), *в* — 1D стопки за счет π -стекинг-взаимодействия между пинцетоподобной молекулой и ОФН (**27**), *г* — 1D стопки за счет π -стекинг-взаимодействий типа арен...полифторарен и полифторарен...полифторарен (**25**), *д* — 2D сетки, в том числе за счет C—F... π (**77**), *е* — 3D каркас, в том числе за счет C—F... π (**67**), *ж* — 3D каркас, демонстрирующий паркетно-стопочную укладку молекул (**86**), *з* — "фторные нанотрубки", пример F-агрегации (**83**)

лярными взаимодействиями). На рисунке приведены примеры различных супрамолекулярных мотивов: *a* — 0D-димеры, *b* — 1D-цепи, *в* и *г* — 1D-стопки, *д* — 2D-сетки, *е* и *ж* — 3D-каркасы, *з* — "фторные нанотрубки" (см. вывод 9).

Молекулы подмножества II (см. схему 1) — полициклические ароматические соединения, имеющие π -делокализованную электронную плотность. Эти молекулы, как правило, плоские или близки к таковым. Между такими молекулами есть две обычно наблюдаемые в кристалле геометрические ориентации (см. схему 2, *a* и *b*).

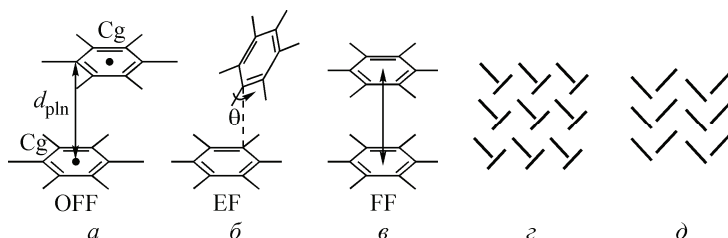


Схема 2

Известные в мировой литературе как "offset-face-to-face" (OFF) и "edge-to-face" (EF) конфигурации [29], в русскоязычной литературе эти конфигурации обычно определяются как "грань-к-границы" со сдвигом и "ребро-к-границы" соответственно. В OFF-геометрии плоскости молекул практически параллельны, но смещены так, чтобы их противоположно заряженные области располагались наиболее благоприятным образом. Классическим примером такого расположения молекул в кристаллах являются π -стопки за счет π -стекинга. В EF-конфигурации (иногда называют Т-форма) относительно положительная водородная окантовка молекулы направлена к отрицательной π -электронной плотности соседней молекулы. Такое расположение молекул дает начало так называемому паркетному способу укладки молекул в кристалле (см. схему 2, *г* и *д*). Строго говоря, паркетной можно назвать и укладку молекул, когда угол $\theta = 0, 180^\circ$ (см. схему 2, *б*), но в литературе термин "паркет" закрепился за укладкой молекул при $\theta \neq 0, 180^\circ$. Таким образом, в табл. 1 и 2 при описании супрамолекулярной архитектуры термин "паркетная упаковка" будет отнесен к укладке молекул (димеров, цепей, стопок) под углом друг к другу $\theta \neq 0, 180^\circ$ (см. рисунок, *д*, *е* и *ж*), а термин "слоистая упаковка", когда плоскости всех молекул в кристалле практически параллельны друг другу (см. схему 2, *a*, *в* и рисунок, *б* и *з*). Термин "паркетно-стопочный" ("елочный") будет отнесен к укладке молекул, показанной на схеме 2, *д*. На схеме 2, *в* показан третий геометрический тип укладки ароматических молекул — FF-конфигурация ("face-to-face", или "грань-к-границы"), в котором параллельно расположенные молекулы не смещены относительно друг друга. Для пары идентичных молекул эта конфигурация по электростатическим причинам невыгодна и не наблюдается. Однако если две ароматические молекулы, участвующие в π -стекинг-взаимодействии, различны или содержат гетероатомы и/или заместители, то FF-геометрия может стать минимумом энергии.

В табл. 1 представлены результаты топологического анализа кристаллических упаковок ациклических соединений, в табл. 2 — циклических. Для $\pi \dots \pi$ -взаимодействий приведены межцентроидные расстояния (Cg...Cg), а также межплоскостные — d_{pln} (см. схему, 2, *a*). Для невалентных контактов атомов с π -системами соседних молекул (X... π) даны расстояния от атома до центроида (Cg).

АЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

В КБСД были найдены ациклические азахалькогенены с ароматическими заместителями, содержащие азатиеновые цепи следующего вида: —N=S=N— **1—27**; —S—N=S=N— **30—33, 35—38**; —S—N=S=N—S— **39—41, 43, 44**; —N=S=N—S—N=S=N— **46—48**; —S—N=S=N—

S—N=S=N— **49** и —S—N=S=N—S—N=S=N—S— **50**, а также некоторые Se-аналоги: —Se—N=S=N—Se— **42, 45**; —N=S=N—Se— **32, 34**; —N=Se=N— **28, 29** (см. табл. 1). В отличие от мономерных соединений —N=S=N— и —N=Se=N— их теллурный аналог —N=Te=N— димеризуется в твердом теле [30, 31]. Отметим, что для азатиенового фрагмента —N=S=N— возможны три геометрических изомера: Z,Z, Z,E и E,E (см. схему 3). В обзоре [3] отмечалось, что в твердом теле для азатиенов были найдены только изомеры Z,Z, Z,E. К настоящему времени был синтезирован и изучен методом PCA азаселенен **28** (см. табл. 1), который имеет в кристалле E,E-конфигурацию.

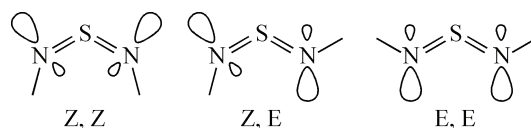


Схема 3

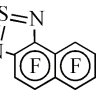
В первом столбце табл. 1 и 2 приводятся номера соединений или комплексов. В ряде случаев были проанализированы кристаллические упаковки сокристаллов азахалькогенов с октафторнафталином (ОФН) **25—27, 33, 34** и с гексафторнафтодиазолом **24**. Во втором столбце таблиц дается структурная формула соединения, в табл. 1 дополнительно указывается и их молекулярная конфигурация: плоская (исключая конечные группы типа Me₃) или неплоская, а также тип молекулярной конфигурации азахалькогеновой цепи. В третьем столбце приводится супрамолекулярная архитектура кристаллической упаковки и наблюдаемый супрамолекулярный мотив, выделенный на основе сокращенных невалентных контактов. В четвертом — типы сокращенных в-д-в контактов и их значения. При наличии нескольких сокращенных контактов для данного типа межмолекулярного взаимодействия приводятся значения min и max. В пятом столбце — рефкод соединения и литературная ссылка.

Т а б л и ц а 1

Супрамолекулярная архитектура кристаллов ациклических азахалькогенов^a

№	Соединение, конфигурация	Супрамолекулярная архитектура	Сокращенные в-д-в контакты, Å ^b	Рефкод в КБСД, № ссылки
1	2	3	4	5
1	(<i>p</i> -TolN=) ₂ S Z,E неплоская	— ^b	—	TOLFMS [32]
2	(4-PhPhN=) ₂ S Z,E неплоская	Паркет 3D-каркас	H...π (3,01—3,27); S...π (3,55)	BAZLOD [33]
3	(TosN=) ₂ S Z,E	—	—	PTOSSM [34]
4	TosN=S=Ph _F Z,E неплоская	Паркетная 3D-каркас	O...π (3,60); F...π (3,63); O...H (2,64);	BIKDII [35]
5	(Ph _F -N=) ₂ S Z,Z	Паркетно-стопочная 0D (димеры)	π _F ...π _F (3,78; <i>d</i> _{pln} 3,43)	POSHAG [36]
6	(2,6-F ₂ Ph-N=) ₂ S Z,Z	Стопочная 1D (стопки)	π _F ...π _F (3,70; <i>d</i> _{pln} 3,49)	LORSIU [37]
7	(2,6-Me ₂ Ph-N=) ₂ S Z,Z	Слоистая 1D (цепи)	C—H...π (3,29—3,36)	HEPZOR [38]
8	2,6-Me ₂ Ph-N=S=N-Ph _F Z,Z	Стопочная 1D (стопки)	π...π (3,64; <i>d</i> _{pln} 3,49)	POSGOT [36]

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5
9	(2,4,6-Br ₃ Ph-N=) ₂ S Z,E неплоская	Слоистая 1D (цепи)	$\pi \dots \pi$ (3,58—3,65; d_{pln} 3,45—3,46)	HEPZIL [38]
10	(2,6-Cl ₂ Ph-N=) ₂ S Z,Z	Паркетная 1D (цепи из димеров)	$\pi \dots \pi$ (3,64; d_{pln} 3,51)	LORSOA [37]
11	(2,4,6-tBu ₃ Ph-N=) ₂ S Z,E неплоская	Слоистая 1D (цепи)	H... π (2,89, 3,14)	BEQHEK [39]
12	(2-NO ₂ Ph-N=) ₂ S Z,Z	Слоисто-стопочная 3D-каркас	$\pi \dots \pi$ (3,72; d_{pln} 3,45), S...O (3,21); O...H (2,58)	BEQHAG [39]
13	Ph-N=S=N-Ph _F Z,E плоская	Паркетная 0D (димеры)	C—F... π (3,53)	POSGUZ [36]
14	2,6-Me ₂ Ph-N=S=N-PhBr3-2,4,6 Z,Z	Паркетная 3D-каркас	$\pi \dots \pi$ (3,66—3,72; d_{pln} 3,55—3,59); C—H... π (2,90); Br...Br (3,43—3,47)	HEPZUX [38]
15	4-IPh-PhN=S=NSiMe ₃ Z,E неплоская	Слоистая 0D (димеры)	C—H... π (3,38)	MOVBEЕ [40]
16	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)	NEMHАО [41]
17	2,6-Me ₂ Ph-N=S=N-Pr _F Z,Z	Стопочная 1D (стопки)	$\pi_{\text{F}} \dots \pi$ (3,63—3,69; d_{pln} 3,32—3,52)	NEMHES [41]
18	(4-FPh-N=) ₂ S Z,E плоская	Слоисто-стопочная 3D-каркас	$\pi_{\text{F}} \dots \pi$ (3,69; d_{pln} 3,37); F... π (3,59); H... π (2,87)	NEMHUI [41]
19	(Ph ₂ -AsN=) ₂ S	Паркетная 3D-каркас	C—H... π (2,92)	COSJID [42]
20	(NfN=) ₂ S Z,E плоская	Паркетная 2D (слои)	C—H... π (3,17—3,38); S... π (3,74); N... π (3,48)	SOLPOY [43]
21	(2-OMePh-N=) ₂ S Z,Z	Паркетная 3D-каркас	C—H... π (2,86—3,11)	SOLPEO [43]
22	Ph ₃ SiN=S=NSiMe ₃ Z,E неплоская	Паркетная 2D (сетки)	C—H... π (2,99—3,23)	HOVYIA [44]
23	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 [45]
24	(Ph-N=) ₂ S:  Z,E неплоская	Стопочная 1D (стопки)	$\pi \dots \pi$ (3,54—3,73; d_{pln} 3,33—3,40)	NEMHIW [41]
25	ОФН-N=S=N-PhMe-2,6 : ОФН Z,Z	Стопочная 1D (стопки)	$\pi \dots \pi_{\text{F}}$ (3,76; d_{pln} 3,32—3,53); $\pi_{\text{F}} \dots \pi_{\text{F}}$ (3,50; d_{pln} 3,27); S...F (3,18)	NEMHOC [41]
26	PhN=S=N-SiMe ₃ : ОФН Z,E плоская	Стопочная 1D (стопки)	$\pi \dots \pi_{\text{F}}$ (3,61—3,63; d_{pln} 3,38—3,43)	MOZTIE [46]
27	(2,6-Me ₂ Ph-N=) ₂ S : ОФН Z,Z	Стопочная 1D (стопки)	$\pi \dots \pi_{\text{F}}$ (3,75, d_{pln} 3,34—3,56)	MOZSUP [46]
28	(2,4,6-tBu ₃ Ph-N=) ₂ Se E,E	—	—	JALKAJ [47]
29	(Адамантан-N=) ₂ Se Z,E неплоская	Слоистая 2D (сетки)	Se...Se (3,59)	MOTGAD [48]
30	Me ₃ Si-N=S=N-S-PhNO ₂ -4 Z,E плоская	Слоистая 1D (цепи)	C—H...O (2,53)	KEBKEN [49]

О к о н ч а н и е т а б л . 1

1	2	3	4	5
31	Me ₃ Si-N=S=N-S-Ph Z,E неплоская	Паркетная 1D (цепи)	C—H... TC (2,80—2,96)	GEDTUF [50]
32	Me ₃ Si-N=S=N-Se-Ph Z,E неплоская	Паркетная 1D (цепи)	C—H... TC (2,82—2,99)	GEDVAN [50]
33	Me ₃ Si-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 [50]
34	Me ₃ Si-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 [50]
35	Me ₃ Si-N=S=N-S-PhNO ₂ -2 Z,E плоская	Слоистая 0D (димеры)	N—O... H (2,54)	WADLIW [51]
36	Ph-N=S=N-S-Ph Z,E неплоская	Паркетная 1D (цепи)	C—H... π (2,74—3,03)	TOSVIG [52]
37	Me ₃ Si-N=S=N-S-Ph _{F₄} -3,4,5,6 Z,E плоская	Слоистая 1D (цепи)	S... π (3,56—3,79)	LUTLUH [53]
38	2,4,6-tBu ₃ Ph-S-N=S=NH Z,E неплоская	Паркетная 1D (цепи)	N... H—N (2,28)	AHEFEY [54]
39	(PhSN=) ₂ S Z,Z	Слоистая 1D (цепи)	S... S (3,57) C—H... π (2,89—2,98)	DPTSIM [55]
40	(4-ClPh-S-N=) ₂ S Z,Z	Слоистая 2D (сетки)	Cl... Cl (3,29)	CPATHP [56]
41	(Ph _F -S-N=) ₂ S Z,Z	3D-каркас	C—F... π (3,33—3,71) F... F (2,72—2,78)	RIDGOB [57]
42	(Ph-Se-N=) ₂ S Z,Z	Слоистая 2D (сетки)	C—H... π (2,93—2,99); Se... Se (3,42); S... Se (3,66)	XASBID [58]
43	(4-CF ₃ Ph _F -S-N=) ₂ S Z,Z	2D (сетки)	C—F... π (3,42—3,57); S... S (3,21—3,49); F... S (3,21)	RIDGUH [57]
44	(2,4,6-tBu ₃ Ph-S-N=) ₂ S Z,Z	1D (цепи)	C—H... π (3,01—3,03)	RIDHAO [57]
45	(Ph _F -Se-N=) ₂ S Z,Z	2D (сетки)	C—F... π (3,42—3,81); S... Se (3,69)	RIDHES [57]
46	(PhN=S=N-) ₂ S Z,E,Z,E плоская	Паркетная 1D (цепи)	S... π (3,62); N... π (3,48)	SISCAY [59]
47	(PhSO ₂ N=S=N-) ₂ S E,Z,Z,E неплоская	Паркетная 3D-каркас	S... O (2,92—3,26); C—H... π (3,08—3,21)	DOMDUE [60]
48	(Ph ₃ As=NSO ₂ N=S=N-) ₂ S E,Z,Z,E неплоская	—	—	BAWJEO [61]
49	Me ₃ Si-N=S=N-S-N=S=N-S-PhNO ₂ -2 Z,E,Z,E плоская	Паркетная 0D (димеры)	C—H... π (2,86)	WADLES [51]
50	(pTol-S-N=S=N) ₂ S Z,Z-S-E,Z неплоская	Слоистая 1D (цепи)	S... S (3,54)	VILMIM [62]

^a Обозначения Me, Ph, Tol, Ph_F — стандартные; Tos обозначает 1-метил-4-сульфонилфенил; 2,6-Me₂Ph обозначает 2,6-диметилфенил, 2,4,6-Br₃Ph — 2,4,6-трибромфенил, ОФН — октафторнафталин и т.д.

^b При наличии нескольких сокращенных контактов приводятся min и max значения.

^c Знак "—" обозначает отсутствие координат в КБСД.


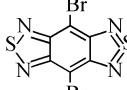
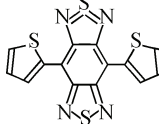
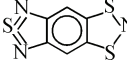
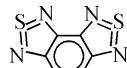

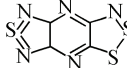
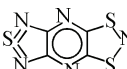
ЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

В КБСД были найдены ароматические производные следующих циклических азатиенов: 2,1,3-бензотиадиазолы с 10 π -электронами, 1,3,2,4-бензодитиадиазины с 12 π -электронами и 1,3,5,2,4-бензотриадиазепины с 14 π -электронами. Высшие родственники с 16, 18, 20 и т.д. π -электронами все еще неизвестны. Однако их существование при нормальных условиях, по-видимому, "не запрещено", как отмечено в обзоре [63]. Для 2,1,3-бензотиадиазолов известны Se- и Te-аналоги **64**, **86—91**, **93—97** (см. табл. 2), супрамолекулярной химии которых в настоящее время уделяется большое внимание [64, 65].

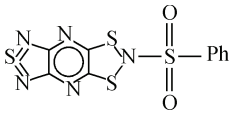
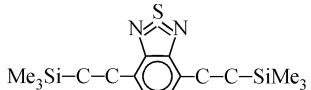
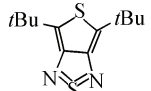
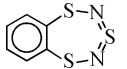
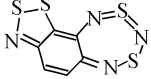
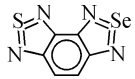
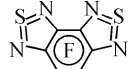
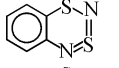
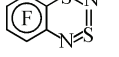
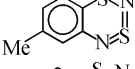
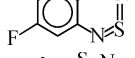
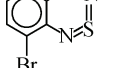
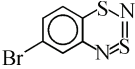
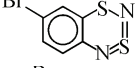
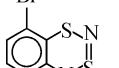
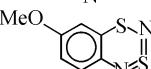
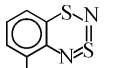
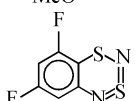
Среди циклических азахалькогененов 1,3,2,4-бензодитиадиазины с 12 π -электронами **66—80** являются самыми интересными, так как они комбинируют формальные признаки антиароматичности с умеренной термической стабильностью. В обзоре [63] рассмотрены методы синтеза, молекулярная и π -электронная структура, спектральные свойства и реакционная способность производных 1,3,2,4-бензодитиадиазина, в том числе и полифторированных. В работе [66] посредством топологического анализа электронной плотности (ЭП) по теории QTAIM и теоретического моделирования кристаллических упаковок в приближении OPiX изучены межмолекулярные взаимодействия и структурная дихотомия в кристалла 1,3,2,4-бензодитиадиазинов, выражающаяся в том, что у одних производных гетероцикл планарен, а у других — изогнут. Показано, что в условиях слабых межмолекулярных взаимодействий в кристалле молекулы 1,3,2,4-бензодитиадиазинов сохраняют изогнутые конформации, характерные для газовой фазы; сильные межмолекулярные взаимодействия приводят к планарным конформациям.

Т а б л и ц а 2

Супрамолекулярная архитектура кристаллов циклических азахалькогененов

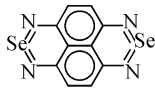

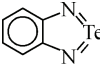
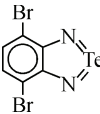
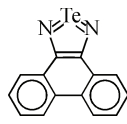
№	Соединение	Супрамолекулярная архитектура	Сокращенные в-д-в контакты, Å	Рефкод в КБСД, № ссылки
1	2	3	4	5
51		Слоистая 2D (сетки)	S...O (3,19—3,27); S...N (2,89)	OXTZOL [67]
52		Паркетная 3D-каркас	Br...N (3,10—3,24); S...N (3,06); N... π (3,66)	POJNUX [68]
53		Паркетно-стопочная 2D (сетки из стопок)	π ... π (3,58, d_{pln} 3,45), H... π (2,99)	ZAGMOJ [69]
54		Паркетно-стопочная 3D-каркас (сетки из стопок)	π ... π (3,75; d_{pln} 3,44); S...S(3,20); S...N (3,11); N...H (2,66)	BEZPOM [70]
55		Слоисто-стопочная 3D-каркас (сетки из стопок)	π ... π (3,58—3,62; d_{pln} 3,41—3,42); S...N (3,13); N...H (2,71)	CISMOG [71]
56		—	—	DEKFUU [72]
57		Паркетно-стопочная 3D-каркас (сетки из стопок)	π ... π (3,62; d_{pln} 3,37); S...S (3,36—3,58); S...N (2,92—3,34)	HEHQUG [73]
58		Слоисто-стопочная 2D (сетки из стопок)	π ... π (3,40—3,65; d_{pln} 3,33); S...S (3,35); S...N (3,02, 3,07)	NEWYET [74]

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5
59		Паркетная 3D-каркас	$\pi \dots \pi$ (3,41—3,64; d_{pln} 3,28—3,53); S...S (3,54); S...N (3,98—3,22); S...O (3,18); O...H (2,53, 2,66)	NEWYIX [74]
60		Паркетная 2D (сетки) S...N	H... π (2,58); N... π (3,59); S...N (3,20); S...H (3,07)	HULHIF [75]
61		—	—	WERGOP [76]
62		Слоистая 1D (стопки)	$\pi \dots \pi$ (3,57; d_{pln} 3,54); S... π (3,86)	CURCAT [77]
63		Паркетно-стопочная 3D-каркас (сетки из стопок)	$\pi \dots \pi$ (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 [78]
64		Слоисто-стопочная 3D-каркас (сетки из стопок)	$\pi \dots \pi$ (3,74—3,77; d_{pln} 3,32—3,51); Se...N (2,93—2,95); N...H (2,61)	CISMUM [71]
65		Паркетная 3D-каркас	F... π (3,01—3,53); S...N (3,15); F...F (2,72)	MAVQAC [79]
66		Паркетно-стопочная 2D (сетки из стопок)	S... π (3,61—3,67); S...S (3,46—3,52)	DOVCAS [80]
67		Паркетная 3D-каркас	F... π (3,39); S...S (3,57); S...F (3,15)	JOZKIS [81]
68		Слоисто-стопочная 1D (стопки)	$\pi \dots \pi$ (3,63—3,73; d_{pln} 3,42—3,54)	KIQVEL [82]
69		Слоистая 2D (сетки)	S...S (3,59); S...N (3,23); F...F (2,92)	KIQVOV [82]
70		Паркетно-стопочная 1D (стопки)	$\pi \dots \pi$ (3,67; d_{pln} 3,45—3,51)	MOTZEA [82]
71		Паркетная 3D-каркас	N...H (2,56), N...Br (3,31); S...S (3,58)	MOTZIE [40]
72		Слоисто-стопочная 2D (сетки из стопок)	$\pi \dots \pi$ (3,74; d_{pln} 3,41); N...H (2,48—2,71)	MOTZOK [40]
73		Паркетная 1D (цепи)	Br... π (3,86)	MOTZUQ [40]
74		Паркетная 1D (цепи) C—H... π	$\pi \dots \pi$ (3,64; d_{pln} 3,45); C—H... π (2,87),	MOVBAА [40]
75		Слоисто-стопочная 3D-каркас (сетки из димеров)	$\pi \dots \pi$ (3,73; d_{pln} 3,44); O...H (2,43)	KIQVIP [82]
76		Слоисто-стопочная 3D-каркас (сетки из стопок)	$\pi_{\text{F}} \dots \pi_{\text{F}}$ (3,62—3,64; d_{pln} 3,41—3,40); N...S (3,23)	LUTLER [53]

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5
77		Паркетная 2D (сетки)	C—F...π (3,54—3,57); S...F (3,04)	LUTLOB [53]
78		Паркетно-стопочная 2D (сетки из стопок)	C—H...π (3,37); H...F (2,59); F...F (2,83)	LUTLIV [53]
79		Слоисто-стопочная 1D (стопки)	π...π (3,64); d_{pln} 3,53—3,56)	KIQVUB [82]
80		Паркетная 0D (димеры)	C—H...π (2,62)	FINLAQ [8S]
81		Паркетно-стопочная 1D (стопки)	C—F...π (3,53)	RIVHAF [84]
82		Слоистая 2D (сетки)	I...N (3,38); S...I (3,72)	NEPJIB [85]
83		Слоисто-стопочная 3D-каркас (сетки из стопок)	F...π (3,38); Se...Se (3,61), F...F (2,85—2,89)	RECDIN [86]
84		Паркетная 3D-каркас	π...π (3,85; d_{pln} 3,26); C—F...π (3,22—3,64); S...N (3,25); F...F (2,78—2,89)	ZECYUB [87]
85		Слоисто-стопочная 3D-каркас (сетки из стопок)	π...π (3,70—3,78; d_{pln} 3,38); N...π (3,56); S...S (3,54); S...N (3,11)	MAVQIK [79]
86		Паркетно-стопочная 3D-каркас (сетки из стопок)	π...π (3,62; d_{pln} 3,58); Se...N (3,15); N...H (2,70)	BESEAZ01 [88]
87		Слоистая 2D (сетки)	Se...N (2,95), C—H...π (2,73)	DPSEAZ [89]
88		Паркетно-стопочная 3D-каркас (сетки из стопок)	π...π (3,6S—3,87; d_{pln} 3,45—3,55); Se...Se (3,77); Se...O (3,10); Se...N (2,88); O...H (2,5S)	ANQ3DZ [90]
89		—	—	BOFYAW [91]
90		Паркетная 2D (сетки)	Se...N (2,98), N...H (2,72), C—H...π (2,85—2,99)	XOQBUA [92]
91		3D-каркас	Se...N (2,96—2,98); C—H...π (2,67—2,81)	SAYKIN [9S]
92		Паркетно-стопочная 2D (сетки из стопок)	π...π (3,65—3,86; d_{pln} 3,42); N...H (2,72)	NPSEL C10 [94]

1	2	3	4	5
93		Паркетно-стопочная 2D (сетки из стопок)	$\pi \dots \pi$ (3,58—3,87; d_{pln} 3,41—3,48); Se...N (2,90)	NAPSEZ10 [95]
94		Паркетная 2D (сетки)	Te...Te (3,96), Te...N (2,76), N...N (2,79)	CESSAU [96]
95		Паркетно-стопочная 2D (сетки из стопок)	$\pi \dots \pi$ (3,87; d_{pln} 3,66—3,73); Te...Te (3,90); Te...N (2,68, 2,72); N...N (2,71—2,73)	DEBNEY [53]
96		Слоисто-стопочная 3D-каркас (сетки из стопок)	$\pi \dots \pi$ (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 [53]
97		Слоисто-стопочная 3D-каркас (сетки из стопок)	$\pi \dots \pi$ (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 [97]

ВЫВОДЫ

Используя супрамолекулярный подход, впервые были проанализированы и систематизированы межмолекулярные взаимодействия в кристаллах разнообразных азахалькогенов с ароматическими заместителями, в том числе полифторированными. Исходя из результатов можно сделать следующие выводы.

1. Молекулы азахалькогенов с ароматическими заместителями в кристаллах чаще всего предпочитают супрамолекулярные мотивы стопочного характера, образуя за счет π -стекинг 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 ван-дер-ваальсовыми контактами. В π -стопках в основном наблюдается геометрическая укладка молекул по типу OFF.

2. Наряду с π -стекинг-взаимодействием типа арен...полифторарен (см. рисунок, в), в кристаллах этих соединений наблюдаются $\pi \dots \pi$ -взаимодействия других типов: арен...гетероарен (например, 83—86, 95—97), гетероарен...гетероарен (например, 54, 55, 57, 59, 63, 66) и наиболее редко встречающееся полифторарен...полифторарен (например, 5, 6, 18, 25 (см. рисунок, г), 76).

3. Межплоскостные расстояния для всех типов $\pi \dots \pi$ -взаимодействий варьируются от 3,26 до 3,59 Å, межцентроидные расстояния — от 3,41 до 3,85 Å. Можно сравнить со значениями для взаимодействия арен...полифторарен в комплексе бензол—гексафторбензол: межплоскостное расстояние 3,40 Å, межцентроидное — 3,76 Å [100].

4. Также этим соединениям присущи супрамолекулярные мотивы за счет межмолекулярных контактов отдельных атомов и π -систем соседних молекул (в первую очередь это взаимодействие C—H... π (например, 2, 7, 11, 14, 15, 18—22 и т.д.). Расстояния H...Cg (центроид соседней π -системы) находятся в диапазоне от 2,47 до 3,38 Å. Наблюдается также C—F... π -взаимодействие в соединениях 13, 18, 41, 43, 45, 67, 77, 78, 81, 84. Расстояния F...Cg находятся в диапазоне от 3,01 до 3,71 Å.

5. Во многих кристаллических упаковках азахалькогенов наблюдаются сокращенные ван-дер-ваальсовы контакты халькоген...халькоген (например, в циклических 63, 66, 85, 88, 94—97 и т.д.), халькоген...N, халькоген...H.

6. Для полифторированных соединений также необходимо отметить, помимо невалентных взаимодействий F...N и F...халькоген, наличие сокращенных контактов F...F. Хотя, согласно устоявшемуся мнению, фтор не участвует в образовании коротких межмолекулярных расстояний, в соединениях **23**, **41**, **65**, **69**, **78**, **83**, **84** наблюдаются сокращенные контакты F...F в диапазоне от 2,72 до 2,91 Å (удвоенный в-д-в радиус F 2,92 Å [26]).

7. Выявлены новые уникальные супрамолекулярные мотивы для ациклических азахалькогененов, в которых существенно непланарные (пинцетоподобные, с Z,Z-конфигурацией азатиеновой цепи) молекулы участвуют в π -стекинг-взаимодействиях разных типов: **5**, **6**, **8**, **10**. Были также получены комплексы таких соединений с ОФН за счет π -стекинг-взаимодействия арен...полифторарен: **25**, **27**.

8. Неплоские в гомокристаллах ациклические азахалькогенены **31**, **32** в комплексе с ОФН становятся плоскими **33**, **34**.

9. Отметим, что в полифторированных бензодихалькодиазинах **67**, **69**, **76—78**, **83** наблюдается F-агрегация [98, 99]. Например, нетривиальная особенность кристаллической упаковки 5,6,7,8-тетрафтор-3,1,2,4-бензотиаселенадиазина **83** — наличие сквозных канальных полостей с радиусом 2,47—2,79 Å и объемом элементарной ячейки 306 Å³ [86]. Внутренние стенки полостей образованы только атомами F ("фторные нанотрубки"). В связи с тем что эксперимент проводился при низкой температуре, в эти полости из внешней среды внедрились молекулы азота N₂.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 06-03-32229 и 09-03-00361).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chivers T. A Guide to Chalcogen – Nitrogen Chemistry. – New Jersey: World Scientific, 2005. – P. 318.
2. Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements. – Butterworth-Heinemann, 1997. – P. 1340.
3. Багрянская И.Ю., Гатилов Ю.В., Зибарев А.В. // Журн. структур. химии. – 1997. – **38**, № 5. – С. 988.
4. Awaga K., Tanaka T., Shirai T. // C. R. Chimie. – 2007. – **10**. – P. 52.
5. Deumal M., LeRoux S., Rawson J.M. et al. // Polyhedron. – 2007. – **26**. – P. 1949.
6. Rawson J.M., Alberola A., Whalley A. // J. Mater. Chem. – 2006. – **16**. – P. 2560.
7. Brusso J.L., Cvrkalj K., Leitch A.A. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2006. – **128**. – P. 15080.
8. Vlasuyk I.V., Bagryansky V.A., Gritsan N.P. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2001. – **3**. – P. 409.
9. Leitch A.A., Reed R.W., Robertson C.M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2007. – **129**. – P. 7903.
10. Leitch A.A., Brusso J.L., Cvrkalj K. et al. // Chem. Commun. – 2007. – P. 3368.
11. Cameron T.S., Decken A., Kowalczyk R.M. et al. // Ibid. – 2006. – P. 2277.
12. Decken A., Mattar S.M., Passmore J. et al. // Inorg. Chem. – 2006. – **45**. – P. 3878.
13. Kurmaev E.Z., Poletaev A.I., Anisimov V.I. et al. // Physica C. – 1999. – **321**. – P. 191.
14. Banister A.J., Gorrell I.B. // Adv. Mater. – 1998. – **10**. – P. 1415.
15. Labes M.M., Love P., Nichols L.F. // Chem. Rev. – 1979. – **79**. – P. 1.
16. Ikorskii V.N., Irtegora I.G., Lork E. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2006. – P. 3061.
17. Makarov A.Yu., Irtegora I.G., Vasilieva N.V. et al. // Inorg. Chem. – 2005. – **44**. – P. 7194.
18. Motherwell W.D.S., Ammon H.L., Dunitz J.D. et al. // Acta Crystallogr. – 2002. – **B58**. – P. 647.
19. Modelli A., Venuti V., Scagnolari F. et al. // J. Phys. Chem. A. – 2001. – **105**. – P. 219.
20. Rawson J.M., Longridge J.J. // Chem. Soc. Rev. – 1997. – **26**. – P. 53.
21. Zibarev A.V., Miller A.O., Gatilov Yu.V., Furin G.G. // Heteroat. Chem. – 1990. – P. 443.
22. Scherer O.J., Wolmershaeuser G., Jotter R. // Z. Naturforsch., Teil B. – 1982. – **37**. – S. 432.
23. Marten J., Seicher W. et al. // Cryst. Eng. Commun. – 2008. – **10**. – P. 541.
24. Зоркий П.М. // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – **7**, № 1. – С. 53.
25. Spek A.L. // J. Appl. Crystallogr. – 2003. – **36**, N 1. – P. 7; Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P. et al. // Ibid. – 2002. – **39**, N 3. – P. 453.
26. Rowland R.S., Taylor R. // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**. – P. 7384.
27. Allen F.H. // Acta Crystallogr. – 2002. – **B58**. – P. 380.
28. Moulton B., Zaworotko J. // Chem. Rev. – 2001. – **101**. – P. 1629.
29. Hunter Ch.A., Sanders J.K.M. // J. Amer. Chem. Soc. – 1990. – **112**. – P. 5525.
30. Sandblom N., Ziegler T., Chivers T. // Inorg. Chem. – 1998. – **37**. – P. 354.

31. *Chivers T., Gao X., Parvez M.* // *Ibid.* – 1996. – **35**. – P. 9.
32. *Leandri G., Busetti V., Valle G., Mammi M.* // *J. Chem. Soc. D.* – 1970. – P. 413.
33. *Busetti V.* // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* – 1982. – **38**. – P. 665.
34. *Gieren A., Pertlik F.* // *Eur. Crystallogr. Meeting.* – 1974. – P. 303.
35. *Munsterer H., Kresze G., Lamm V., Gieren A.* // *J. Org. Chem.* – 1983. – **48**. – P. 833.
36. *Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Shakirov M.M., Zibarev A.V.* // *Mendeleev Commun.* – 1994. – P. 167.
37. *Багрянская И.Ю., Гатилов Ю.В., Зибарев А.В.* // *Журн. структур. химии.* – 1999. – **40**, № 4. – С. 790.
38. *Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Shakirov M.M., Zibarev A.V.* // *Mendeleev Commun.* – 1994. – N 4. – P. 136.
39. *Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Zibarev A.V.* // *Ibid.* – P. 157.
40. *Makarov A.Yu., Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V. u dr.* // *Heteroat. Chem.* – 2001. – **12**, N 7. – P. 563.
41. *Lork E., Mews R., Shakirov M.M. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2001. – P. 2123.
42. *Gieren A., Betz H., Hubner T. et al.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1984. – **513**. – S. 160.
43. *Busetti V., Cevasco G., Leandri G.* // *Z. Kristallogr.* – 1991. – **197**. – S. 41.
44. *Herberhold M., Gerstmann S., Milius W.* // *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* – 1996. – **112**. – P. 261.
45. *Lork E., Mews R., Shakirov M.M. et al.* // *J. Fluor. Chem.* – 2002. – **115**. – P. 165.
46. *Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Lork E. et al.* // *Ibid.* – **116**. – P. 149.
47. *Maaninen T., Tuononen H.M., Kosunen K. et al.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2004. – **630**. – P. 1947.
48. *Maaninen T., Laitinen R., Chivers T.* // *Chem. Commun.* – 2002. – P. 1812.
49. *Jones R., Williams D.J., Wood P.T., Woollins J.D.* // *Polyhedron.* – 1989. – **8**. – P. 91.
50. *Makarov A.Yu., Lork E., Mews R., Zibarev A.V.* // *J. Fluor. Chem.* – 2006. – **127**. – P. 437.
51. *Zibarev A.V., Gatilov Yu.V., Bagryanskaya I.Yu. et al.* // *Polyhedron.* – 1992. – **11**. – P. 2787.
52. *Багрянская И.Ю., Гатилов Ю.В., Шакиров М.М., Зибарев А.В.* // *Журн. структур. химии.* – 1996. – **37**, № 2. – С. 363.
53. *Makarov A.Yu., Bagryanskaya I.Yu., Blockhuys F. et al.* // *Europ. J. Inorg. Chem.* – 2003. – N 1. – P. 77.
54. *Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Shakirov M.M., Zibarev A.V.* // *Mendeleev Commun.* – 2002. – N5. – P. 167.
55. *Leitch J., Nyburg S.C., Armitage D.A., Clark M.J.* // *J. Cryst. Mol. Struct.* – 1973. – **3**. – P. 337.
56. *Olson F.P., Barrick J.C.* // *Inorg. Chem.* – 1973. – **12**. – P. 1353.
57. *Tersago K., Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V. et al.* // *Europ. J. Inorg. Chem.* – 2007. – P. 1958.
58. *Tersago K., Mandado M., Van Alsenoy Ch. et al.* // *Chem. Eur. J.* – 2005. – **11**, N 15. – P. 4544.
59. *Zibarev A.V., Miller A.O., Gatilov Yu.V., Furin G.G.* // *Heteroat. Chem.* – 1990. – P. 443.
60. *Roesky H.W., Sundermeyer J., Noltemeyer M. et al.* // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* – 1986. – **41**. – S. 53.
61. *Witt M., Roesky H.W., Noltemeyer M. et al.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 1981. – **20**. – P. 974.
62. *Wolmershauser G., Mann P.R.* // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* – 1991. – **46**. – S. 315.
63. *Blockhuys F., Gritsan N.P., Makarov A.Yu. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2008. – P. 655.
64. *Cozzolino A.F., Britten J.F., Vargas-Baca I.* // *Cryst. Growth Des.* – 2006. – **6**. – P. 181.
65. *Cozzolino A.F., Vargas-Baca I., Mansour S., Mahmoudkhani A.H.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2005. – **127**. – P. 3184.
66. *Багрянская И.Ю., Барташевич Е.В., Никулов Д.К. и др.* // *Журн. структур. химии.* – 2009. – **50**, № 1. – С. 133.
67. *Roesky H.W., Wehner E., Zehnder E.-J. et al.* // *Chem. Ber.* – 1978. – **111**. – P. 1670.
68. *Ono K., Tanaka S., Yamashita Y.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 1994. – **33**. – P. 1977.
69. *Karikomi M., Kitamura C., Tanaka S., Yamashita Y.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1995. – **117**. – P. 6791.
70. *Brusso J.L., Clements O.P., Haddon R.C. et al.* // *Ibid.* – 2004. – **126**. – P. 8256.
71. *Gieren A., Betz H., Hubner T. et al.* // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* – 1984. – **39**. – S. 485.
72. *Gieren A., Lamm V., Haddon R.C. et al.* // *Ibid.* – 1984. – **39**. – S. 975.
73. *Barclay T.M., Cordes A.W., Haddon R.C. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1999. – **121**. – P. 969.
74. *Barclay T.M., Cordes A.W., George N.A. et al.* // *Ibid.* – 1998. – **120**. – P. 352.
75. *Khan M.S., Ahrens B., Mahon M.F. et al.* // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online.* – 2002. – **58**. – P. o1202.
76. *Tanaka S., Tomura M., Yamashita Y.* // *Heterocycles.* – 1994. – **37**. – P. 693.
77. *Jones R., Morris J.L., Potts A.W. et al.* // *Chem. Commun.* – 1985. – P. 398.
78. *Codding P.W., Koenig H., Oakley R.T.* // *Canad. J. Chem.* – 1983. – **61**. – P. 1562.
79. *Zhivoniitko V.V., Makarov A.Yu., Bagryanskaya I.Yu. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – P. 4099.
80. *Cordes A.W., Hojo M., Koenig H. et al.* // *Inorg. Chem.* – 1986. – **25**. – P. 1137.
81. *Zibarev A.V., Gatilov Yu.V., Miller A.O.* // *Polyhedron.* – 1992. – **11**. – P. 1137.
82. *Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Makarov A.Yu. et al.* // *Heteroat. Chem.* – 1999. – **10**, N2. – P. 113.

83. *Makarov A.Yu., Kim S.N., Gritsan N.P. et al.* // *Mendeleev Commun.* – 2005. – N 1. – P. 14.
84. *Bagryanskaya I.Yu., Bock H., Gatilov Yu.V. et al.* // *Chem. Ber. Recueil.* – 1997. – **130**. – P. 247.
85. *Makarov A.Yu., Shakirov M.M., Shuvaev K.V. et al.* // *Chem. Commun.* – 2001. – N 18. – P. 1774.
86. *Makarov A.Yu., Tersago K., Nivesanond K. et al.* // *Inorg. Chem.* – 2006. – **45**. – P. 2221.
87. *Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Miller A.O. et al.* // *Heteroat. Chem.* – 1994. – **5**. – P. 561.
88. *Gomes A.C., Biswas G., Banerjee A., Duax W.L.* // *Acta Crystallogr., Sect. C: Crystallogr. Struct. Commun.* – 1989. – **45**. – P. 73.
89. *Mellini M., Merlino S.* // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* – 1976. – **32**. – P. 1074.
90. *Климасенко Н.Л., Четкина Л.А., Гольдер Г.А.* // *Журн. структур. химии.* – 1973. – **14**. – С. 515.
91. *Ueda T., Shibata Y., Sakakibara J. et al.* // *Chem. Pharm. Bull.* – 1982. – **30**. – P. 3424.
92. *Suzuki T., Tsuji T., Okubo T. et al.* // *J. Org. Chem.* – 2001. – **66**. – P. 8954.
93. *Velusamy M., Thomas K.R.J., Lin J.T. et al.* // *Tetrahedron Lett.* – 2005. – **46**. – P. 7647.
94. *Gieren A., Lamm V., Haddon R.C.* // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* – 1984. – **39**. – S. 975.
95. *Gieren A., Lamm V., Haddon R.C., Kaplan M.L.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1980. – **102**. – P. 5070.
96. *Bertini V., Dapporto P., Lucchesini F. et al.* // *Acta Crystallogr., Sect. C: Crystallogr. Struct. Commun.* – 1984. – **40**. – P. 653.
97. *Neidlein R., Knecht D., Gieren A., Ruiz-Perez C.* // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* – 1987. – **42**. – S. 84.
98. *Гринева О.В., Зоркий П.М.* // *Журн. физ. химии.* – 2000. – **74**, № 11. – С. 1937.
99. *Рыбалова Т.В., Багрянская И.Ю.* // *Журн. структур. химии.* – 2009. – **50**, № 4. – P. 593.
100. *Williams J.H.* // *Acc. Chem. Res.* – 1993. – **26**. – P. 593.