

УДК 548.737

**ИЗОМОРФНЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ  
4,7,13,16,21,24-ГЕКСАОКСА-1,10-ДИАЗОНИАБИЦИКЛО[8.8.8]ГЕКСАКОЗАНА  
БИС(ТРИБРОМИДА) И БИС(БРОМОДИИОДИДА)**

© 2007 А.Н. Чехлов\*

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка**Статья поступила 25 января 2006 г.*

Получены и методом РСА изучены две изоморфные кристаллические структуры 4,7,13,16,21,24-гексаокса-1,10-дiazониабицикло[8.8.8]гексакозана бис(трибромид) и бис(бромодиодида),  $[\text{H}_2(\text{Crypt-222})]^{2+} \cdot 2\text{Br}_3^-$  (**I**) и более точно  $[\text{H}_2(\text{Crypt-222})]^{2+} \cdot 1,45(\text{BrI}_2)^- \cdot 0,4(\text{Br}_2\text{I})^- \cdot 0,15 \text{I}_3^-$  (**II**). Моноклинные (пространственная группа  $C2/c$ ,  $Z = 4$ ) структура **I** ( $a = 12,090$ ,  $b = 15,833$ ,  $c = 15,732 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95,83^\circ$ ) и структура **II** ( $a = 12,548$ ,  $b = 16,417$ ,  $c = 15,748 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94,53^\circ$ ) расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении до  $R = 0,057$  (**I**) и  $0,044$  (**II**) по всем 2635 (**I**) и 2852 (**II**) независимым измеренным рефлексам (автодифрактометр САД-4,  $\lambda\text{MoK}_\alpha$ ). В структурах **I** и **II** один из тригалогенидных анионов находится в центре инверсии  $i(000)$ , а второй тригалогенидный анион и дикатион  $[\text{H}_2(\text{Crypt-222})]^{2+}$  расположены на кристаллографической оси 2. В структуре **II** у тригалогенидных анионов их центральные атомы — атомы иода, а их концевые атомы — разупорядочены и являются статистической смесью атомов брома и иода.

**Ключевые слова:** рентгеноструктурный анализ монокристаллов, соли 2.2.2-крип-танда, тригалогениды.

**ВВЕДЕНИЕ**

2.2.2-Криптанд [1] является двухкислотным основанием и поэтому может существовать в виде дикатиона (с двумя протонированными узловыми атомами азота)\*\* и образовывать при этом ионные комплексы (соли) с различными молекулярными и комплексными анионами, а также с галоид-анионами. В настоящей статье описаны результаты рентгеноструктурного анализа (РСА) двух новых подобных солей: 4,7,13,16,21,24-гексаокса-1,10-дiazониабицикло[8.8.8]гексакозана бис(трибромид),  $[\text{H}_2(\text{Crypt-222})]^{2+} \cdot 2\text{Br}_3^-$  (**I**) и 4,7,13,16,21,24-гексаокса-1,10-дiazониабицикло[8.8.8]гексакозана бис(бромодиодида). Вторая соль является таковой только в грубом приближении, а точный ее состав, определенный РСА, есть:  $[\text{H}_2(\text{Crypt-222})]^{2+} \cdot 1,45(\text{BrI}_2)^- \cdot 0,4(\text{Br}_2\text{I})^- \cdot 0,15 \text{I}_3^-$  (**II**). Как установлено, кристаллические структуры солей **I** и **II** оказались изоморфными. Отметим, что соли 2.2.2-криптана, содержащие в качестве аниона какой-либо тригалогенид, до сих пор не были структурно изучены.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Ранее нами была получена и методом РСА изучена другая кристаллическая соль:  $[\text{H}_2(\text{Crypt-222})]^{2+} \cdot 2\text{Br}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**III**) [2]. Соли **I** и **II** приготовили следующим способом. В 75%-м

\* E-mail: anche@icp.ac.ru

\*\* Номенклатурное название 2.2.2-криптана: 4,7,13,16,21,24-гексаокса-1,10-дiazоабцикло[8.8.8]гексакозан. Далее в статье дикатион 2.2.2-криптана для краткости называется 2.2.2-дикатионом.

водном этаноле растворили соль **III** и к ней с некоторым мольным избытком прикапали водный раствор  $\text{Br}_2$  или спиртовой раствор  $\text{I}_2$ , нагрели и оставили эту смесь испаряться при комнатной температуре. Спустя несколько суток на дне сосуда выпали желто-оранжевые прозрачные игольчатые кристаллы соли **I** или темно-красные прозрачные пластинчатые кристаллы соли **II**.

Параметры элементарной ячейки кристаллов и трехмерные наборы интенсивностей рефлексов для РСА получены на рентгеновском автодифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, графитовый монокроматор). Кристаллы **I** и **II** — моноклинные, пространственная группа  $C2/c$ . Кристаллы **I**:  $(\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_6)^{2+} \cdot 2\text{Br}_3^-$ ,  $M = 857,96$ ;  $a = 12,090(2)$ ,  $b = 15,833(3)$ ,  $c = 15,732(3)$  Å,  $\beta = 95,83(2)^\circ$ ,  $V = 2996(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{выч}} = 1,902$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 80,73$  см<sup>-1</sup>. Кристаллы **II**:  $(\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_6)^{2+} \cdot 1,45(\text{BrI}_2)^- \cdot 0,4(\text{Br}_2\text{I})^- \cdot 0,15 \text{I}_3^-$ ,  $M = 1034,18$ ;  $a = 12,548(4)$ ,  $b = 16,417(6)$ ,  $c = 15,748(5)$  Å,  $\beta = 94,53(2)^\circ$ ,  $V = 3234(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{выч}} = 2,124$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 64,26$  см<sup>-1</sup>.

Интенсивности 2842 (**I**) и 3106 (**II**) рефлексов ( $h + k = 2n$ ) измерены в квадрантах обратных пространств ( $2\theta \leq 50^\circ$ ) методом  $\omega/2\theta$ -сканирования с монокристаллов размерами  $0,20 \times 0,35 \times 0,50$  мм (**I**) и  $0,14 \times 0,60 \times 0,70$  мм (**II**). При измерении интенсивностей использовали специальный режим, при котором финальное сканирование выполнялось для всех, в том числе и для очень слабых рефлексов. Интенсивности рефлексов от кристаллов **I** и **II** потом скорректировали на поглощение полуэмпирическим методом [3]. И после исключения 103 (**I**) и 116 (**II**) систематически погашенных рефлексов и усреднения интенсивностей 104 (**I**) и 138 (**II**) пар эквивалентных рефлексов  $hk0$  и  $\bar{h}k0$  ( $R_{\text{int}} = 0,024$ ) для **I** или  $0kl$  и  $0k\bar{l}$  ( $R_{\text{int}} = 0,024$ ) для **II** рабочие массивы измеренных  $F^2(hkl)$  и  $\sigma(F^2)$  составили 2635 (**I**) и 2852 (**II**) независимых рефлексов.

Структура **I** расшифрована прямым методом по программе SHELXS-97 [4] и обе структуры **I** и **II** уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (МНК) относительно  $F^2$  по программе SHELXL-97 [4] в приближении анизотропных тепловых колебаний для неводородных атомов (кроме малозаселенных позиций разупорядоченных атомов углерода). В уточнениях МНК использовали почти все рефлексы из рабочих массивов (в том числе и очень слабые с  $I < 2\sigma(I)$ ), за исключением нескольких рефлексов с плохо согласующимися измеренными и вычисленными величинами  $F^2$ .

Для расчетов структуры **II** в качестве исходных были взяты координаты атомов, полученные для изоморфной структуры **I**. При этом каждый независимый атом  $\text{Br}$  двух анионов  $\text{Br}_3^-$  был расщеплен на два атома **I** и **Br** (вначале с одинаковыми координатами и тепловыми параметрами), для которых уточняли МНК их заселенности, в сумме равные 1. Из этого уточнения сделали вывод, что в структуре **II** центральные атомы двух тригалогенидных анионов есть атомы иода  $\text{I}_1$  и  $\text{I}_3$ , а их концевые атомы являются статистической смесью атомов брома и иода в разных пропорциях. В заключительных расчетах у концевых независимых атомов  $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$  и  $\text{I}_4$ ,  $\text{Br}_4$  уточняли МНК их индивидуальные координаты, анизотропные тепловые параметры и заселенности, в сумме равные 1 для  $\text{I}_2$  и  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_4$  и  $\text{Br}_4$ .

В структурах **I** и **II** все независимые атомы **H** их 2.2.2-дикатионов объективно локализовали в разностных синтезах Фурье на промежуточных стадиях уточнения этих структур. Далее координаты всех этих атомов **H** вычисляли геометрически по модели "всадника" [4] в процедурах уточнения МНК структур **I** и **II**. При этом у всех этих атомов **H** уточняли МНК индивидуальные изотропные тепловые параметры  $U_{\text{изо}}$ .

В разностных синтезах Фурье структур **I** и **II** выявили также по два независимых пика  $\Delta\rho$ , которые однозначно интерпретировали как вторые, малозаселенные позиции  $\text{O}'_{13}$  и  $\text{C}'_{14}$  атомов  $\text{O}_{13}$  и  $\text{C}_{14}$ , которые оказались разупорядоченными в обеих структурах. Затем общие заселенности позиций этих разупорядоченных атомов уточняли МНК наряду с их другими параметрами, причем параметры малозаселенных позиций уточняли МНК в изотропном приближении.

Для экспонированных кристаллов **I** и **II** уточняли МНК и коэффициент изотропной экстинкции:  $g = 0,00071(7)$  (**I**) и  $0,00010(3)$  (**II**) [4]. В последних циклах полноматричного уточнения структур **I** и **II** у всех их 174 (**I**) и 194 (**II**) варьируемых параметров их абсолютные сдвиги

Т а б л и ц а 1

Координаты ( $\times 10^4$ ) и изотропные тепловые параметры ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) базисных атомов в кристаллических структурах I и II

Атом	x	y	z	U	Атом	x	y	z	U
Структура I					Структура II				
Br <sub>1</sub>	0	0	0	50,2(2)	I <sub>1</sub>	0	0	0	64,6(2)
Br <sub>2</sub>	380,8(7)	1433,7(5)	-620,4(5)	74,7(2)	I <sub>2</sub>	432(4)	1567(2)	-611(3)	105(1)
—	—	—	—	—	Br <sub>2</sub>	210(6)	1521(6)	-718(6)	98(2)
Br <sub>3</sub>	0	1313,5(4)	2500	50,0(2)	I <sub>3</sub>	0	1366,4(3)	2500	61,2(2)
Br <sub>4</sub>	1807,3(4)	1390,5(6)	3465,4(3)	66,2(2)	I <sub>4</sub>	1888(7)	1362(7)	3534(5)	84(2)
—	—	—	—	—	Br <sub>4</sub>	1880(6)	1541(4)	3507(4)	78(1)
N <sub>1</sub>	1854(2)	4672(2)	3804(2)	41,5(8)	N <sub>1</sub>	1821(3)	4704(2)	3764(2)	59,6(9)
H <sub>1</sub>	1177	4652	3494	50(11)	H <sub>1</sub>	1173	4697	3462	60(12)
C <sub>2</sub>	2704(3)	4756(2)	3176(2)	51(1)	C <sub>2</sub>	2653(3)	4741(3)	3131(3)	68(1)
C <sub>3</sub>	2704(3)	4031(3)	2564(2)	54(1)	C <sub>3</sub>	2621(3)	4038(3)	2525(3)	68(1)
O <sub>4</sub>	1594(2)	3927(2)	2192(2)	46,7(7)	O <sub>4</sub>	1551(2)	3970(2)	2168(2)	60,9(8)
C <sub>5</sub>	1505(3)	3252(3)	1594(2)	48(1)	C <sub>5</sub>	1443(3)	3342(3)	1547(3)	60(1)
C <sub>6</sub>	324(3)	3161(2)	1219(2)	49(1)	C <sub>6</sub>	297(3)	3277(3)	1208(3)	65(1)
O <sub>7</sub>	25(2)	3851(2)	659(2)	49,5(7)	O <sub>7</sub>	29(2)	3953(2)	670(2)	65,9(9)
C <sub>8</sub>	-1015(2)	3721(3)	163(2)	54(1)	C <sub>8</sub>	-961(3)	3842(4)	180(3)	75(2)
C <sub>9</sub>	-1976(3)	3865(2)	691(2)	51(1)	C <sub>9</sub>	-1898(4)	3939(3)	712(3)	70(1)
C <sub>11</sub>	1840(3)	5428(2)	4382(2)	61(1)	C <sub>11</sub>	1845(4)	5450(2)	4319(3)	78(2)
C <sub>12</sub>	1644(3)	6230(3)	3892(3)	64(1)	C <sub>12</sub>	1662(4)	6215(3)	3809(4)	89(2)
O <sub>13</sub>	656(3)	6141(2)	3336(2)	61(1)	O <sub>13</sub>	695(4)	6108(3)	3292(3)	82(1)
C <sub>14</sub>	577(2)	6815(3)	2727(3)	64(2)	C <sub>14</sub>	572(3)	6751(3)	2682(4)	86(2)
O' <sub>13</sub>	807(10)	6021(9)	3217(8)	61	O' <sub>13</sub>	830(11)	6019(9)	3177(9)	82
C' <sub>14</sub>	105(11)	6722(12)	2981(9)	64	C' <sub>14</sub>	132(13)	6683(14)	2976(10)	86

Примечание. Для неводородных атомов приведены эквивалентные изотропные тепловые параметры  $U_{\text{эkv}}$ , вычисленные как одна треть следа ортогонализированного тензора  $U_{ij}$ . Заселенности позиций разупорядоченных атомов в структуре I: 0,88(1) для O<sub>13</sub> и C<sub>14</sub>; 0,12(1) для O'<sub>13</sub> и C'<sub>14</sub>; в структуре II: 0,575(7) для I<sub>2</sub> и 0,425(7) для Br<sub>2</sub>; 0,300(6) для I<sub>4</sub> и 0,700(6) для Br<sub>4</sub>; 0,94(1) для O<sub>13</sub> и C<sub>14</sub>; 0,06(1) для O'<sub>13</sub> и C'<sub>14</sub>. Координаты малозаселенных позиций O'<sub>13</sub> и C'<sub>14</sub> уточнены МНК в изотропном приближении с  $U_{\text{изо}} = U_{\text{эkv}}$  для позиций O<sub>13</sub> и C<sub>14</sub>.

были меньше 0,001σ. Заключительные координаты и тепловые параметры базисных атомов структур I и II приведены в табл. 1 (в примечании к ней указаны заселенности позиций разупорядоченных атомов).

Конечные R-факторы для I:  $R = 0,035$  и  $wR_2 = 0,065$  по 1870 наблюдаемым рефлексам с  $I \geq 2\sigma(I)$ ;  $R = 0,057$  и  $wR_2 = 0,076$  по всем 2635 независимым измеренным рефлексам; добротность "подгонки"  $S = 0,99$ . Конечные R-факторы для II:  $R = 0,033$  и  $wR_2 = 0,082$  по 2250 рефлексам с  $I \geq 2\sigma(I)$ ;  $R = 0,044$  и  $wR_2 = 0,093$  по всем 2852 независимым измеренным рефлексам;  $S = 1,02$  (определение величин  $wR_2$  и  $S$  дано в [ 4 ]). В финальных разностных синтезах Фурье:  $-0,33 < \Delta\rho < 0,34 \text{ e\AA}^{-3}$  (I) и  $-0,48 < \Delta\rho < 0,49 \text{ e\AA}^{-3}$  (II). Используемые  $f$ -кривые и аномально-дисперсионные поправки к ним ( $\Delta f'$  и  $\Delta f''$ ) взяты из [ 5 ].

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Молекулярно-ионное строение соли II в кристалле показано на рисунке; соль I в изоморфном кристалле имеет почти аналогичное строение и содержит упорядоченные анионы Br<sub>3</sub><sup>-</sup> вме-

Длины связей  $d$  (Å) и валентные углы  $\varphi$  (град.) у тригалогенидных анионов в структурах **I** и **II**

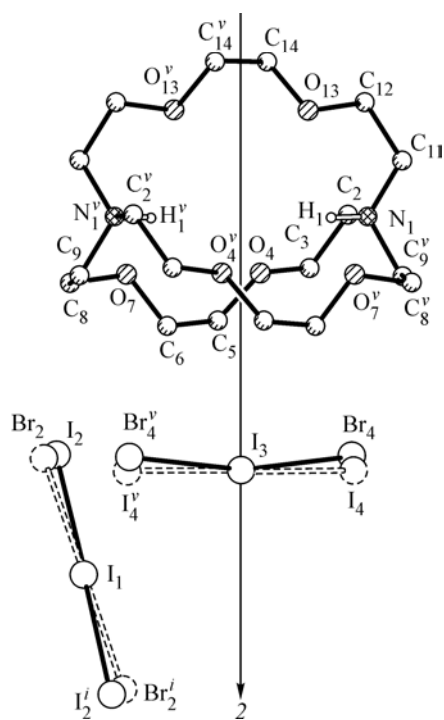
Связь	$d$	Угол	$\varphi$	Связь	$d$	Угол	$\varphi$
<b>I</b>				<b>II</b>			
Br <sub>1</sub> —Br <sub>2</sub>	2,5315(8)	Br <sub>2</sub> Br <sub>1</sub> Br <sub>2</sub> <sup><i>i</i></sup>	180	I <sub>1</sub> —I <sub>2</sub>	2,814(4)	I <sub>2</sub> I <sub>1</sub> I <sub>2</sub> <sup><i>i</i></sup>	180
Br <sub>3</sub> —Br <sub>4</sub>	2,5340(7)	Br <sub>4</sub> Br <sub>3</sub> Br <sub>4</sub> <sup><i>v</i></sup>	174,49(5)	I <sub>1</sub> —Br <sub>2</sub>	2,762(9)	Br <sub>2</sub> I <sub>1</sub> Br <sub>2</sub> <sup><i>i</i></sup>	180
				I <sub>3</sub> —I <sub>4</sub>	2,767(9)	I <sub>4</sub> I <sub>3</sub> I <sub>4</sub> <sup><i>v</i></sup>	179,7(5)
				I <sub>3</sub> —Br <sub>4</sub>	2,752(7)	Br <sub>4</sub> I <sub>3</sub> Br <sub>4</sub> <sup><i>v</i></sup>	168,0(3)

Примечание. Надстрочными символами *i* и *v* обозначены симметрически преобразованные базисные атомы: (*i*)  $-x, -y, -z$ ; (*v*)  $-x, y, 1/2 - z$ .

сто разупорядоченных тригалогенидных анионов в **II**. Длины связей, валентные и торсионные углы у ионов солей **I** и **II** даны в табл. 2 и 3.

В кристаллической структуре **I** оба аниона Br<sub>3</sub><sup>-</sup> упорядочены и один из них находится в центре инверсии *i*(000), а второй анион Br<sub>3</sub><sup>-</sup> и 2.2.2-дикатион расположены на оси симметрии 2. Один из этих анионов (с центральным атомом Br<sub>1</sub>) — идеально линейный, а геометрия второго (с центральным атомом Br<sub>3</sub>) заметно отклоняется от линейной по стерическим причинам. Оба аниона Br<sub>3</sub><sup>-</sup> в **I** имеют нормальные длины связей Br—Br, близкие к среднестатистической для анионов Br<sub>3</sub><sup>-</sup> длине 2,534(34) Å\*.

В кристаллической структуре **II** оба тригалогенидных аниона расположены также как анионы Br<sub>3</sub><sup>-</sup> в изоморфной структуре **I**. Однако в структуре **II** эти анионы имеют разупорядоченные концевые атомы, которые являются статистической



смесью атомов брома и иода. Один из этих разупорядоченных анионов (с центральным атомом I<sub>1</sub>) имеет состав: 0,85(Br—I—I)<sup>-</sup> + 0,15 I<sub>3</sub><sup>-</sup>, а другой (с центральным атомом I<sub>3</sub>): 0,6(Br—I—I)<sup>-</sup> + 0,4(Br—I—Br)<sup>-</sup>. Эти составы легко вычислить из заселенностей позиций I<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> и I<sub>4</sub>, Br<sub>4</sub>, указанных в примечании к табл. 1.

В структуре **II** расстояния между близкими позициями разупорядоченных концевых атомов тригалогенидных анионов таковы: I<sub>2</sub>⋯Br<sub>2</sub> 0,32(1) и I<sub>4</sub>⋯Br<sub>4</sub> 0,30(2) Å. В структуре **II**, из-за указанного статистического разупорядочения концевых атомов тригалогенидных анионов и из-за большой корреляции между параметрами их близких позиций,

Молекулярно-ионное строение соли **II** в кристалле.

Тригалогенидные анионы имеют смешанный состав (см. пояснения в тексте), один из них находится в центре инверсии *i*(000), а другой анион и 2.2.2-дикатион расположены на оси симметрии 2. У 2.2.2-дикатиона вторые малозаселенные позиции разупорядоченных атомов и атомы Н при атомах С для ясности не показаны. Соль **I** в изоморфном кристалле имеет почти аналогичное строение и содержит упорядоченные анионы Br<sub>3</sub><sup>-</sup> вместо разупорядоченных тригалогенидных анионов

\* Среднестатистические длины связей для анионов Br<sub>3</sub><sup>-</sup>, I<sub>3</sub><sup>-</sup> и Br<sub>2</sub>I<sup>-</sup> вычислены по программе Mogul 1.0.1 из Кембриджского банка структурных данных — V5.26.

Т а б л и ц а 3

Длины связей  $d$  (Å), валентные  $\varphi$  и торсионные  $\tau$  углы (град.) у 2.2.2-дикатионов в структурах **I** и **II**

Связь	$d$ (I)	$d$ (II)	Связь	$d$ (I)	$d$ (II)
N <sub>1</sub> —C <sub>11</sub>	1,503(4)	1,503(4)	C <sub>6</sub> —O <sub>7</sub>	1,426(4)	1,420(5)
N <sub>1</sub> —C <sub>9</sub> <sup>v</sup>	1,504(4)	1,501(4)	O <sub>7</sub> —C <sub>8</sub>	1,426(4)	1,420(5)
N <sub>1</sub> —C <sub>2</sub>	1,502(4)	1,500(4)	C <sub>8</sub> —C <sub>9</sub>	1,513(5)	1,505(5)
C <sub>2</sub> —C <sub>3</sub>	1,498(5)	1,497(5)	C <sub>11</sub> —C <sub>12</sub>	1,493(5)	1,498(6)
C <sub>3</sub> —O <sub>4</sub>	1,419(4)	1,418(4)	C <sub>12</sub> —O <sub>13</sub>	1,414(5)	1,418(5)
O <sub>4</sub> —C <sub>5</sub>	1,421(4)	1,420(4)	O <sub>13</sub> —C <sub>14</sub>	1,431(5)	1,427(5)
C <sub>5</sub> —C <sub>6</sub>	1,495(5)	1,497(5)	C <sub>14</sub> —C <sub>14</sub> <sup>v</sup>	1,501(7)	1,502(8)
Угол	$\varphi$ (I)	$\varphi$ (II)	Угол	$\varphi$ (I)	$\varphi$ (II)
C <sub>9</sub> <sup>v</sup> N <sub>1</sub> C <sub>11</sub>	111,3(3)	111,4(3)	C <sub>6</sub> O <sub>7</sub> C <sub>8</sub>	112,4(3)	112,4(4)
C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> C <sub>11</sub>	112,2(3)	111,7(3)	O <sub>7</sub> C <sub>8</sub> C <sub>9</sub>	111,2(3)	111,8(4)
C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> C <sub>9</sub> <sup>v</sup>	112,6(3)	112,4(3)	C <sub>8</sub> C <sub>9</sub> N <sub>1</sub> <sup>v</sup>	112,2(3)	112,0(4)
N <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	113,6(3)	114,1(3)	N <sub>1</sub> C <sub>11</sub> C <sub>12</sub>	112,1(3)	112,1(4)
C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	107,0(3)	106,8(3)	C <sub>11</sub> C <sub>12</sub> O <sub>13</sub>	108,3(3)	107,0(4)
C <sub>3</sub> O <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	111,4(2)	111,5(3)	C <sub>12</sub> O <sub>13</sub> C <sub>14</sub>	109,5(3)	109,7(3)
O <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>	109,8(3)	109,5(3)	O <sub>13</sub> C <sub>14</sub> C <sub>14</sub> <sup>v</sup>	108,3(4)	107,8(4)
C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> O <sub>7</sub>	110,0(3)	109,5(4)			
Угол	$\tau$ (I)	$\tau$ (II)	Угол	$\tau$ (I)	$\tau$ (II)
C <sub>11</sub> N <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	-177,4(3)	-176,4(4)	C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> C <sub>9</sub> <sup>v</sup> C <sub>8</sub> <sup>v</sup>	-171,0(3)	-170,8(4)
C <sub>9</sub> <sup>v</sup> N <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	56,0(4)	57,5(5)	C <sub>11</sub> N <sub>1</sub> C <sub>9</sub> <sup>v</sup> C <sub>8</sub> <sup>v</sup>	61,9(4)	62,9(5)
N <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	52,2(4)	51,5(5)	C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> C <sub>11</sub> C <sub>12</sub>	56,5(4)	59,0(5)
C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	179,7(3)	177,0(4)	C <sub>9</sub> <sup>v</sup> N <sub>1</sub> C <sub>11</sub> C <sub>12</sub>	-176,2(3)	-174,4(4)
C <sub>3</sub> O <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>	179,8(3)	178,4(4)	N <sub>1</sub> C <sub>11</sub> C <sub>12</sub> O <sub>13</sub>	54,5(5)	53,9(6)
O <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> O <sub>7</sub>	71,2(4)	72,9(5)	C <sub>11</sub> C <sub>12</sub> O <sub>13</sub> C <sub>14</sub>	-167,1(4)	-169,7(5)
C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> O <sub>7</sub> C <sub>8</sub>	169,0(3)	166,9(4)	C <sub>12</sub> O <sub>13</sub> C <sub>14</sub> C <sub>14</sub> <sup>v</sup>	-167,9(4)	-164,6(5)
C <sub>6</sub> O <sub>7</sub> C <sub>8</sub> C <sub>9</sub>	76,5(4)	74,3(5)	O <sub>13</sub> C <sub>14</sub> C <sub>14</sub> <sup>v</sup> O <sub>13</sub> <sup>v</sup>	-76,5(6)	-78,1(8)
O <sub>7</sub> C <sub>8</sub> C <sub>9</sub> N <sub>1</sub> <sup>v</sup>	47,6(5)	49,4(6)			

Примечание. См. примечание к табл. 2.

у этих анионов наблюдается значительное искажение длин связей (и валентного угла Br<sub>4</sub>I<sub>3</sub>Br<sub>4</sub><sup>v</sup> у одного из них) — см. табл. 2. Как видно, длины связей I<sub>1</sub>—I<sub>2</sub> и I<sub>3</sub>—I<sub>4</sub> значительно меньше, а связей I<sub>1</sub>—Br<sub>2</sub> и I<sub>3</sub>—Br<sub>4</sub> — заметно больше среднестатистических длин связей: I—I 2,918(43) Å для анионов I<sub>3</sub><sup>-</sup> и I—Br 2,709(35) Å для анионов Br—I—Br (см. сноску на стр. 140).

В изоморфных структурах **I** и **II** их 2.2.2-дикатионы, расположенные на кристаллографической оси 2, имеют весьма близкие соответствующие геометрические параметры — длины связей, валентные и торсионные углы. И эти 2.2.2-дикатионы почти одинаковым образом немного разупорядочены: два их независимых неводородных атома занимают по две позиции — основные O<sub>13</sub> и C<sub>14</sub> и малозаселенные O<sub>13</sub><sup>v</sup> и C<sub>14</sub><sup>v</sup>.

2.2.2-Дикатионы в **I** и **II** имеют следующие средние длины ковалентных связей: N<sup>+</sup>—C 1,502(4), O—C 1,422(4) и C—C 1,500(4) Å. Их средняя длина связей N<sup>+</sup>—C совпадает со среднестатистической, а средние длины связей O—C и C—C немного и заметно меньше соответ-

вующих среднестатистических длин связей:  $N^+(sp^3)-C(sp^3)$  1,502(15) Å для фрагментов  $NN^+(—C)_3$ ,  $O—C(sp^3)$  1,426(11) Å для фрагментов  $C(sp^3)—O—CH_2—C(sp^3)$ , и  $C(sp^3)—C(sp^3)$  1,524(14) Å для фрагментов  $C(sp^3)—CH_2—CH_2—C(sp^3)$  [ 6 ]. Подобное эффективное сокращение внутрициклических связей С—С хорошо известно для краун-эфиров [ 7 ].

У 2.2.2-дикатионов в **I** и **II** все валентные углы С—N—С и почти все валентные углы С—О—С (кроме  $C_{12}O_{13}C_{14}$  в **I**) несколько больше идеального тетраэдрического угла  $109,5^\circ$ . И у этих дикатионов межатомное расстояние  $N_1 \cdots N_1^v$  равно 5,762(6) Å в **I** и 5,820(7) Å в **II**.

2.2.2-Дикатионы в **I** и **II** имеют одинаковую конформацию типа *эндо—эндо*, при которой два их атома  $N_1$  и  $N_1^v$  (при протонированных атомах азота  $N_1$  и  $N_1^v$ ) направлены внутрь полости дикатиона. Их конформация характеризуется торсионными углами  $\tau$  в табл. 3. Как видно, у этих дикатионов все углы  $\tau$  вида  $X—C—C—Y$  ( $X, Y = N, O$ ) — синклиальные (типа *гош*) — находятся в диапазоне  $\pm(60 \pm 20)^\circ$ , из всех их углов  $\tau$  вида  $C—N—C—C$  — половина — синклиальные и половина — анти-*перу*-планарные (типа *транс*) — находятся в диапазоне  $180 \pm 10^\circ$ . И большинство их углов  $\tau$  вида  $C—O—C—C$  — типа *транс* (без учета малозаселенных позиций  $O'_{13}$  и  $C'_{14}$ ), и лишь два из них —  $C_6O_7C_8C_9$  и симметричный ему — типа *гош*. Заметим, что у этих 2.2.2-дикатионов соответствующие основным и малозаселенным позициям *гош*-углы  $\tau$  —  $O_{13}C_{14}C_{14}^vO_{13}^v$  и  $O'_{13}C'_{14}C'_{14}{}^vO'_{13}{}^v$  имеют противоположные знаки.

В структурах **I** и **II** внутри их 2.2.2-дикатионов имеются трифуркатные водородные связи типа  $N^+—H(\cdots O)_3$ . Эти Н-связи образованы атомами  $N_1$  и  $N_1^v$ , каждый из которых участвует одновременно в трех очень слабых Н-связях с тремя соседними эфирными О-атомами 2.2.2-дикатиона; атом  $N_1$  — с атомами  $O_4$ ,  $O_7^v$  и  $O_{13}$ . Диапазон межатомных расстояний  $N \cdots O$  у этих слабых трифуркатных Н-связей равен 2,40—2,45 Å.

В кристаллических структурах **I** и **II** имеются межиионные контакты типов  $C—H \cdots Br$  и  $C—H \cdots I$  между атомами водорода 2.2.2-дикатионов и атомами  $Br$  и  $I$  тригалогенидных анионов. Согласно критериям, изложенным в [ 8 ], наиболее сокращенные из этих контактов следует рассматривать как необычные слабые Н-связи. Поскольку координаты соответствующих атомов Н в данной статье не приведены, то подробно эти слабые Н-связи здесь не обсуждаются. Укажем также, что в кристаллах **I** и **II** отсутствуют сокращенные межанионные контакты типов  $Br \cdots Br$ ,  $Br \cdots I$  и  $I \cdots I$  между атомами тригалогенидных анионов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применения. — М.: Мир, 1986.
2. Чехлов А.Н. // Журн. структур. химии. — 2005. — **46**, № 3. — С. 585 — 590.
3. North A.C.T., Phillips D.C., Mathews F.S. // Acta Crystallogr. — 1968. — **A24**, N 3. — P. 351 — 359.
4. Sheldrick G.M. The SHELX-97 manual. — Göttingen (Germany) : Univ. of Göttingen, 1997.
5. International tables for crystallography. Vol. C. — Dordrecht (Netherlands) : Kluwer Academic Publishers, 1992.
6. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. — 1987. — N 12. — P. S1 — S19.
7. Van Eerden J., Harkema S., Feil D. // Acta Crystallogr. — 1990. — **B46**, N 2. — P. 222 — 229.
8. Taylor R., Kennard O. // J. Amer. Chem. Soc. — 1982. — **104**, N 19. — P. 5063 — 5070.