

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИМ. А.Н. НЕСМЕЯНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

на правах рукописи

Долгушин Федор Михайлович

**Структурная химия молекулярных архитектур «гость-хозяин»
на основе металлосодержащих ($M = Hg^{II}, Cu^I, Ag^I$)
макроциклических кислот Льюиса**

02.00.04 - Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва 2018

Содержание

	Стр.
Общая характеристика работы	5
Введение	11
ГЛАВА 1. Полиядерные архитектуры, содержащие циклическую тримерную перфтор-<i>o</i>-фенилен ртуть (L1)	19
1.1. Комплексы макроцикла L1 с анионами	19
<i>1.1.1. Комплексы с одноатомными анионами галогенов</i>	19
<i>1.1.1.1. Многопалубные сэндвичевые комплексы с галогенид-анионами</i>	19
<i>1.1.1.2. Сэндвичевые комплексы с галогенид-анионами</i>	22
<i>1.1.2. Комплексы с линейными анионами</i>	42
<i>1.1.2.1. Многопалубный сэндвичевый комплекс с тиоцианат-анионом</i>	42
<i>1.1.2.2. Сэндвичевый комплекс с цианоборогидрид-анионом</i>	44
<i>1.1.3. Комплексы с кислородсодержащими анионами</i>	49
<i>1.1.3.1. Сэндвичевые комплексы с тетраэдрическим сульфат-анионом и плоско-тригональным нитрат-анионом</i>	49
<i>1.1.3.2. Влияние катиона на строение сэндвичевых комплексов с нитрат-анионом</i>	52
<i>1.1.3.3. Четырехртутный макроцикл (<i>o</i>-C₆F₄Hg)₄ (L2) в смешанном сэндвичевом комплексе с сульфат-анионом</i>	57
<i>1.1.4. Комплексы с полиэдрическими и металлокомплексными анионами</i>	69
<i>1.1.4.1. Комплексы с полиэдрическими дианионами [B₁₀H₁₀]²⁻ и [B₁₂H₁₂]²⁻</i>	69
<i>1.1.4.2. Комплексы с металлокомплексными анионами [Fe(CN)₆]³⁻ и [Fe(CN)₅NO]²⁻</i>	80
1.2. Комплексы макроцикла L1 с нейтральными молекулами	89
<i>1.2.1. Стереохимия соединений двухвалентной ртути и ван-дер-ваальсовый радиус (R_{vdw}) атома ртути (по литературным данным)</i>	89
<i>1.2.2. Комплексы с нейтральными основаниями Льюиса, содержащими нитрильную группу</i>	99
<i>1.2.3. Комплексы с монофункциональными кислородсодержащими основаниями Льюиса</i>	108

1.2.4. Комплексы с нитросоединениями	124
1.2.5. Комплексы с нейтральными бифункциональными основаниями Льюиса	134
1.2.6. Комплексы с ароматическими соединениями	152
1.2.6.1. Обзор литературы	153
1.2.6.2. Структурное исследование комплексов макроцикла L1 с небензоидными ароматическими молекулами	163
1.2.7. Комплексы с краун-эфирами и их тиа аналогами	179
1.2.7.1. Комплексы с краун-эфирами	179
1.2.7.2. Комплексы с тиакраунами	190
1.2.8. Макроцикл L1 в среде координирующих растворителей	197
1.2.8.1. Кристаллические структуры аддуктов с этанолом, метанолом и ТГФ	197
1.2.8.2. Модели связывания в комплексах макроцикла L1 с нейтральными основаниями Льюиса	210
1.2.9. Межмолекулярные взаимодействия в кристаллических структурах макроцикла L1	222
ГЛАВА 2. Структурная химия неплоских ртутьсодержащих макроциклов и их комплексов «гость-хозяин»	250
2.1. Циклическая перфтор-о,о'-бифенилен ртуть	252
2.1.1. Структура макроцикла L3 и координация с нейтральными гостевыми молекулами	253
2.1.2. Структура макроцикла L4 и координация с нейтральными гостевыми молекулами	263
2.2. Комплексы макроциклов L3 и L4 с галогенид-анионами	271
2.2.1. Цепочечные структуры комплексов макроцикла L3 с хлорид-, бромид- и иодид-анионами	271
2.2.2. Пирамидальные комплексы макроцикла L3 с фторид-, хлорид- и бромид-анионами	274
2.2.3. Комплекс макроцикла L4 с хлорид анионом	278
2.3. Циклическая пентамерная перфторизопропилиденртуть (L5). Структура макроцикла и координация с анионами	283

ГЛАВА 3. Комплексообразование тримерных макроциклических пиразолатов меди(I) и серебра(I) с органическими и металлоорганическими основаниями	297
<i>3.1. Литературный обзор</i>	299
<i>3.2. Структурная химия молекулярных комплексов тримерных макроциклических пиразолатов {Cu₃} и {Ag₃}. Конкуренция электрононасыщенных групп при координации с макроциклами</i>	324
3.2.1. <i>Взаимодействие с триэтиламин-бораном</i>	325
3.2.2. <i>Взаимодействие с металлоорганическими соединениями, содержащими π-электронные лиганды</i>	330
3.2.3. <i>Взаимодействие с карбонильными соединениями</i>	340
3.2.3.1. <i>Комплексы с бензофеноном</i>	341
3.2.3.2. <i>Комплексы с ацетилферроценом и фенилацетилферроценом</i>	348
3.2.4. <i>Взаимодействие с пентафосфаферроценом</i>	357
ГЛАВА 4. Экспериментальная часть	367
<i>4.1. Рентгеноструктурные исследования</i>	367
<i>4.2. Квантово-химические расчеты</i>	369
<i>4.3. Использование Кембриджского банка структурных данных (КБСД)</i>	370
Основные результаты и выводы	372
Список литературы	374
Приложение	403

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Открытие в 60-х годах прошлого века [1, 2, 3] селективного связывания катионов щелочных и щелочноземельных металлов донорными макроциклическими лигандами (краун-эфирами и их гетероаналогами, криптандами или другими трехмерными рецепторами) явилось важным этапом в решении многих задач современной координационной химии, связанных, например, с дизайном супрамолекулярных систем, катализом, материаловедением или аналитическими приложениями. Одновременно была сформулирована не менее важная проблема распознавания и селективного связывания анионов [4]. Значимость задачи во многом обусловлена выявлением исключительно важной роли сайтов связывания и каналов транспорта анионов в биологических системах. Тем не менее, нековалентная координационная химия для анионов развивалась относительно медленно по сравнению с химией хозяев для катионов [5, 6]. В полной мере проблема создания эффективных систем для связывания анионов не решена и в настоящее время, что, несомненно, сдерживает развитие многочисленных направлений в неорганической, координационной и металлоорганической химии.

Основная концепция рецепторов (хозяев) для анионов (гостей) базируется на создании макроциклических, полициклических или каркасных соединений, обеспечивающих образование комплементарной системы водородных связей с анионом, который выступает в качестве акцептора протонов, что собственно и является одним из основных и начальных актов химического взаимодействия в системе «рецептор-анион». Однако в данной схеме возможен другой подход, когда в качестве рецепторов анионов используются макроциклические металлосодержащие полидентатные кислоты Льюиса – своеобразные антиподы краун-эфиров. В противоположность краун-эфирам и их тиа- и азааналогам, циклические полидентатные кислоты Льюиса содержат в макроциклической цепи несколько электронодефицитных атомов и способны эффективно связывать анионы. Такие макроциклы получили название «антикрауны». Важное преимущество антикраунов заключается в относительной прочности и высокой направленности льюисовских координационных взаимодействий кислота-основание. Кроме того, антикрауны повышают стабильность комплекса за счет

макроциклического и хелатного эффектов, а также более строгой предорганизации центров координации. Все это делает макроциклические металлосодержащие полидентатные кислоты Льюиса перспективными для поиска эффективных и селективных рецепторов анионов. Отсутствие к началу нашей работы систематизированных сведений о молекулярной и кристаллической структуре комплексов «гость-хозяин» на основе антикраунов и особенностях координационных взаимодействий, отвечающих за реализацию этих необычных надмолекулярных архитектур, затрудняло поиск взаимосвязей между строением комплексов и их свойствами и разработку подходов направленного синтеза новых перспективных соединений. Для развития нового направления супрамолекулярной химии стала актуальной задача проведения систематического структурного исследования комплексов «гость-хозяин» серии металлосодержащих макроциклов различного строения с анионами и нейтральными молекулами.

Цель работы. Развитие структурной химии нового класса супрамолекулярных соединений типа «гость-хозяин» на основе металлосодержащих макроциклических полидентатных кислот Льюиса, выступающих в качестве рецепторов (хозяев) для анионов или нейтральных оснований Льюиса (гостей).

Для достижения поставленной цели решались следующие *задачи*:

- изучение молекулярного строения и кристаллохимический анализ комплексов металлосодержащих макроциклических молекул с анионами и нейтральными молекулами разнообразного состава;
- выявление и систематизация структурных типов комплексов и способов связывания гостевой молекулы;
- определение конкурирующей способности различных электрононасыщенных фрагментов гостевых молекул при координации с металлосодержащим макроциклом;
- изучение природы и энергетических характеристик невалентных взаимодействий между молекулами хозяина и гостя;
- установление закономерностей формирования супрамолекулярных ассоциатов за счет невалентных взаимодействий хозяин-гость и хозяин-хозяин.

Методы и объекты исследования. В наиболее полном объеме такая информация может быть получена из данных современного структурного исследования,

включающего широкий набор экспериментальных, статистических и теоретических методов (рентгеноструктурное исследование монокристаллов, использование программных возможностей Кембриджской базы структурных данных (КБСД), квантовохимические расчеты изолированных комплексов, их супрамолекулярных ассоциатов и периодических структур). Для того чтобы максимально широко охарактеризовать новый класс соединений, предложенный комплексный подход применялся для изучения комплексов семи различных макроциклов (три из них впервые описаны в ходе выполнения работы), отличающихся типом ионов металлов (Hg^{II} , Cu^{I} , Ag^{I}), их числом (от трех до пяти), а также природой органических фрагментов (перфторированные ароматические, алифатические, пиразолатные), связывающих ионы металлов в циклическую систему. Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) монокристаллов – наиболее объективным в настоящее время методом прямого определения строения химических соединений – изучалось строение комплексов макроциклов со следующими гостевыми анионами и молекулами: одноатомные галогенид-анионы (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), линейные анионы ($[\text{SCN}]^-$, $[\text{BH}_3\text{CN}]^-$), кислородсодержащие анионы ($[\text{NO}_3]^-$, $[\text{SO}_4]^{2-}$), гексагональный анион ($[\text{SiF}_6]^{2-}$), полиэдрические анионы ($[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SCN}]^{2-}$), металлокомплексные анионы ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$), нейтральные карбонильные, нитрильные, ароматические соединения, амиды, сульфоксиды и фосфороксиды, нитро соединения, ферроцен и его производные, сложные эфиры, спирты, краун-эфиры и их гетероаналоги. Для получения полной картины систематизация и поиск закономерностей проводились с учетом результатов как собственных рентгеноструктурных исследований, так и имеющихся в литературе данных для родственных соединений (с привлечением возможностей КБСД).

Монокристаллы для структурных исследований предоставлены сотрудниками ИНЭОС РАН: д.х.н. В.М.-Б.Шуром, к.х.н. И.А.Тихоновой, к.х.н. К.И.Тугашовым, к.х.н. А.А.Яковенко, асп. Д.А.Грибаневым (лаборатория металлокомплексной активации малых молекул, соединения ртути содержащих макроциклов) и д.х.н. Е.С.Шубиной, д.х.н. О.А.Филипповым, к.х.н. А.А.Титовым, к.х.н. В.Н.Цупревой, асп. Е.А.Гусевой (лаборатория гидридов металлов, соединения пиразолатов меди и

серебра). Автор благодарит всех перечисленных коллег за предоставление объектов исследования и многолетнее плодотворное сотрудничество.

Научная новизна и практическая значимость работы. Заключается в получении экспериментальных данных о молекулярной и кристаллической структуре 93 новых супрамолекулярных комплексов «гость-хозяин» на основе металлосодержащих макроциклических полидентатных кислот Льюиса с необычным типом молекулярной архитектуры, в которых в качестве центральной комплексообразующей частицы выступает не катион или атом металла, как это характерно для классической координационной химии, а анион либо донорный атом неметалла. Применение комплексного подхода для изучения этих систем позволило:

- Определить основные структурные типы нового класса соединений: *пирамидальные (полусэндвичевые)* комплексы состава 1:1 (на одну молекулу макроцикла приходится одна нуклеофильная частица), *бипирамидальные* комплексы, где с одним макроциклом координированы два нуклеофила, и *сэндвичевые* комплексы, содержащие одну нуклеофильную частицу на две молекулы макроцикла. Для всех этих соединений характерно присутствие общего фрагмента, в котором анион (или нейтральный нуклеофил) симметрично координирован со всеми атомами металла макроцикла. Выгодность такой координации обусловлена кооперативным характером взаимодействия.
- Продемонстрировать принципиальную способность ртутьсодержащих макроциклов взаимодействовать с широким спектром анионов (одноатомные анионы галогенов, плоско-тригональные и тетраэдрические кислородсодержащие анионы, полиэдрические борогидридные и металлокомплексные анионы).
- Структурно охарактеризовать тримерный и тетрамерный ртутьсодержащие макроциклы, в которых атомы ртути объединены в циклическую систему перфторированными бифениленовыми лигандами, а также описать комплексообразование этих макроциклов с галогенид-анионами и нейтральными гостевыми молекулами.
- Продемонстрировать, что макроциклические пиразолаты меди и серебра проявляют свойства полидентатной кислоты Льюиса по отношению к нейтральным карбонильным и металлоорганическим соединениям.

- Описать конкурентные свойства различных электрононасыщенных фрагментов гостевых молекул при координации с металлосодержащими макроциклами и установить корреляцию между донорной способностью основания Льюиса и прочностью координации с макроциклами.
- Выявить геометрические и энергетические характеристики двух основных типов взаимодействий в рассматриваемых системах: координационные взаимодействия донорно-акцепторного типа в комплексах «гость-хозяин» и межмолекулярные взаимодействия (в основном за счет дисперсионных сил) между молекулами хозяина ответственные за реализацию различных способов супрамолекулярной организации комплексов в кристаллическом состоянии.
- Показать, что плоские ртутьсодержащие макроциклы в кристаллическом состоянии формируют устойчивые супрамолекулярные ассоциаты в виде «стэкинг-димеров» за счет Hg...л и л...л взаимодействий. Напротив, плоские макроциклические пиразолаты меди и серебра объединяются в кристаллическом состоянии в основном за счет металлофильных взаимодействий.

Таким образом, в результате выполненной работы выявлены основные закономерности строения нового класса координационных соединений металлосодержащих макроциклических полидентатных кислот Льюиса с анионами и нейтральными электронодонорными молекулами, а также определены геометрические и энергетические характеристики невалентных взаимодействий, ответственных за формирование комплексов и их супрамолекулярную ассоциацию в кристалле, что открывает возможность проведения направленного дизайна перспективных молекулярных материалов на их основе.

Личный вклад автора. Выбор темы, постановка цели и задач исследования, анализ литературы, обсуждение и обобщение всех полученных результатов, формулирование научных положений и выводов, которые выносятся на защиту, принадлежат автору настоящей работы. Дифракционные эксперименты, расшифровки структур, интерпретация результатов структурных и расчетных исследований выполнены автором лично.

Выражаю искреннее уважение и особую благодарность моим наставникам чл.-корр. РАН д.х.н. проф. Ю.Т.Стручкову, чл.-корр. РАН д.х.н. проф. М.Ю.Антипину и к.х.н. З.А.Стариковой, существенно повлиявших на выбор тематики работы и

оказавших неоценимую помощь в проводимых исследованиях. Я также благодарен акад. РАН д.х.н. проф. И.Л.Еременко, к.х.н. А.И.Яновскому, д.х.н. К.А.Лысенко, д.х.н. А.А.Корлюкову, к.х.н. К.Ю.Супоницкому, к.х.н. И.В.Федянину, к.х.н. А.Ф.Смолякову, к.х.н. А.В.Вологжаниной, Д.Ю.Антонову, А.А.Яковенко, И.В.Комкову за помощь в работе и плодотворные дискуссии.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на Европейской кристаллографической конференции (Лунд 1995), Национальной кристаллохимической конференции (Черноголовка 2000, Суздаль 2013, 2016), Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Киев 2003, Казань 2014), Четвертых научных чтениях памяти члена-корреспондента РАН Ю. Т. Стручкова (Москва 2005), Международной летней школе «Супрамолекулярные системы в химии и биологии» (Туапсе 2006, 2008), Международной школе-конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (Туапсе 2012), Международном симпозиуме «Методы и приложения вычислительной химии» (Харьков 2013), XXVI Международной конференции по металлоорганической химии (Саппоро 2014).

Публикации. Основные результаты исследований представлены в 33 статьях в рецензируемых отечественных и международных научных журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав основной части, в которых изложены и проанализированы результаты проведенных исследований, экспериментальной части, выводов, списка литературы (331 ссылка) и приложения. Материал диссертации изложен на 429 страницах и включает 8 схем, 60 таблиц и 112 рисунков.

ВВЕДЕНИЕ

Впервые идея создания систем, способных к молекулярному распознаванию анионов, была предложена в компании Du Pont в 1968г. при изучении комплексообразования галогенидов с макробициклическими молекулами [4]. Несмотря на то, что работа появилась почти одновременно с работой С. J. Pedersen [1] о синтезе краун-эфиров и установлении их способности образовывать комплексы включения с катионами металлов, «нековалентная» координационная химия анионов развивалась заметно медленнее химии хозяев для катионов. Для этого существуют объективные причины, обусловленные отличиями в требованиях к макроциклической системе способной к включению анионных частиц [7]:

- анионы являются электронно и координационно насыщенными частицами и поэтому плохо вступают в дополнительные взаимодействия;
- их размер требует создание существенно увеличенных макроциклических систем, по сравнению с аналогами для связывания катионов;
- электрофильные центры макроцикла обладают повышенной реакционной способностью по отношению к среде и в результате макроциклы неустойчивы;
- синтез таких систем не отличается простотой.

В основном рецепторами анионов рассматриваются системы, содержащие несколько активных протонсодержащих фрагментов, пригодных доноров протона для образования водородных связей с анионом. Связывание анионов протонированными криптандами, катапинандами и другими макроциклами, содержащими несколько оиевых центров, подробно описано во многих монографиях (см. например [5, 6]).

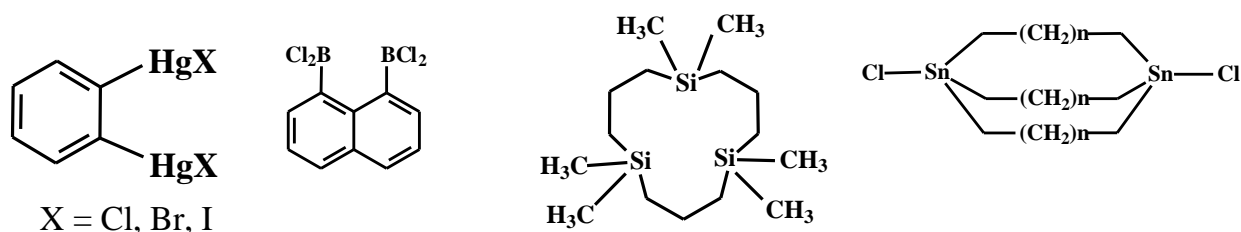
Принципиально иной подход заключается в использовании в качестве рецепторов анионов макроциклических соединений, содержащих несколько атомов, обладающих свойствами кислоты Льюиса – своеобразных антиподов краун-эфиров. Такие системы получили название «антикрауны», принимая во внимание заряд-инвертированную аналогию с краун-эфирами (термин был предложен проф. М. F. Hawthorne в 1991 г. [8]). Важное преимущество антикраунов заключается в относительной прочности и высокой направленности льюисовских координационных взаимодействий кислота-основание. Кроме того, антикрауны могут повышать стабильность комплекса за счет макроциклического и

хелатного эффектов, а также более строгой предорганизации нескольких атомов, обладающих свойствами кислоты Льюиса, для реализации многоцентрового взаимодействия. Это делает макроциклические полидентатные кислоты Льюиса перспективными для поиска эффективных и селективных рецепторов анионов.

Значение кислот Льюиса для активации функциональных групп и применения в органическом синтезе и катализе известны давно. Один из характерных примеров, реакция Дильса-Альдера между метил акрилатом и бутадиеном, которая многократно ускоряется в присутствии эквимольного количества $AlCl_3$ [9, 10]. Координация электрононасыщенного центра органической молекулы Льюисовой кислотой приводит к дополнительной поляризации связей и перераспределению электронной плотности в молекуле, влияя на кинетику дальнейших реакций. Можно ожидать, что эффект будет существенно усилен при одновременной координации с двумя и более атомами, обладающими свойствами кислоты Льюиса.

Первое систематическое исследование координационной химии кислот Льюиса, которые могут выступать как полифункциональные акцепторы и координировать центральный донорный атом, было опубликовано в 1966 году и в следующих работах тех же авторов [11, 12, 13]. В работах описана серия бидентатных кислот Льюиса, представляющих собой различные дибораны. К удивлению, результаты этих работ, продемонстрировавших способность двух соседних акцепторных центров одновременно взаимодействовать с электронодонорным атомом другой молекулы, не вызвали интереса со стороны химического сообщества. Только с середины 1980-х годов, к этой идее обратились сразу несколько научных групп. Например, в работах проф. J. D. Wuest с сотр. исследована способность производных 1,2-фенилендиртути координировать галогенид-анионы [14, 15] и нейтральные нуклеофилы [16, 17, 18]. В частности, была продемонстрирована возможность полидентатной координации атома кислорода карбонильной группы с несколькими (вплоть до четырех) центрами, обладающими свойствами кислоты Льюиса. Учитывая, что кинетические факторы будут дестабилизировать ассоциацию нескольких молекул, удачным способом предорганизации более двух центров со свойствами кислоты Льюиса для одновременной полидентатной координации с нуклеофилом оказалось создание макроциклических систем соответствующего размера и строения. Первые сообщения об успешной

реализации этой идеи на примере оловосодержащих и кремнийсодержащих макроциклов появились в конце 1980-х годов. Методом ^{119}Sn ЯМР спектроскопии показана способность оловосодержащих макроциклов селективно связывать различные галогенидные анионы в зависимости от размера макроцикла и числа атомов олова [19, 20, 21, 22, 23]. Синтезирован трехчленный кремнийсодержащий макроцикл и изучены его транспортные свойства по отношению к галогенидным анионам [24]. Некоторые из перечисленных примеров полидентатных кислот Льюиса представлены на схеме:



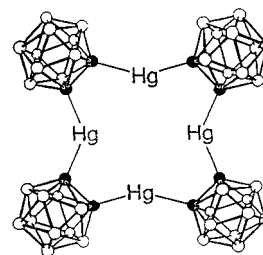
Однако основное развитие этого направления супрамолекулярной химии комплексов «гость-хозяин» связано с успехами координационной химии полиртутьсодержащих макроциклов (см. обзорные статьи [25, 26, 27, 28, 29]). К настоящему времени накоплен обширный фактический материал по различным аспектам химии этих новых реагентов, проявляемым каталитическим свойствам, способности к фосфоресценции, описаны их спектральные характеристики в растворе и твердом состоянии. Многие из полученных комплексов, как с анионами, так и с нейтральными основаниями Льюиса и ароматическими молекулами, охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа. Результаты структурных исследований позволили получить сведения о строении комплексов «гость-хозяин» и характеристиках донорно-акцепторных взаимодействий, отвечающих за образование комплексов, выявить корреляции с физическими и химическими свойствами. Поскольку большинство комплексов надежно детектируются только в кристаллическом состоянии, можно считать, что именно структурные данные сделали возможным широкое развитие этого нового направления координационной химии.

К началу нашей работы в 1992 г. имелся ограниченный набор изученных кристаллических структур комплексов «гость-хозяин» на основе

металлосодержащих макроциклических полидентатных кислот Льюиса, и в частности на основе ртути содержащих макроциклов.

В группе проф. J. D. Wuest были синтезированы четырехртутные макроциклы, содержащие два 1,2-фенилендиртутных фрагмента, объединенных двумя перфторглутаратами. Для этих макроциклов описано строение нейтральных аддуктов с ТГФ и 1,2-диметоксиэтаном [30, 31]. Однако дальнейшие исследования группы были направлены на изучение других систем, и данные о свойствах подобных макроциклов остались немногочисленны и фрагментарны [32].

Особое место в координационной химии комплексов «гость-хозяин» на основе полиртути содержащих макроциклов занимают работы группы проф. M. F. Hawthorne. В 1991 г. при меркурировании дилитий-*o*-карборана $o\text{-B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2\text{Li}_2$ сулемой получили комплекс хлоридного аниона с *o*-карборанилртутным макроциклом $(o\text{-B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2\text{Hg})_4$ [8]. Авторы отводят ключевую роль в этой реакции аниону хлора, по-видимому, играющему роль темплатного центра, вокруг которого происходит в одну стадию сборка макроциклической молекулы, содержащей четыре атома ртути в цикле. Был выделен и структурно охарактеризован комплекс состава 1 : 1, в котором анион хлора расположен в центре плоского 12-членного цикла, образованного четырьмя атомами ртути и восемью *o*-карборанильными атомами углерода, и симметрично координирован со всеми четырьмя атомами ртути. Позже были опубликованы данные о получении и строении комплекса с иодидным анионом [33] и структура самого макроцикла с координированными молекулами растворителя ТГФ [34].



Эти работы положили начало серии публикаций, посвященных исследованию *o*-карборанилртутных макроциклов с тремя или четырьмя атомами ртути в макроциклической цепи и с разным набором заместителей в *o*-карборановых фрагментах. Изучалась способность *o*-карборанилртутных макроциклов связывать различные анионы и нейтральные электронодонорные молекулы, их каталитические свойства, возможность использования в анион-селективных электродах и оптических сенсорах. Многие аспекты исследований отражены в обзорных работах [26, 35, 36, 37, 38].

Наиболее подробно в ряду полиртутьсодержащих макроциклов изучена координационная химия циклической тримерной перфтор-*орто*-фениленртути, $(C_6F_4Hg)_3$ (**L1**). Соединение **L1** было синтезировано в 1968 году пиролизом ртутной соли тетрафторфталевой кислоты при $300^\circ C$ в вакууме с выходом 83% [39]. В дальнейшем для синтеза предлагались и другие способы, однако их эффективность существенно ниже [40, 41]. Тримерное строение макроцикла **L1** установлено РСА его кристаллосольвата (по терминологии авторов) с 4-фенилпиридином [42]. Согласно структурным данным макроцикл плоский, все внутримолекулярные расстояния Hg...Hg примерно одинаковы (3.59 Å), длины связей Hg-C (2.09 Å) имеют стандартные значения, а углы C-Hg-C (176°) близки к идеальному значению 180° . В этой же работе различными физико-химическими методами (термогравиметрический анализ, ИК спектроскопия) продемонстрирована способность макроцикла **L1** образовывать аддукты с полярными органическими молекулами (амидами, аминами, ацетоном, диметилсульфоксидом) за счет слабых взаимодействий преимущественно ван-дер-ваальсового типа.

Использование макроцикла **L1** как тридентантной кислоты Льюиса в качестве рецептора анионных частиц было предложено проф. В. Б. Шуром. Первые исследования были проведены для нефторированного аналога макроцикла **L1**, циклической тримерной *о*-фениленртути $(C_6H_4Hg)_3$ [43]. Оказалось, что нефторированный макроцикл образует комплексы с галогенид-анионами, что подтверждалось данными ЯМР ^{199}Hg спектроскопии. Однако из-за слабости взаимодействий комплексы не удалось выделить в индивидуальном состоянии. Использование перфторированного макроцикла **L1** позволило не только выделить комплексы с галогенид-анионами в индивидуальном состоянии, но и определить их строение в кристалле [44, 45].

Макроцикл **L1** обладает следующими преимуществами. Во-первых, благодаря наличию в молекуле большого числа электроноакцепторных атомов фтора резко возрастает льюисовская кислотность ртутных центров, а значит, и эффективность макроцикла в связывании анионных частиц и нейтральных нуклеофилов. Во-вторых, плоское строение макроцикла не создает стерических затруднений для кооперативного связывания атомов ртути с льюисовоосновным центром лиганда, что позволяет максимально реализовать координационные возможности атомов

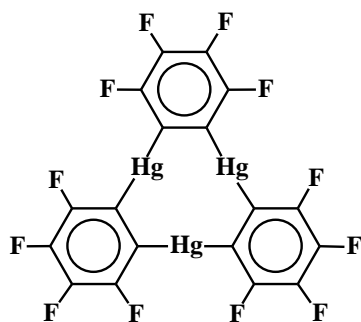
ртути и как следствие предполагает максимальное разнообразие образующихся комплексов гость-хозяин. Поэтому макроцикл **L1** оказался удобным модельным соединением для изучения закономерностей строения координационных комплексов антикраунов с анионами и нейтральными основаниями Льюиса, выявления структурных типов комплексов, их супрамолекулярных ассоциатов, типичных межатомных взаимодействий, отвечающих за образование комплексов и их самоорганизацию в кристаллах.

Как видно из этой краткой исторической справки, координационная химия металлосодержащих макроциклических полидентатных кислот Льюиса, способных эффективно связывать разнообразные анионы, к началу настоящей работы основывалась на нескольких удачных примерах, с небольшим набором структурной информации о строении комплексов. Учитывая, что развитие супрамолекулярной химии комплексов «гость-хозяин» на основе металлосодержащих макроциклов проходило одновременно с нашей работой и во многом базировалось на результатах рентгеноструктурных исследований, в диссертации отсутствует литературный обзор в обычном понимании. Необходимые литературные данные будут привлекаться при обсуждении соответствующих соединений для получения наиболее полной информации о геометрическом и электронном строении комплексов, их физико-химических свойствах, поведении в растворе, характеристиках межатомных взаимодействий. Для создания общей картины и возможности сделать выводы о структурной химии всего класса соединений, нами выполнены исследования широкого ряда металлосодержащих макроциклических кислот Льюиса, отличающихся по составу и строению. Все металлосодержащие макроциклы, комплексы которых описаны в диссертационной работе, представлены на Схеме 1.

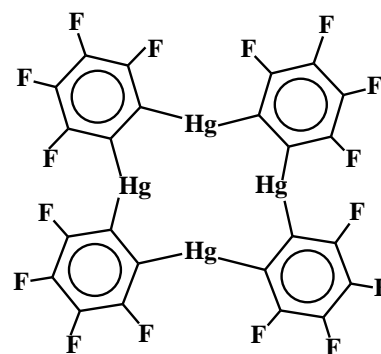
Заметим, что, хотя применение к описываемым архитектурам термина «комплексы гость-хозяин» не всегда полностью отражает механизмы взаимодействия между ними в процессе формального инкапсулирования гостевой молекулы в полость хозяина и формирования соединения в кристаллическом состоянии, можно, на наш взгляд, ограничиться этим термином для простоты описания структурных особенностей систем. Как будет показано в диссертации, расположение гостя в полости макроцикла встречается редко и ограничено

несколькими примерами комплексов с одноатомными анионами галогенов. В большинстве случаев, гостевая молекула расположена над полостью макроцикла, что определяется несоответствием размера полости в изученных макроциклах и размерами гостей. Тем не менее, для всех соединений, рассмотренных в диссертации, вводится единая терминология: металлосодержащие макроциклы определяются как молекулы «хозяина», анионы или нейтральные нуклеофилы определяются как молекулы «гостя», а их ассоциаты в кристаллическом состоянии, представляющие собой надмолекулярные архитектуры, определяются как «комплексы». В таких сложных системах наблюдается несколько разных типов взаимодействий между металлосодержащим макроциклом, где активными центрами являются в основном ионы металла, и «гостем», который, как правило, содержит донорные центры (атомы кислорода, серы, азота, кратные связи Э=Э, или даже связи Э-Н). Кроме того, ароматические фрагменты (или их аналоги) макроцикла также способны к стэкинг взаимодействию между собой или с другими молекулами или ионами с удобно расположенными π -донорными фрагментами. Таким образом, этот класс соединений лишь формально относится к координационным соединениям, структурная химия которых весьма необычна и активно развивается в настоящее время.

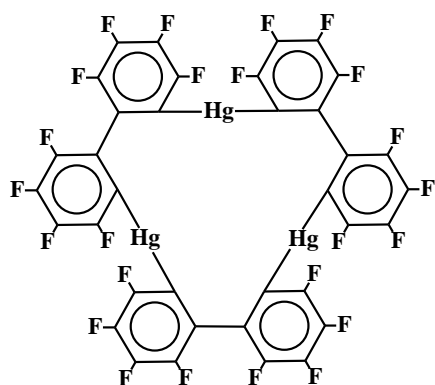
Схема 1. Металлосодержащие макроциклы, для которых проводились структурные исследования в диссертационной работе.



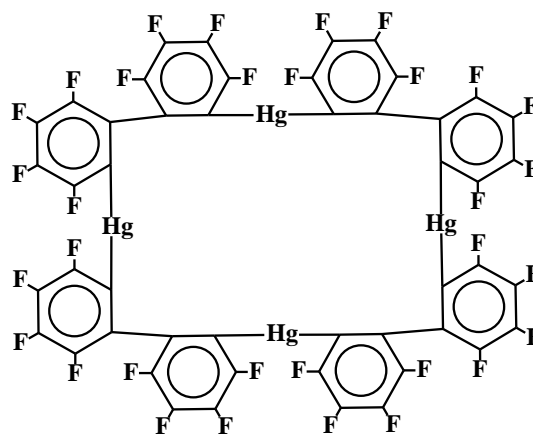
L1 (*o*-C₆F₄Hg)₃



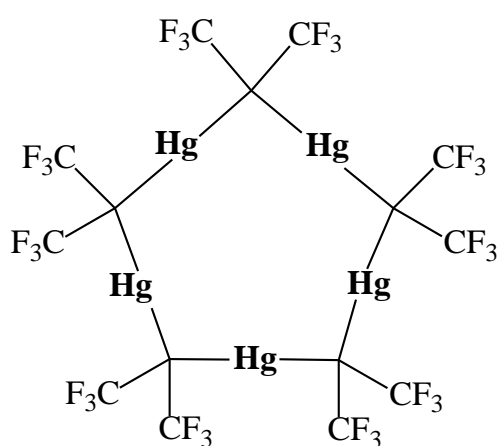
L2 (*o*-C₆F₄Hg)₄



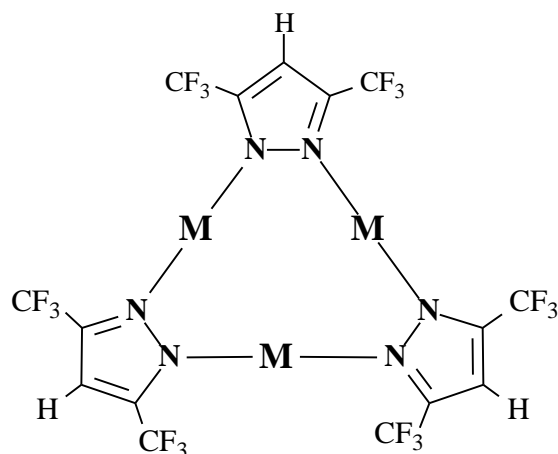
L3 (*o,o'*-C₆F₄C₆F₄Hg)₃



L4 (*o,o'*-C₆F₄C₆F₄Hg)₄



L5 [(CF₃)₂CHg]₅



{Cu₃} [{3,5-(CF₃)₂-Pz}Cu]₃

{Ag₃} [{3,5-(CF₃)₂-Pz}Ag]₃

ГЛАВА 1. Полиядерные архитектуры, содержащие циклическую тримерную перфтор-*o*-фенилен ртуть (L1)

1.1. Комплексы макроцикла L1 с анионами

1.1.1. Комплексы с одноатомными анионами галогенов

1.1.1.1. Многопалубные сэндвичевые комплексы с галогенид-анионами

Использование макроцикла **L1** как тридентантной кислоты Льюиса впервые было предложено проф. В. Б. Шуром с сотр. в конце 80-х годов прошлого века. Было показано, что макроцикл может связывать различные анионы, что дало основание назвать его “антикрауном”. Первоначальные исследования проводились для нефторированного аналога, циклической тримерной *o*-фенилен ртути (C₆H₄Hg)₃ [43]. Образование комплексов с галогенид-ионами детектировалось спектрами ЯМР ¹⁹⁹Hg. Однако из-за слабости взаимодействия между ионами комплексы не удалось выделить в индивидуальном состоянии и исследовать их строение. Поэтому в дальнейших исследованиях использовали перфторированный макроцикл **L1**, ионы ртути в котором обладают повышенной кислотностью Льюиса и, как следствие, способны образовывать намного более прочные связи с основаниями Льюиса. Это позволило выделить комплексы с анионами галогенов в индивидуальном состоянии и определить их строение в кристалле [44, 45].

Рентгеноструктурное исследование первых комплексов макроцикла **L1** с бромид- и иодид-анионами выполнено А. И. Яновским в лаборатории РСИ ИНЭОС РАН под руководством Ю. Т. Стручкова. Комплексы в кристалле представляют собой бесконечные цепи состава $\{[(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3\text{Hal}]_n\}^{n-}$, где Hal = Br или I, и имеют необычную архитектуру клиновидных многопалубных сэндвичей, в которых каждый галогенид-анион симметрично координирован с шестью атомами ртути двух соседних молекул макроцикла [44]. Фрагмент кристаллической структуры изоструктурных солей $[(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3\text{Hal}]^-[\text{PPh}_3\text{Me}]^+$, где Hal = Br (**1**) или I (**2**), представлен на Рисунке 1а. Аналогичное строение полианионной цепи наблюдается в кристаллической структуре $[(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3\text{Br}]^-[\text{PPh}_4]^+\cdot\text{CH}_2\text{Br}_2$ (**3**) [45],

т.е. замена внешнего противоиона на $[\text{PPh}_4]^+$ не приводит к изменениям в строении анионного комплекса $[(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3\text{Br}]^-$.

Все расстояния Hg-Hal в изоструктурных соединениях **1** и **2** укладываются в узкие интервалы значений и в среднем составляют 3.32 Å для Hg-Br⁻ и 3.43 Å для Hg-I⁻ (Таблица 1). Значения превышают сумму соответствующих ковалентных радиусов 1.32 Å (Hg), 1.20 Å (Br), 1.39 Å (I) [46], но заметно меньше суммы соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов: для атома ртути 1.75 Å (обоснование выбора такого радиуса дано в разделе 1.2.1), для галогенидных анионов – стандартные значения ионных радиусов 1.96 Å (Br⁻) и 2.20 Å (I⁻) [47]. Это указывает на образование в комплексах **1** и **2** вторичных координационных связей галогенид-анионов с ионами ртути макроцикла. В структуре **3** интервал значений для расстояний Hg-Br⁻ существенно увеличен, что, по-видимому, объясняется относительной слабостью вторичных взаимодействий и менее выраженным энергетическим минимумом, характеризующим данный тип связывания. Исчерпывающее описание вторичных взаимодействий, в том числе с участием атома ртути, можно найти в работах Л. Г. Кузьминой [48, 49, 50].

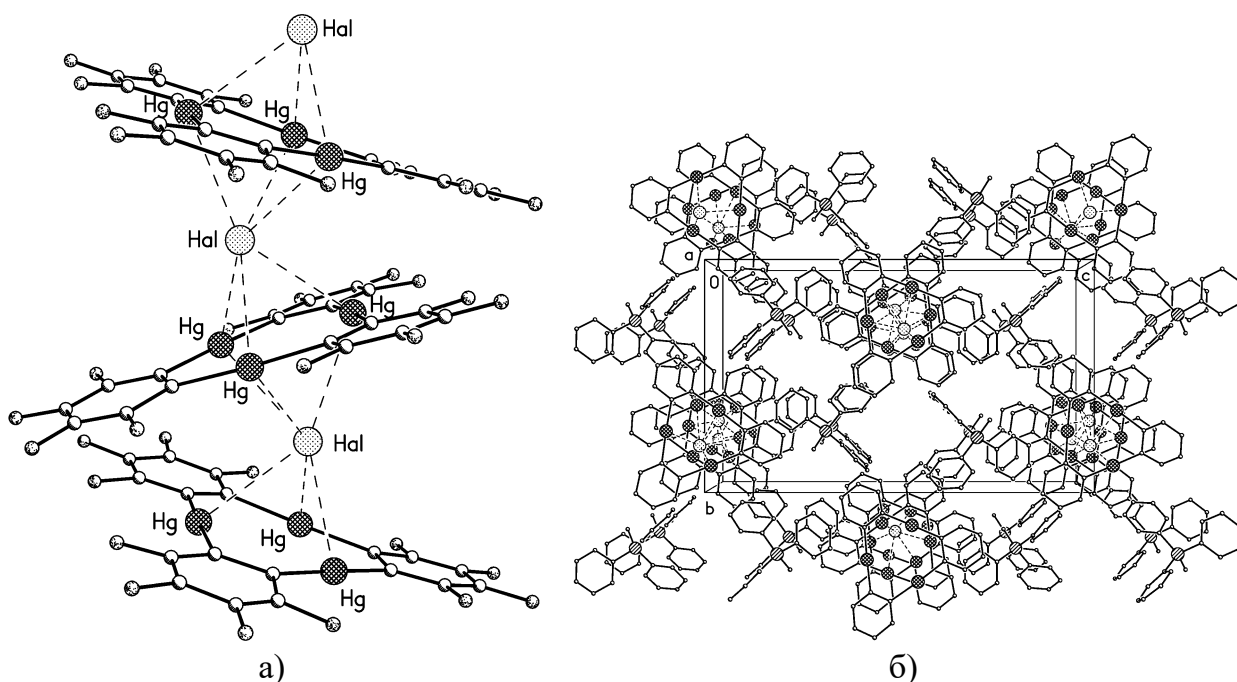


Рисунок 1. а) Фрагмент полианионной цепи в кристаллах **1-3** (многопалубный сэндвичевый комплекс); б) фрагмент кристаллической упаковки, иллюстрирующий взаимное расположение анионных цепей и фосфониевых катионов (проекция вдоль оси анионной цепи, атомы фтора и водорода не показаны).

Таблица 1. Основные геометрические характеристики (все расстояния даны в Å) для многопалубных сэндвичевых комплексов макроцикла **L1** с галогенид-анионами (**1-3**) и тиоцианат-анионом (**9**).

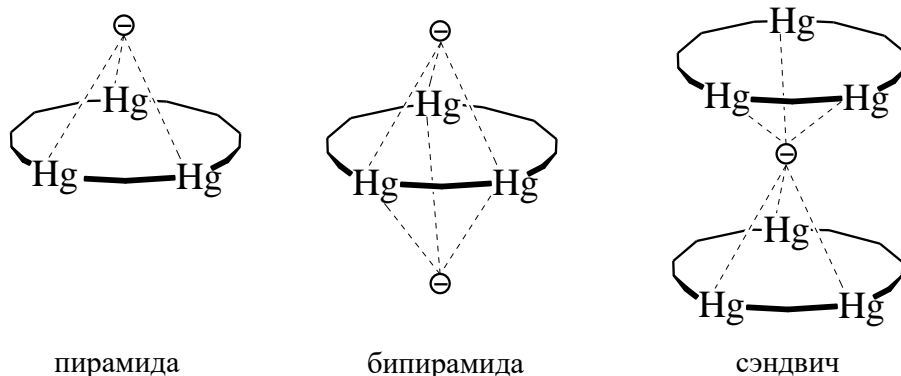
Соединение	1 (X = Br ⁻)	2 (X = I ⁻)	3 (X = Br ⁻)	9 (X = SCN ⁻)
Hg-C	2.04(2)-2.11(2) <2.08>	2.05(1)-2.09(1) <2.07>	1.96(3)-2.13(3) <2.08>	2.00(4)-2.08(4) <2.06>
C-Hg-C, град.	176.8(9)-178.3(9) <177>	176.2(5)-178.9(4) <177>	174(1)-178(1) <176>	171(1)-177(1) <174>
Hg-X	3.245(3)-3.374(3) <3.32>	3.331(1)-3.487(1) <3.43>	3.071(3)-3.610(3) <3.25>	3.06(1)-3.36(1) <3.24>
X...X	5.23	5.47	4.91, 4.98, 5.18	5.48
d	2.60, 2.63	2.73, 2.74	2.44-2.59	2.60, 2.78
ψ, град.	34.2	36.1	28.2, 28.9, 32.3	36.9

d – расстояние от X до плоскости макроцикла (здесь и далее плоскость макроцикла **L1** определяется как средняя плоскость, проведенная через девять атомов центрального Hg₃C₆ цикла); ψ – двугранный угол между плоскостями макроциклов в сэндвичевом фрагменте.

Соседние макроциклы в полианионных цепях непараллельны и находятся в заторможенной (**1** и **2**) или в заслоненной (**3**) конформациях. Заторможенная ориентация макроциклов позволяет минимизировать отталкивание между сближенными фрагментами клина, что соответствует большему углу раскрытия клина (параметр ψ в Таблице 1). Каждая полианионная цепь в структурах **1-3** окружена [PPh₃Me]⁺ или [PPh₄]⁺ катионами (Рисунок 1б), так что между собой цепи не образуют укороченные контакты, а в раскрытую область каждого клиновидного сэндвичевого фрагмента входят фенильные заместители фосфониевых катионов. Координация с галогенид-ионами в комплексах **1-3** не влияет на строение макроцикла **L1**, атомы ртути в котором сохраняют близкую к линейной координацию с атомами углерода и длины связей Hg-C в среднем имеют стандартное значение (Таблица 1).

Первые структурные исследования установили факт образования уникальных комплексов макроцикла **L1** с галогенид-анионами и открыли новое направление в координационной химии. Кристаллические структуры **1-3** продемонстрировали возможность образования супрамолекулярных ансамблей с необычным типом

молекулярной архитектуры, в которых в качестве центральной комплексообразующей частицы выступает не катион или атом металла, что характерно для классической координационной химии, а анион либо основной атом неметалла. В полианионных цепях можно выделить три простых фрагмента: 1) пирамидальный или полусэндвичевый (на один макроцикл приходится один анион); 2) бипирамидальный (на один макроцикл приходится два аниона) и 3) сэндвичевый (две молекулы макроцикла координированы с одним анионом).



В ходе последующих структурных исследований охарактеризованы молекулярные комплексы всех трех типов, состав и строение которых в первую очередь определяется природой координированного нуклеофила. Кроме того, в структурах **1-3** обнаруживается общее свойство, присущее всем комплексам макроцикла **L1**, а именно кооперативный тип связывания нуклеофильного центра со всеми атомами ртути макроцикла.

1.1.1.2. Сэндвичевые комплексы с галогенид-анионами

Как уже сказано, в полианионных цепочечных структурах **1-3** формально можно выделить сэндвичевые фрагменты. Оказалось, что при взаимодействии плоского трехрзутного макроцикла **L1** с анионами чаще всего образуются сэндвичевые комплексы. Получены и структурно охарактеризованы комплексы макроцикла **L1** с галогенид-анионами (F, Cl, Br, I) состава 2:1, имеющие сэндвичевое строение [51]. Остановимся подробнее на особенностях кристаллического строения каждого из этих соединений.

Сэндвичевый комплекс с фторид-анионом получен при взаимодействии макроцикла **L1** с $[\text{PPh}_4]^+[\text{BF}_4]^-$ в метаноле (при попытке получить комплекс с $[\text{BF}_4]^-$ анионом). В реакции выделено и охарактеризовано (элементный анализ, ЯМР ^{199}Hg и ^{19}F , РСА) соединение $[\{(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3\}_2\text{F}]^-[\text{PPh}_4]^+$ (**4**). Анионный комплекс в **4**

(Рисунок 2а) имеет сэндвичевое строение, что принципиально отличает его от описанных ранее цепочечных структур **1-3** для комплексов с бромид- или иодид-анионами.

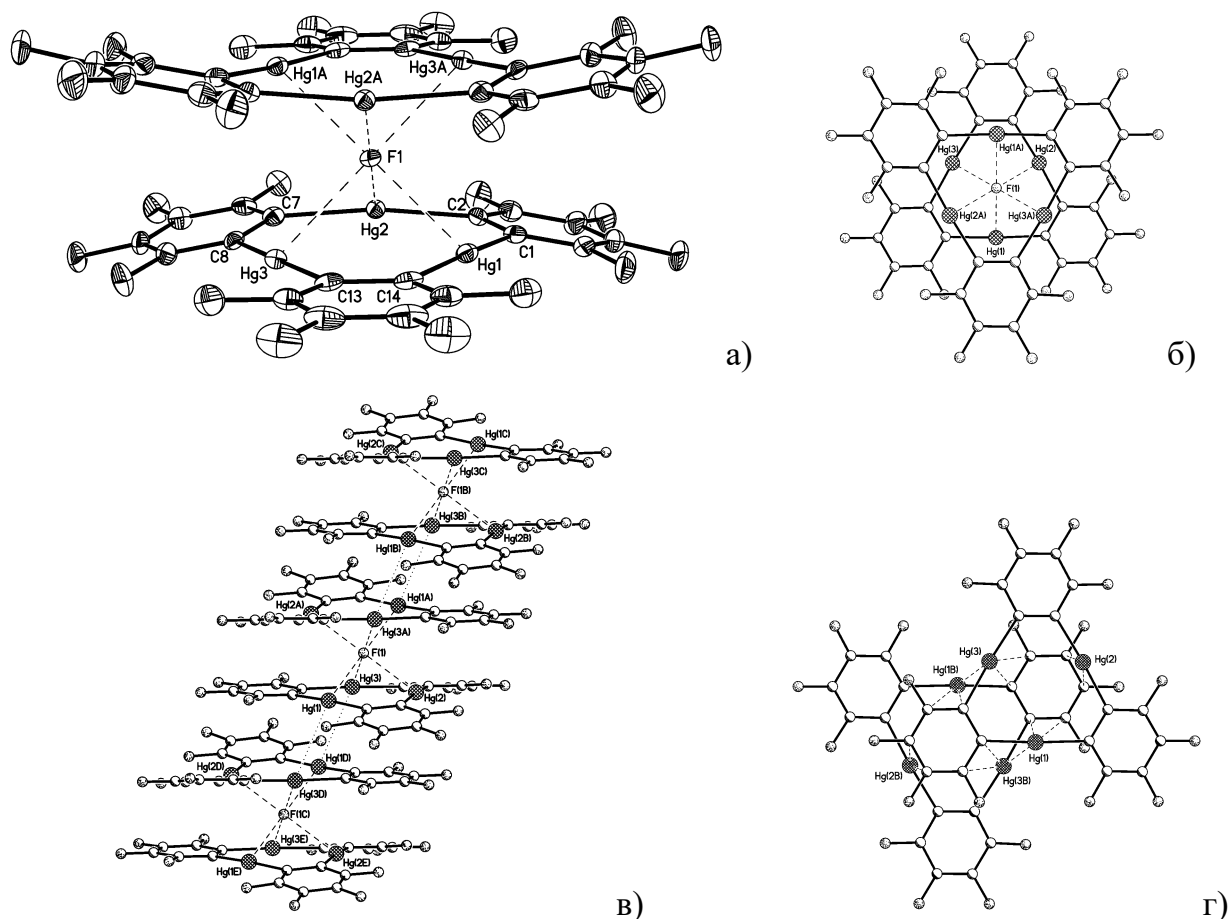


Рисунок 2. а) Строение сэндвичевого комплекса с фторид-анионом в структуре $[(o-C_6F_4Hg)_3]_2F^- [PPh_4]^+$ (**4**) (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%); б) заторможенная ориентация макроциклов без сдвига в сэндвичевом комплексе; в) фрагмент стопочной упаковки сэндвичевых комплексов; г) заторможенная ориентация со сдвигом соседних макроциклов в стопке.

Фторид-анион в **4** расположен между двумя параллельными макроциклами, находящимися в заторможенной конформации без смещения по отношению друг к другу (Рисунок 2б), и в кристалле занимает частное положение на центре инверсии (пр. гр. $C2/c$). Все шесть расстояний Hg-F⁻ укладываются в узкий интервал значений, их независимые значения составляют 2.6140(2), 2.6196(2), 2.6468(2) Å, среднее 2.63 Å. Эти значения только на 0.2 Å превышают длину связи Hg-F 2.40 Å в HgF₂ (структурный тип флюорита), в котором атом металла окружен восемью атомами фтора по углам куба [52]. Все расстояния Hg-F⁻ в **4** существенно меньше

суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атома ртути (1.75 Å) и фторид-аниона (1.33 Å). Близкие значения для расстояний Hg-F⁻ (2.5567(5) и 2.6544(6) Å) наблюдаются в комплексе состава 1:1 четырехчленного *o*-карборанилртутного макроцикла (9,12-Me₂-1,2-C₂B₁₀H₈Hg)₄ с фторид-анионом [53]. В комплексе фторид-анион находится в плоскости четырех атомов ртути макроцикла и имеет плоско-квадратное окружение.

Фторид-ион в сэндвичевом комплексе в структуре **4** имеет слабо искаженное октаэдрическое окружение шести атомов ртути (цисоидные углы Hg-F-Hg лежат в интервале значений 85.86(1)-94.15(1)°, трансидные углы Hg-F-Hg равны 180°). При этом атомы ртути в большой степени сохраняют *sp* гибридизацию, что проявляется в незначительном отклонении углов C-Hg-C от линейных (максимальное отклонение до 171.7(2)° наблюдается для атома Hg(2), два других угла C-Hg-C 175.3(2)° и 176.1(2)°). Это свидетельствует об отсутствии заметного переноса заряда при взаимодействии фторид-аниона с атомами ртути макроцикла. Однако прочность взаимодействий достаточна, чтобы сблизить два ртутьсодержащих макроцикла на предельно возможное расстояние. Расстояние между средними плоскостями центральных 9-членных Hg₃C₆ фрагментов в анионном сэндвичевом комплексе составляет 3.33 Å, а фторид-анион находится на одинаковом расстоянии 1.665 Å от этих плоскостей. Межплоскостное расстояние в сэндвичевом комплексе соответствует межплоскостным расстояниям 3.28-3.46 Å в стопочных упаковках полиморфных модификаций макроцикла **L1** (подробное обсуждение этих структур дано в разделе 1.2.9.). В одном из полиморфов реализуется точно такое же расположение двух макроциклов в центросимметричном димере (*co*-facial dimer) без бокового сдвига, и в этом димере заметный вклад во взаимодействие между макроциклами вносят Hg...π взаимодействия между атомами ртути и связями C-C перфторфениленовых фрагментов, соединяющими атомы ртути в макроциклическую систему. Можно предположить, что аналогичные взаимодействия между атомами ртути одного макроцикла и π плотностью C-C связей центрального Hg₃C₆ фрагмента второго макроцикла дополнительно стабилизируют анионный сэндвичевый комплекс в структуре **4**. Все расстояния Hg...C, отвечающие этим контактам, находятся в интервале значений 3.295(4)-3.584(4) Å (среднее 3.46 Å). Расстояния Hg...Hg

между макроциклами в сэндвичевом комплексе составляют 3.813(1)-3.852(1) Å (среднее 3.84 Å).

Взаимодействие с фторид-анионом приводит к заметному искажению планарного строения макроциклов **L1**. Стерическая перегруженность комплекса проявляется в отклонении перфторфениленовых фрагментов в противоположную фторид-аниону сторону. В результате плоскости двух перфторфениленовых фрагментов образуют с плоскостью центрального 9-членного Hg₃C₆ цикла двугранные углы 11.9° и 11.1°, а третий перфторфениленовый фрагмент остается почти в этой плоскости (двугранный угол 1.7°). Возможное объяснение этой асимметрии, по-видимому, заключается в особенностях кристаллической упаковки. Чашеобразная форма макроциклов, выпуклая сторона которых направлена внутрь сэндвичевого комплекса (Рисунок 2а), очевидно будет препятствовать реализации в кристалле значимых взаимодействий между макроциклическими молекулами соседних комплексов. Тем не менее, кратчайшие межмолекулярные контакты Hg(1)...Hg(3)_{0.5-x, 0.5-y, 1-z} 3.506(1) Å и Hg...C_{аром} 3.395-3.704(5) Å позволяют выделить в кристаллической упаковке стопочные мотивы чередующихся сэндвичевых комплексов (вдоль оси *b* кристалла, Рисунок 2в). Как будет показано в дальнейшем обсуждении, формирование подобных стопочных архитектур является общим свойством кристаллических упаковок сэндвичевых комплексов макроцикла **L1**.

В структуре **4** соседние макроциклы в стопке связаны центром инверсии (заторможенная конформация) и сдвинуты относительно друг друга на 3.6 Å (Рисунок 2г). В результате один из фениленовых фрагментов одного макроцикла, в наименьшей степени отклоняющийся от плоскости макроцикла (соответствующий двугранный угол равен 1.7°), расположен почти над центром соседнего макроцикла в стопке (все укороченные контакты Hg...C_{аром} относятся именно к этому фрагменту). Расстояние между плоскостями соседних макроциклов в стопке 3.21 Å. За счет бокового сдвига соседних макроциклов (расстояние между их центроидами 4.71 Å), стопка приобретает лестничное строение. Направление роста стопки образует угол 30° с перпендикуляром к плоскости макроцикла.

Между собой стопки не образуют укороченные контакты, однако в кристалле присутствует большое число ван-дер-ваальсовых контактов F...H с участием катионов [PPh₄]⁺. Какие-либо взаимодействия между фторид-анионом и катионом в

кристаллической структуре отсутствуют (кратчайшее расстояние F(1)...H 6.1 Å), что позволяет говорить о стабилизации «голового» фторид-аниона.

Сэндвичевый комплекс с хлорид-анионом выделен при изучении комплексообразования макроцикла **L1** с дибензолхромом (C₆H₆)₂Cr. Использование хлорсодержащих растворителей (CH₂Cl₂) на стадии разделения реакционной смеси и получения монокристаллов приводит к соединению $[\{(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3\}_2\text{Cl}]^-[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]^+\cdot(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ (**5**), состав и строение которого установлены по данным РСА монокристалла. В отличие от сэндвичевого комплекса с фторид-анионом, комплекс с хлорид-анионом имеет строение клиновидного сэндвича (Рисунок 3). Угол клина (двугранный угол между средними плоскостями центральных 9-членных Hg₃C₆ циклов двух макроциклов) составляет 34.9°. В раскрытой части клина в кристалле находится разупорядоченная по нескольким позициям молекула растворителя (хлористый метилен).

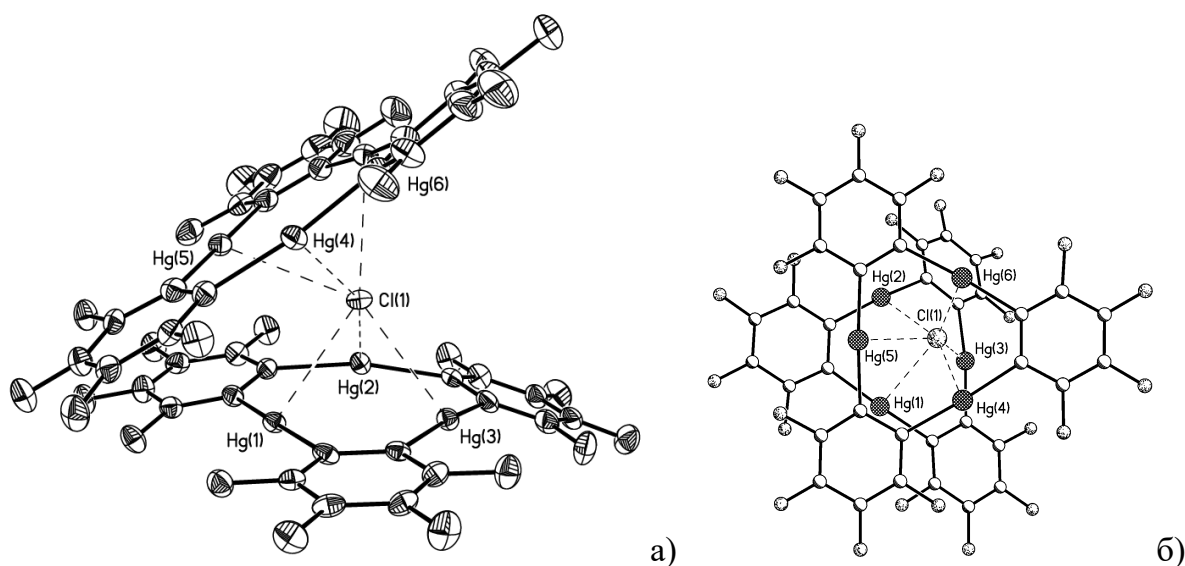


Рисунок 3. а) Клиновидный сэндвичевый комплекс с хлорид-анионом в структуре $[\{(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3\}_2\text{Cl}]^-[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]^+\cdot(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ (**5**) (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%); б) проекция на плоскость одного из макроциклов (ориентация макроциклов близка к заторможенной).

Хлорид-анион η^3 -координирован со всеми атомами ртути каждого из макроциклов, при этом все шесть расстояний Hg-Cl имеют незначительный разброс и лежат в интервале значений 2.998(1)-3.208(2) Å (среднее 3.07 Å). Все расстояния Hg-Cl в **5** существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атома ртути (1.75 Å) и хлорид-аниона (1.81 Å). Расстояния от хлорид-аниона до

плоскостей макроциклов в сэндвичевом комплексе почти совпадают и составляют 2.32 Å и 2.35 Å с макроциклами Hg(1-3) и Hg(4-6) соответственно. Координационное окружение шестикоординированного хлорид-аниона в **5** не может быть описано каким-либо правильным полиэдром и характеризуется широким диапазоном значений углов Hg-Cl-Hg в интервале 69.38(3)-156.12(6)°. Ориентация макроциклов в клиновидном сэндвичевом комплексе близка к заторможенной (Рисунок 3б).

Существенное увеличение расстояний Hg-X⁻ в комплексе с хлорид-анионом (3.07 Å), по сравнению с фторид-анионом (2.63 Å), позволяет предположить, что все внутренние напряжения между макроциклами в сэндвичевом комплексе будут сняты. Тем не менее, в структуре **5** наблюдается заметное отклонение макроциклов от плоского строения. Макроциклы неплоские за счет отклонения фениленовых фрагментов от плоскости центрального 9-членного цикла в противоположную от хлорид-аниона сторону. Соответствующие двугранные углы составляют: 12.6° (фениленовый фрагмент между Hg(1) и Hg(2)), 3.5° (фениленовый фрагмент между Hg(1) и Hg(3)), 19.2° (фениленовый фрагмент между Hg(2) и Hg(3)), 8.0° (фениленовый фрагмент между Hg(4) и Hg(5)), 7.1° (фениленовый фрагмент между Hg(4) и Hg(6)), 3.8° (фениленовый фрагмент между Hg(5) и Hg(6)). Наиболее существенные отклонения от плоского строения испытывают те фрагменты макроциклов, которые расположены в раскрытой части клина. В связи с этим можно предположить, что искажение планарности макроциклов обусловлено клиновидным строением сэндвичевого комплекса и тем, что в кристалле в раскрытой части клина расположена сольватная молекула хлористого метилена. К сожалению, сильная неупорядоченность этой молекулы не позволяет более подробно проанализировать ее влияние на строение комплекса.

После получения сэндвичевых комплексов макроцикла **L1** с фторид- и хлорид-анионами были предприняты шаги к направленному синтезу сэндвичевых комплексов для всего ряда галогенов [51]. Строение трех соединений, $[(o-C_6F_4Hg)_3]_2Cl^- [NBu_4]^+ \cdot 2(CH_2Br_2)$ (**6**), $[(o-C_6F_4Hg)_3]_2Br^- [NBu_4]^+ \cdot 2(CH_2Br_2)$ (**7**) и $[(o-C_6F_4Hg)_3]_2I^- [PPh_4]^+$ (**8**) определено методом РСА монокристаллов.

Строение сэндвичевого комплекса с хлорид-анионом в структуре **6** полностью совпадает со строением этого комплекса в структуре **5** (Таблица 2). Важно

отметить, что сэндвичевые комплексы с хлорид-анионом сохраняют клиновидное строение независимо от природы противоиона: $[(C_6H_6)_2Cr]^+$ в структуре **5** или $[NBu_4]^+$ в структуре **6**. При этом угол клина в этих комплексах фактически совпадает (34.9 и 30.6° в структурах **5** и **6** соответственно), несмотря на различия не только в строении катиона, но и в составе и количестве сольватных молекул растворителя (одна молекула CH_2Cl_2 или две молекулы CH_2Br_2 , соответственно), которые занимают свободное пространство в клиновидных сэндвичевых комплексах.

Как и комплексы с хлорид-анионом, комплексы с бромид- и с иодид-анионами в структурах **7** и **8** соответственно имеют строение клиновидного сэндвича (Рисунок 4). Следует отметить, что кристалл с бромид-анионом **7** изоструктурен кристаллу **6** и также содержит в раскрытой части клиновидного сэндвича сольватные молекулы бромистого метилена. В структуре **8** сольватные молекулы растворителя отсутствуют. Несмотря на эти различия в обоих комплексах угол клина фактически совпадает и составляет 32.6° и 31.1° соответственно для комплекса с бромид- и иодид-анионом. В обоих комплексах галогенид-анион η^3 -координирован со всеми атомами ртути каждого из макроциклов; шесть расстояний Hg-X⁻ имеют незначительный разброс и лежат в интервале значений $3.1224(9) - 3.3226(9)$ Å (среднее 3.22 Å) для бромид-аниона и $3.2606(17) - 3.4104(17)$ Å (среднее 3.35 Å) для иодид-аниона. Пропорционально увеличению расстояния Hg-X⁻ увеличиваются и расстояния от галогенид-аниона до плоскостей макроциклов в сэндвичевом комплексе: 2.49 и 2.53 Å для Br⁻ в **7**, 2.66 и 2.70 Å для I⁻ в **8**. Координационное окружение шестикоординированных галогенид-анионов не может быть описано каким-либо правильным полиэдром и характеризуется широким диапазоном значений углов Hg-X-Hg в интервале $66.14(2)-153.92(3)^\circ$ для Br⁻ и $63.44(3)-160.57(5)^\circ$ для I⁻. Ориентация двух макроциклов в клиновидных сэндвичевых комплексах различна и близка к заторможенной в **7** или к заслоненной в **8** (Рисунок 4). По-видимому, это определяется увеличением расстояний Hg-X⁻, которые в случае йода достаточно велики, чтобы снять стерические затруднения между сближенными частями соседних макроциклов при их заслоненной ориентации.

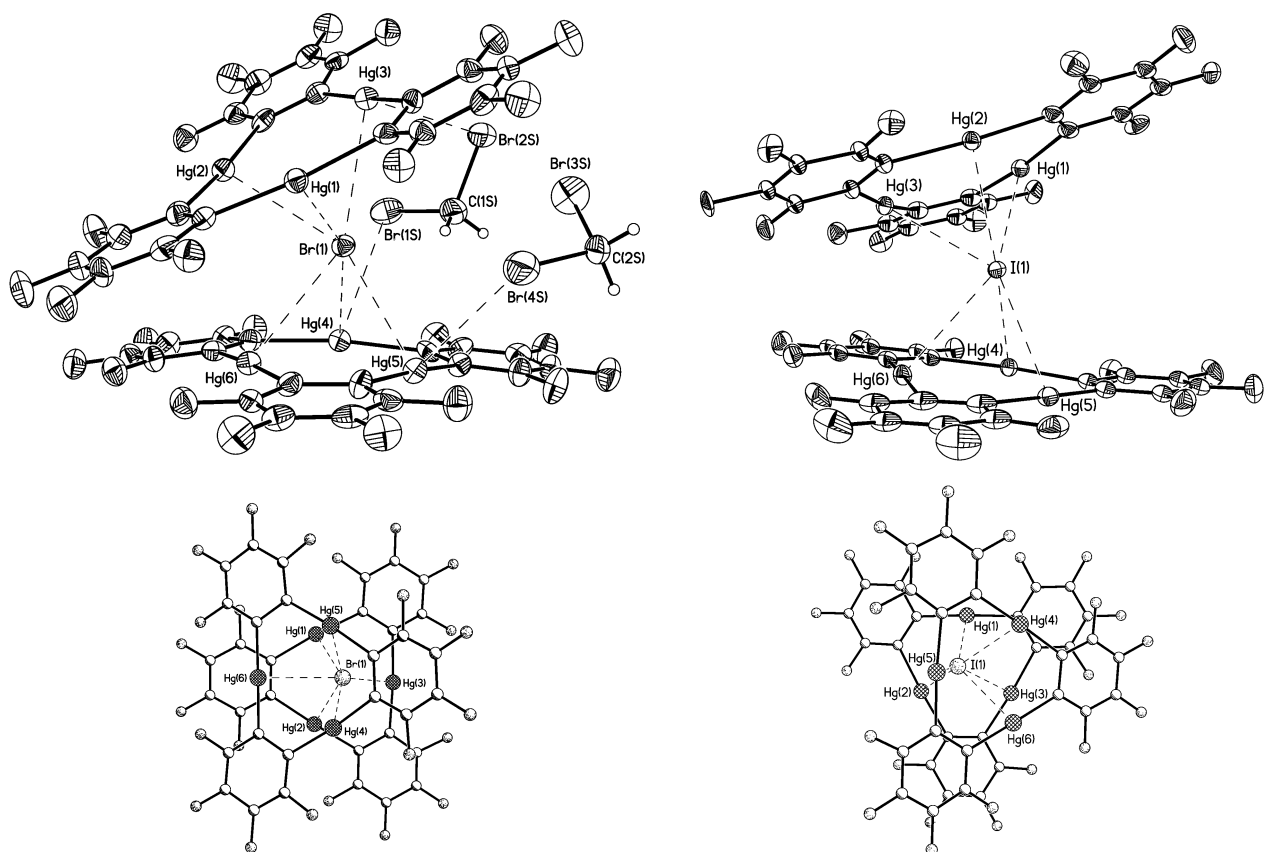


Рисунок 4. Сэндвичевые комплексы с бромид- (в структуре **7**, слева) и иодид- (в структуре **8**, справа) анионом (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%), и их проекции на плоскость одного из макроциклов (в нижней части рисунка). Для комплекса с бромид-анионом показаны сольватные молекулы бромистого метилена, заполняющие пустоту в раскрытой части клиновидного сэндвича.

Таблица 2. Основные геометрические характеристики (все расстояния даны в Å) сэндвичевых комплексов макроцикла **L1** с галогенид-анионами в структурах **4-8**.

Соединение	4 (X = F ⁻)	5 (X = Cl ⁻)	6 (X = Cl ⁻)	7 (X = Br ⁻)	8 (X = I ⁻)
Hg-C	2.073(4)-2.093(4) <2.08>	2.054(6)-2.094(7) <2.08>	2.068(16)-2.102(14) <2.09>	2.055(9)-2.095(8) <2.08>	2.04(3)-2.12(2) <2.08>
C-Hg-C	171.7(2)-176.1(2) <174>	167.8(2)-176.5(3) <173>	170.2(7)-174.5(6) <173>	172.5(3)-175.1(4) <174>	172.7(9)-176.2(9) <175>
Hg-X	2.6140(2)-2.6468(2) <2.63>	2.998(1)-3.208(2) <3.07>	3.035(3)-3.193(3) <3.10>	3.122(1)-3.323(1) <3.22>	3.261(2)-3.410(2) <3.35>
d	1.67	2.32, 2.35	2.34, 2.40	2.49, 2.53	2.66, 2.70
ψ, град.	0.0	34.9	30.6	32.6	31.1

d – расстояние от X до плоскости макроцикла; ψ – двугранный угол между плоскостями макроциклов в сэндвичевом фрагменте.

В раскрытой части клина сэндвичевого комплекса в кристалле **7** находятся две молекулы растворителя (бромистого метилена), участвующие в слабой дополнительной координации с атомами ртути обоих макроциклов. Об этом говорят расстояния Hg...Br 3.493(1)–3.573(2) Å (среднее 3.54 Å), которые существенно длиннее расстояний с бромид-анионом, но короче формальной суммы ван-дер-ваальсовых радиусов ртути и брома (3.7 Å). О существовании дополнительной координации с атомами брома растворителя говорит и тот факт, что сушка образца в вакууме при комнатной температуре в течение 3 часов приводит к потере только одной молекулы растворителя, тогда как вторая остается (по данным элементного анализа) в составе комплекса. Это согласуется с различием в координации двух молекул растворителя в структуре **7**. Одна молекула координирована обоими атомами брома с двумя атомами ртути, тогда как вторая молекула растворителя координирована только одним атомом брома с одним атомом ртути (второй, не участвующий в координации с макроциклом, атом брома разупорядочен) и, по-видимому, связана с сэндвичевым комплексом намного слабее. Таким образом, можно утверждать, что присутствующие в кристаллической структуре сольватные молекулы растворителя участвуют в дополнительной координации с атомами ртути и, как и в комплексе с хлорид-анионом, могут влиять на строение этих сэндвичевых комплексов, в частности приводить к искажению планарности макроциклов. В структуре **7** оба макроцикла неплоские за счет отклонения фениленовых фрагментов от плоскости центрального 9-членного цикла в противоположную от бромид-аниона сторону. Значения соответствующих двугранных углов лежат в интервале 3.1 – 10.6°. Это меньше, чем в хлоридном комплексе **6**, что объясняется большим размером полости за счет увеличения расстояний от галогенид-аниона до плоскостей макроциклов. Еще меньшее отклонение макроциклов от планарного строения наблюдается в сэндвичевом комплексе с иодид-анионом. В кристаллической структуре **8** отсутствуют сольватные молекулы растворителя и двугранные углы между плоскостями фениленовых колец и центрального 9-членного цикла составляют 2.3 – 7.3°. Образующаяся полость в клиновидном сэндвиче в кристаллической структуре **8** заполняется одним из фенильных заместителей катиона [PPh₄]⁺. В результате, это единственный пример из изученных структур сэндвичевых комплексов с

галогенид-анионами, в котором реализуется прямой контакт анион-катион (кратчайшее расстояние I...Н 3.2 Å).

Несмотря на различия в строении катионов, а также наличия или отсутствия сольватных молекул растворителя, в кристаллических структурах **5-8** анионные сэндвичевые комплексы образуют одинаковые супрамолекулярные мотивы, представляющие собой зигзагообразные стопки (Рисунки 5-7). Объединение комплексов в стопках происходит за счет большого числа укороченных контактов Hg...Hg, Hg...C_{аром} и C_{аром}...C_{аром} между свободными от координации с анионом сторонами макроциклов соседних сэндвичевых комплексов. Аналогичные зигзагообразные стопочные упаковки реализуются в кристаллах всех описанных сэндвичевых комплексов макроцикла **L1**, имеющих клиновидное строение. Для этих стопок характерно параллельное расположение сближенных макроциклов с примерно одинаковым межплоскостным расстоянием 3.3-3.4 Å, независимо от взаимной ориентации сближенных макроциклов (заторможенная или заслоненная), типа аниона и катиона. Незначительные отличия в основном связаны с относительным расположением соседних макроциклов в стопке (либо связаны центром симметрии с заторможенной ориентацией, либо связаны трансляционно с заслоненной ориентацией, либо реализуется промежуточное расположение), а также величиной бокового сдвига этих макроциклов относительно друг друга. Проиллюстрируем эти отличия в строении стопочных мотивов на примере клиновидных сэндвичевых комплексов с галогенид-анионами **5-8** (для удобства основные геометрические характеристики стопочных упаковок этих комплексов собраны в Таблице 3).

В кристаллической структуре **5** клиновидные сэндвичевые комплексы с хлорид-анионом образуют зигзагообразные стопки (вдоль оси *c* кристалла) за счет большого числа укороченных контактов Hg...C_{аром} (3.40-3.77(1) Å) и C_{аром}...C_{аром} (3.33-3.67(1) Å), а также за счет укороченных контактов Hg(1)...Hg(3)_{1-x,1-y,1-z} 3.512(1) Å и Hg(5)...Hg(6)_{1-x,1-y,2-z} 3.553(1) Å (так называемые меркурофильные взаимодействия) (Рисунок 5). Соседние макроциклы в стопке связаны центром симметрии, параллельны друг другу и их взаимная ориентация соответствует заторможенной. При этом два макроцикла сэндвичевого комплекса образуют с соответствующим соседом в стопке близкие по строению димеры. Для макроцикла

Hg(1-3) в таком centrosymmetric димере макроциклы заметно сдвинуты относительно друг друга (боковой сдвиг их центроидов составляет 3.03 Å, расстояние между центроидами 4.48 Å) и расстояние между плоскостями центральных Hg₃C₆ фрагментов составляет 3.30 Å. Для макроцикла Hg(4-6) расстояние между плоскостями Hg₃C₆ фрагментов в centrosymmetric димере несколько больше и составляет 3.35 Å, а их боковое смещение относительно друг друга немного меньше и составляет 2.30 Å (расстояние между центроидами 4.07 Å). Отметим, что строение этих centrosymmetric димеров близко совпадает со строением centrosymmetric димеров в двух полиморфных модификациях макроцикла **L1** (см. раздел 1.2.9.). Причем межплоскостные расстояния совпадают полностью, а боковой сдвиг соседних макроциклов в этих полиморфах либо отсутствует, либо существенно больше и достигает 5.1 Å. Такое большое боковое смещение макроциклов в стопочных мотивах полиморфов позволяет реализовываться максимальному перекрытию макроциклов из соседних стопок при формировании кристалла. В структуре **5** катионы [(C₆H₆)₂Cr]⁺ располагаются между анионными стопками, препятствуя их близкому контакту.

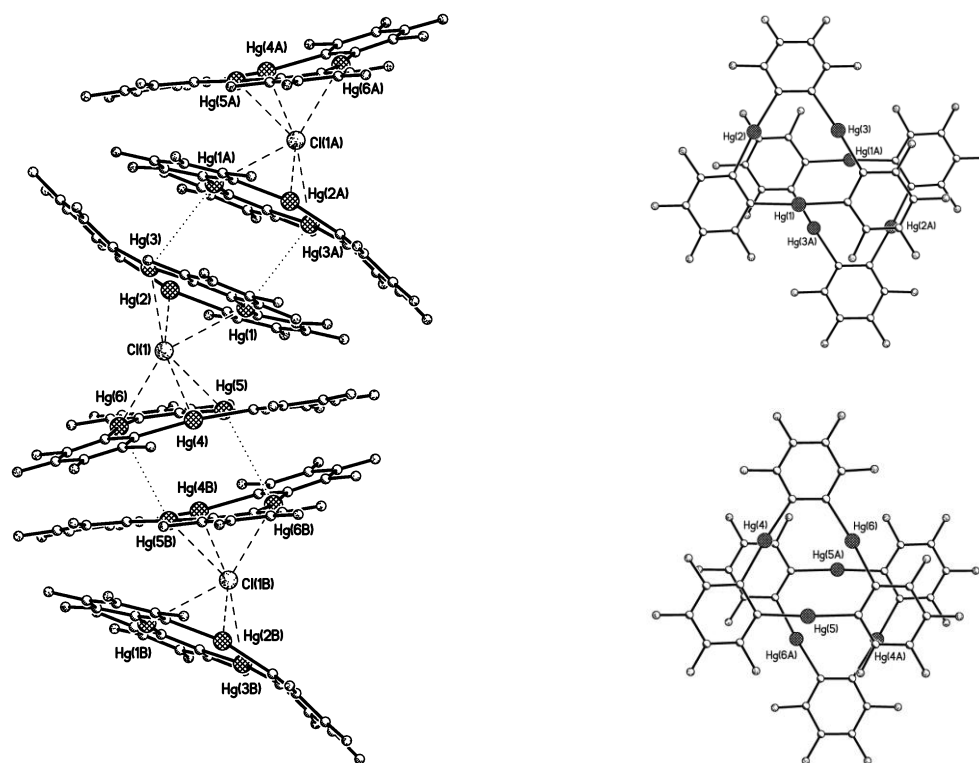


Рисунок 5. Фрагмент зигзагообразного стопочного мотива в кристалле **5** (слева) и два варианта взаимной ориентации соседних макроциклов в стопке (справа, проекция на плоскость одного из макроциклов).

Таблица 3. Структурные характеристики стопочных упаковок сэндвичевых комплексов с галогенид-анионами **4-8**.

Соединение	4	5	6	7	8
Конформация ¹⁾	S	S	S	S	E
Hg...Hg	3.506	3.512; 3.553	3.910; 3.965	3.903; 4.007	3.669
Hg... π (C)	3.40-3.70	3.40-3.77	3.49-3.73	3.45-3.69	3.34-3.75
π (C)... π (C)	3.40-3.58	3.33-3.67	3.28-3.57	3.30-3.60	3.27-3.60
ω ²⁾ , град.	0.0	0.0	0.0	0.0	1.8
d ³⁾ , Å	3.21	3.30; 3.35	3.45; 3.55	3.44; 3.59	3.33
r ⁴⁾ , Å	4.71	4.48; 4.07	3.57; 5.13	3.55; 5.22	4.16

¹⁾ S – заторможенная (staggered) или E – заслоненная (eclipsed) ориентация соседних макроциклов в стопке; ²⁾ ω – двугранный угол между плоскостями соседних макроциклов в стопке; ³⁾ d – расстояние между плоскостями соседних макроциклов в стопке, или расстояние от плоскости одного макроцикла до центра другого, если двугранный угол между их плоскостями отличен от 0°; ⁴⁾ r – расстояние между центрами соседних макроциклов в стопке.

В изоструктурных соединениях **6** и **7** клиновидные сэндвичевые комплексы с хлорид- или бромид-анионом образуют зигзагообразные стопки (вдоль оси a кристалла) за счет большого числа укороченных контактов Hg...C_{аром} и C_{аром}...C_{аром}. Заметно укороченные меркурофильные взаимодействия в стопках отсутствуют, самое короткое расстояние Hg...Hg между макроциклическими молекулами соседних сэндвичевых комплексов составляет 3.903(1) Å (Рисунок 6). Соседние макроциклы в стопке связаны центром симметрии, параллельны друг другу и их взаимная ориентация соответствует заторможенной. При этом два макроцикла сэндвичевого комплекса образуют с соответствующим соседом в стопке разные по строению димеры. Для макроцикла Hg(1-3) в таком centrosymmetric димере макроциклы почти не сдвинуты относительно друг друга, и расстояние между плоскостями их центральных Hg₃C₆ фрагментов (3.45 и 3.44 Å) примерно равно расстоянию между их центроидами (3.57 и 3.55 Å соответственно в **6** и **7**). Для макроцикла Hg(4-6) расстояние между плоскостями Hg₃C₆ фрагментов в centrosymmetric димере несколько больше (3.55 и 3.59 Å) и они заметно смещены относительно друг друга (расстояние между их центроидами 5.13 и 5.22 Å соответственно в **6** и **7**).

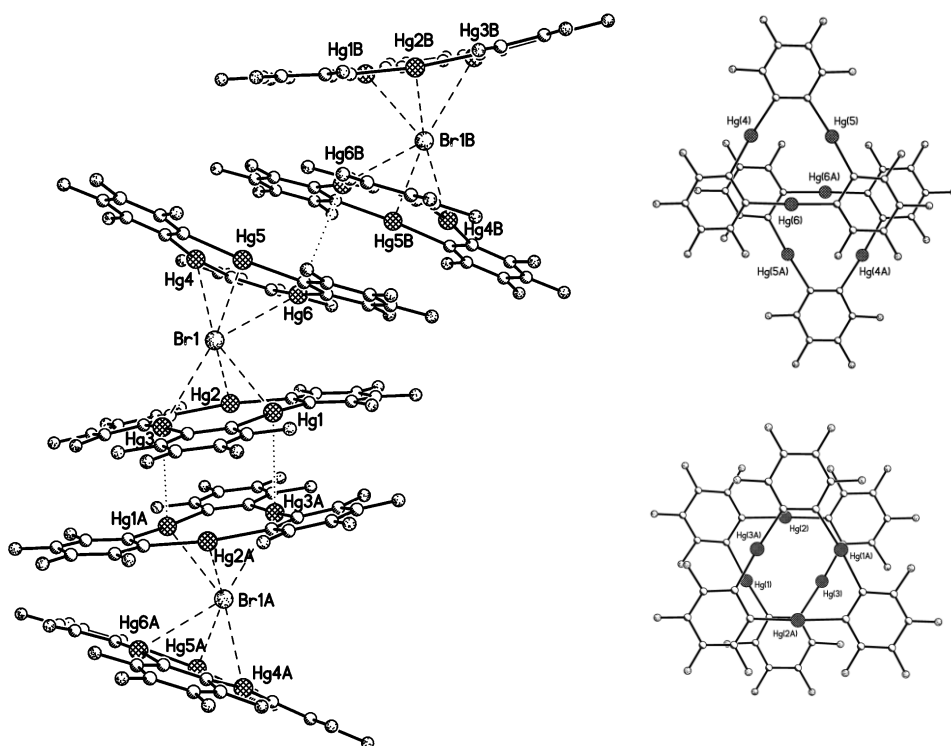


Рисунок 6. Фрагмент зигзагообразного стопочного мотива в кристалле **7** (слева) и два варианта взаимной ориентации соседних макроциклов в стопке (справа, проекция на плоскость одного из макроциклов).

В кристаллической структуре **8** клиновидные сэндвичевые комплексы с иодид-анионом образуют зигзагообразные стопки (вдоль оси *a* кристалла) за счет большого числа укороченных контактов Hg...C_{аром} (3.34-3.75(3) Å), C_{аром}...C_{аром} (3.27-3.60(4) Å) и укороченного контакта Hg(1)...Hg(5)_{-0.5+x,1.5-y,z} 3.669(2) Å между макроциклическими молекулами соседних сэндвичевых комплексов (Рисунок 7). Последовательность сэндвичевых комплексов в трансляционной стопке, в отличие от структур **5-7**, подразумевает эквивалентность всех димерных ассоциатов соседних макроциклов. Макроциклы в димере почти параллельны друг другу (двугранный угол между плоскостями их центральных Hg₃C₆ фрагментов составляет 1.8°), а их взаимная ориентация близка к заслоненной. Взаимная ориентация макроциклов в данном случае не может быть однозначно отнесена к заслоненной или заторможенной, но поскольку разворот макроциклов относительно перпендикуляра составляет примерно 17°, можно считать эту конформацию ближе к заслоненной (для заторможенной конформации это значение должно быть 60°). Расстояние между плоскостями соседних макроциклов 3.33 Å и они незначительно сдвинуты на 2.43 Å относительно друг друга (расстояние между их центроидами составляет 4.16 Å). Эти значения близки к

наблюдавшемся в полиморфных модификациях макроцикла **L1** (раздел 1.2.9.), в которых образуются трансляционные димерные ассоциаты соседних макроциклов.

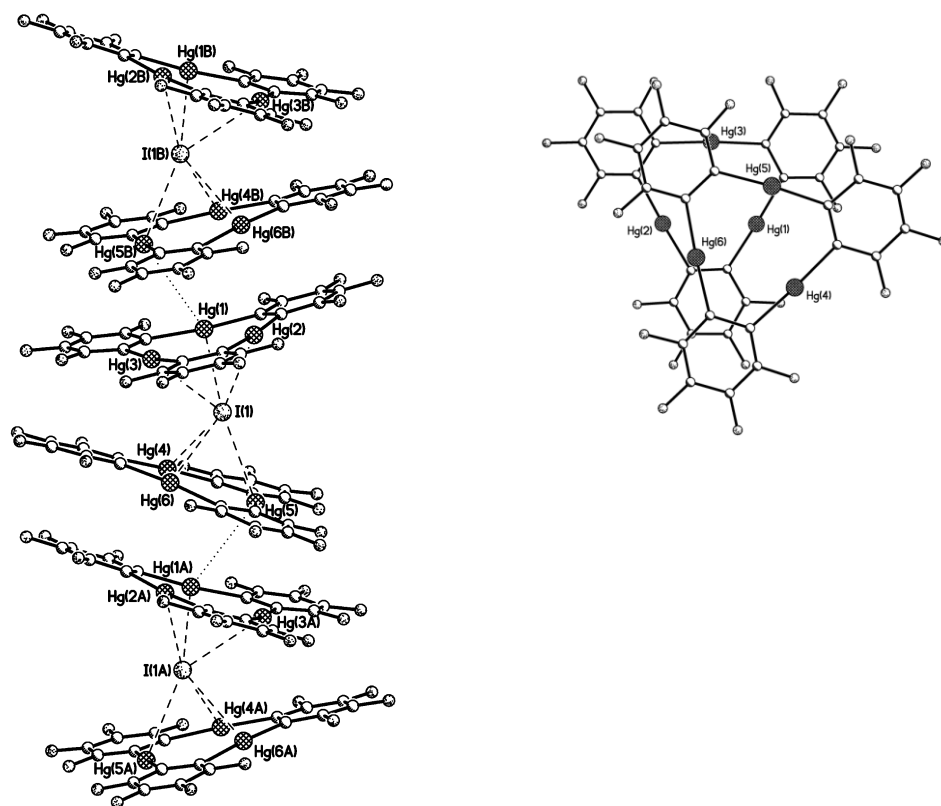


Рисунок 7. Фрагмент зигзагообразного стопочного мотива в кристалле **8** (слева) и взаимная ориентация соседних макроциклов в стопке (справа, проекция на плоскость одного из макроциклов).

В отличие от сольватированных комплексов в структурах **5-7**, в структуре **8** отсутствуют сольватные молекулы растворителя. Заполнение свободного пространства в раскрытой полости клиновидного сэндвичевого комплекса осуществляется за счет фенильных заместителей катиона $[\text{PPh}_4]^+$.

Таким образом, во всех описанных кристаллических структурах сэндвичевых комплексов макроцикла **L1** с галогенид-анионами, несмотря на различие в строении катионов, а также наличия или отсутствия сольватных молекул растворителя, образуются одинаковые супрамолекулярные мотивы, представляющие собой зигзагообразные стопки. Стопки в кристаллических структурах **5-8** в существенной степени изолированы друг от друга катионным окружением, расположены параллельно одной из кристаллографических осей и формируют схожие упаковки. Все это указывает на высокую прочность этих 1-D

супрамолекулярных синтонов. Объединение комплексов в стопках происходит за счет большого числа укороченных контактов Hg...C_{аром} и C_{аром}...C_{аром} между соседними макроциклами. Плоскости соседних макроциклов в стопке параллельны с примерно одинаковыми межплоскостными расстояниями 3.3-3.5 Å. При этом их взаимная ориентация произвольна (от заторможенной до заслоненной и разной величиной бокового сдвига). Кратчайшие расстояния Hg...Hg между соседними макроциклами могут меняться в широком диапазоне значений (3.5-4.0 Å), что указывает на отсутствие существенного вклада меркурофильных взаимодействий в стабилизацию стопочных мотивов.

Важно отметить, что строение катиона или наличие сольватных молекул растворителя не влияют ни на упаковку сэндвичевых комплексов в структурах **5-8**, ни на строение самих комплексов. Во всех случаях комплексы имеют клиновидное строение, причем угол клина почти не меняется (31-35°). Из чего можно предположить, что клиновидное строение комплексов определяется природой координированного с макроциклами галогенид-аниона, а не упаковочными эффектами. Дополнительное подтверждение данному тезису можно найти при сравнении сэндвичевых комплексов в структурах **4** и **8**.

Поскольку в структурах **4** и **8**, с фторид- и иодид-анионом соответственно, присутствует одинаковый катион [PPh₄]⁺ и нет сольватных молекул растворителя, можно предположить, что различие в строении сэндвичевых комплексов (параллельный и клиновидный соответственно) определяется природой галогена и прежде всего расстоянием между галогенид-анионом и макроциклом. Небольшой фторид-анион позволяет двум макроциклам в комплексе сблизиться на расстояние, характерное для кристаллических структур свободного макроцикла **L1**. В кристаллических полиморфах макроцикла **L1** наиболее выгодным является объединение соседних молекул в стэкинг-димеры. В этих димерах два параллельных макроцикла сближены своими плоскостями примерно на одинаковое расстояние 3.3 Å, которое, по-видимому, характеризует равновесное расстояние между двумя макроциклами и их дальнейшее сближение становится невыгодным. Поскольку такое же расстояние (3.33 Å) реализуется между макроциклами в сэндвичевом комплексе **4** с фторид-анионом, их дальнейшее сближение для образования клиновидной структуры невозможно. С другой стороны, расстояния

от иодид-аниона до плоскостей центральных Hg_3C_6 фрагментов двух макроциклов в сэндвичевом комплексе **8** составляют 2.67 и 2.70 Å. Если предположить, что при этих расстояниях реализуется сэндвичевая структура с параллельным расположением макроциклов, то расстояние между ними составит примерно 5.4 Å. Для хлорид- и бромид-аниона это расстояние составило бы примерно 4.7 и 5.0 Å соответственно. Очевидно, такие большие расстояния между параллельными макроциклами невыгодны с точки зрения заполнения пространства, но недостаточно велики для внедрения в пустоту различных фрагментов от соседних молекулярных единиц (другого макроцикла или катиона). В результате, нестабильность параллельного расположения макроциклов в комплексах с хлорид-, бромид- и иодид-анионами снимается при образовании клиновидных сэндвичевых структур. Можно предположить, что дополнительная стабилизация клиновидного строения происходит в результате дисперсионных взаимодействий между сближенными частями макроциклов. Увеличенный размер полости в раскрытой части клина позволяет внедряться либо сольватным молекулам растворителя (как в комплексах с хлорид- и бромид-анионами), либо фрагментам противоиона (как в комплексе с иодид-анионом).

Аналогичные рассуждения привлекались в литературе для объяснения факта существования ферроценоподобных молекул MCp_2 с непараллельным расположением циклических π -лигандов. Существование таких клиновидных сэндвичевых соединений характерно для элементов IV группы (Si, Ge, Sn, Pb), элементов II группы (Ca, Sr, Ba), а также некоторых лантанидов(II) (Sm, Eu, Yb) [54, 55, 56]. По данным МО расчетов в качестве основной причины скошенного расположения Cp лигандов в π -комплексах элементов IV группы рассматривается наличие неподеленной пары электронов у центрального атома [57]. Однако отсутствие неподеленных пар у атомов II группы не позволило распространить этот вывод на все соединения. В частности в работе [58] на основании данных расчетов геометрии соединений с использованием лишь силовых констант молекулярной механики показано, что наличие неподеленной пары на атоме металла не является необходимым условием для воспроизведения экспериментально наблюдаемого скошенного строения сэндвичевых комплексов. Следовательно, основной причиной отклонения от параллельного расположения

циклических лигандов являются несвязывающие взаимодействия между ними, так называемые аттрактивные ван-дер-ваальсовы (дисперсионные) взаимодействия. Вводится предельное расстояние 2.0 Å от атома металла до плоскости Ср лиганда, меньше которого циклы будут параллельны. Установлено, что силы кристаллической упаковки могут в некоторой степени влиять на степень отклонения от параллельного строения, но не являются движущей силой (определяющим фактором) возникновения клиновидной структуры металлоценов.

Комплексы **5-8** имеют свои аналоги в серии сэндвичевых комплексов трехчленного *o*-карборанилртутного макроцикла (9,12-Me₂-1,2-C₂B₁₀H₈Hg)₃ (**LB1**) с хлорид-, бромид- и иодид-анионом [59, 60]. В этих комплексах *o*-карборанилртутные макроциклы **LB1** параллельны друг другу, а координационное окружение галогенид-аниона описывается искаженным октаэдром (заторможенная ориентация макроциклов друг относительно друга). Такое строение определяется стерическими требованиями сближенных макроциклов, содержащих объемные икосаэдрические фрагменты. Стерическая напряженность в строении сэндвичевых комплексов с *o*-карборанилртутным макроциклом, по-видимому, оказывает влияние и на значения длин связей Hg-X⁻ в них. Для удобства основные геометрические характеристики строения этих соединений собраны в Таблице 4.

Таблица 4. Сравнение геометрических характеристик сэндвичевых комплексов с галогенид-анионами для макроциклов **L1** и **LB1**.

X	Сэндвичевые комплексы [L1 ...X ⁻ ... L1]			Сэндвичевые комплексы [LB1 ...X ⁻ ... LB1]			Многопалубные сэндвичевые комплексы [L1 ...X ⁻ ...] _n		
	Hg...X	d _x	ψ	Hg...X	d _x	ψ	Hg...X	d _x	ψ
F	2.63	1.67	0.0						
Cl	3.07	2.34	34.9	3.16	2.45	0.0			
Br	3.22	2.51	32.6	3.21	2.49	0.0	3.32	2.62	34.2
I	3.35	2.69	31.1	3.26	2.57	0.0	3.43	2.74	36.1

ψ – двугранный угол между плоскостями макроциклов в сэндвичевом фрагменте;

d_x – расстояние от галогенид-аниона до средней плоскости Hg₃C₆ каждого макроцикла в сэндвичевом фрагменте.

При сравнении расстояний Hg-X⁻ в сэндвичевых комплексах макроциклов **L1** и **LB1** обращает внимание, что расстояния с хлорид-анионом примерно на 0.1 Å больше в комплексе макроцикла **LB1**, с бромид-анионом они фактически совпадают в обоих комплексах, а с иодид-анионом примерно на 0.1 Å больше в комплексе макроцикла **L1**. Можно предположить, что увеличенные значения расстояний Hg-Cl⁻ в комплексе с макроциклом **LB1** определяются стерическим отталкиванием.

Очевидно, что комплексы с плоским макроциклом **L1** в гораздо меньшей степени подвержены влиянию стерических факторов. Только в комплексе с самым маленьким фторид анионом макроциклы в сэндвиче сближаются на расстояние сопоставимое с межплоскостными расстояниями между соседними макроциклами в полиморфах **L1**. Другими словами, влияние стерических факторов на характеристики Hg-X⁻ взаимодействий в структурах **4-8** фактически отсутствует. Учитывая также, что для этого макроцикла получены и структурно охарактеризованы комплексы всего ряда галоидов, эти соединения наиболее удобны для изучения взаимодействия галогенид-анионов с ртутьсодержащими макроциклами.

Прежде всего, следует отметить, что в сэндвичевых комплексах расстояния Hg-X⁻ меняются в ряду F < Cl < Br < I в соответствии с увеличением радиусов галогенид-анионов. Разница между расстоянием Hg-X⁻ и радиусом соответствующего галогенид-аниона по всему ряду меняется мало и заметно уменьшается только в комплексе с иодид ионом (Таблица 5). Абсолютная величина этой разницы, по-видимому, не имеет значения, однако ее постоянство позволяет предположить, что прочность взаимодействия Hg-Hal⁻ полностью определяется единичным отрицательным зарядом аниона с некоторым увеличением вклада обменного взаимодействия (ковалентная составляющая) по мере увеличения атомного номера галогена. Другими словами взаимодействие имеет в основном ионный (электростатический) характер, и вклад ковалентной составляющей невелик. Об этом свидетельствует и незначительное отклонение фрагментов C-Hg-C в макроциклах от линейного строения (для сравнения величины этих углов в полиморфных модификациях некоординированного макроцикла **L1** составляют 174.3-177.2°, среднее 175°).

Таблица 5. Расстояния Hg-X и их изменение в зависимости от радиуса галогенид-аниона в сэндвичевых комплексах [L1...X⁻...L1].

X	F	Cl ^{b)}	Br	I
Hg-X	2.63	3.09	3.22	3.35
R ^{a)}	1.33	1.81	1.96	2.20
Δ ^{b)}	1.30	1.28	1.26	1.15
ψ	0	32.8	32.6	31.1
C-Hg-C	174	173	174	175

^{a)} использована общепринятая система ионных радиусов [47];

^{b)} разница между расстоянием Hg-X⁻ и радиусом соответствующего галогенид-аниона;

^{b)} приведены усредненные значения для двух хлоридных комплексов **5** и **6**.

Постепенное уменьшение разницы между расстоянием Hg-X⁻ и радиусом соответствующего галогенид-аниона при переходе от F к I (Таблица 5) соответствует известным принципам теории Пирсона жестких и мягких кислот и оснований [61], в соответствии с которой большие диффузные атомы ртути наиболее прочно будут взаимодействовать с иодид ионом. В еще большей степени это проявляется в ряду комплексов с макроциклом **LB1** (о возрастании прочности взаимодействия с увеличением атомного номера галогена может свидетельствовать незначительное увеличение в среднем всего на 0.05 Å расстояний Hg-X⁻ в ряду Cl < Br < I, Таблица 4). Однако, стерические ограничения в комплексах карборанилртутных макроциклов (см. выше) могут существенно исказить геометрические характеристики комплексов и не позволяют делать заключения на основании только структурных данных. Тем не менее, вывод о возрастании прочности взаимодействия с увеличением атомного номера галогена согласуется с данными ЯМР ¹⁹⁹Hg в растворе. При комплексообразовании наблюдается сдвиг сигнала δ(Hg) в слабое поле относительно некоординированного макроцикла. Величина сдвига увеличивается в ряду галогенов F < Cl < Br < I в комплексах с макроциклом **L1** [51], и Cl < Br < I в комплексах с макроциклом **LB1** [59]. Такая тенденция в изменении химических сдвигов согласуется с увеличением стабильности галогенидных комплексов макроцикла **L1** в растворе ацетона в той же последовательности галогенов согласно масс-спектрометрическим данным [62]. Интересно отметить, что на основании данных ЯМР ¹⁹⁹Hg ранее предлагался

аналогичный вывод о возрастании прочности дополнительного координационного взаимодействия в ряду *o*-галогензамещенных (F, Cl, Br) тиофенолятах и бензолсульфонанилидах фенилртути [63, 64].

Другая важная особенность строения сэндвичевых комплексов макроцикла **L1** с галогенид-анионами заключается в постоянстве двугранного угла между плоскостями макроциклов при образовании клиновидных структур (для анионов Cl, Br, I). Угол раскрытия клиновидного сэндвича примерно одинаков в этих структурах (в среднем $33(2)^\circ$) независимо от строения катиона, наличия или отсутствия сольватных молекул. Более того, значение этого угла сохраняется и в структурах многопалубных сэндвичевых комплексов **1-3** (Таблица 4), несмотря на принципиально иные состав и строение этих соединений (Рисунок 1). В многопалубных сэндвичевых комплексах каждый макроцикл координирован с двумя анионами, что приводит к увеличению расстояний Hg-Hal⁻ примерно на 0.1 Å и соответствующему увеличению свободного пространства в сэндвичевом фрагменте. И, тем не менее, угол раскрытия клина во всех случаях остается почти неизменным. Таким образом, можно предположить, что это свойство не зависит ни от состава соединений, ни от кристаллической упаковки, а определяется характером взаимодействия галогенид-аниона с макроциклами и дополнительными дисперсионными взаимодействиями между макроциклами в сэндвичевом фрагменте. Клиновидное строение сэндвичевых комплексов макроцикла **L1** с галогенид-анионами не согласуется с простой орбитальной моделью связывания, предложенной для описания сэндвичевых комплексов трехчленного *o*-карборанилртутного макроцикла и предполагающей образование направленных трехцентровых двухэлектронных (3ц-2э) связей с участием заполненных *p* орбиталей галогена и вакантных *p* орбиталей атомов ртути [59, 60]. По-видимому, взаимодействие описывается комбинацией нескольких вкладов (электростатическое, дисперсионное, обменное взаимодействия) и для построения наиболее полной модели связывания галогенид-анионов с полиртутьсодержащими макроциклами потребуются дополнительные исследования с привлечением современных методов квантовой химии.

1.1.2. Комплексы с линейными анионами

1.1.2.1. Многопалубный сэндвичевый комплекс с тиоцианат-анионом

Строение клиновидного многопалубного сэндвича имеет комплекс макроцикла **L1** с тиоцианат-анионом в кристаллической структуре $[(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3\text{SCN}]^-\text{[NBu}_4\text{]}^+$ (**9**) [65] (Рисунок 8). Некоторые геометрические характеристики этого комплекса приведены в Таблице 1, в которой собраны данные о всех полианионных структурах. В комплексе с тиоцианат-анионом координация с макроциклами осуществляется через атом серы, а линейная молекула SCN^- иона направлена в более свободную область клиновидных сэндвичевых фрагментов (угол клина равен 36.9°) и располагается под небольшим углом к плоскостям соседних макроциклов (14.6 и 22.3°). Шесть расстояний $\text{Hg}\dots\text{S}$ с атомами ртути двух соседних макроциклов неэквивалентны. С каждым из макроциклов молекула тиоцианат-аниона образует по два заметно укороченных контакта $\text{Hg}\dots\text{S}$ ($3.06(1)$, $3.36(1)$ Å и $3.19(1)$, $3.36(1)$ Å) и по одному более длинному контакту ($3.74(1)$ и $3.87(1)$ Å). Последние значения приближаются к верхнему пределу для суммы ван-дер-ваальсовых радиусов ртути и серы (1.85 Å^{*}) и, по-видимому, относятся к вынужденным контактам. Можно предположить, что асимметрия координации тиоцианат-аниона обусловлена стерическими факторами, возникающими для трехатомной анионной частицы в пространстве между двумя макроциклами, в отличие от одноатомных галогенид-анионов. С другой стороны, нельзя исключить и влияние существенной асферичности накопления электронной плотности у атома серы в тиоцианат-анионе, что также может определять направленность координационного взаимодействия с атомами ртути макроциклов. Так, распределение электронной плотности в NaSCN (роданид натрия) по данным прецизионного рентгенодифракционного эксперимента [66] демонстрирует накопление электронной плотности в виде диффузного кольца вокруг атома серы перпендикулярно C-S связи. При этом угол между вектором C-S связи и кольцевой

* Здесь и далее ван-дер-ваальсовые радиусы всех элементов, кроме атома ртути, взяты из работы С. С. Бацанов, Атомные радиусы элементов. *Ж. неорг. хим.*, **1991**, 36 (12), 3015-3037

плотностью составляет 95-100°. Отметим, что в структуре **9** наиболее короткие контакты с атомами ртути 3.06(1) и 3.19(1) Å соответствуют углам C-S...Hg 98° и 99°, более длинные контакты 3.36(1) Å соответствуют углам C-S...Hg 134 и 89°, а самые длинные расстояния 3.74(1) и 3.87(1) Å соответствуют наименее выгодным углам 145 и 76°. При координации с макроциклом **L1** тиоцианат-анион сохраняет линейное строение (угол S-C-N равен 173(4)°). К сожалению, низкая точность рентгенодифракционного эксперимента не позволяет подробно обсудить влияние комплексообразования на строение макроцикла и аниона. Тем не менее, можно отметить некоторое удлинение связи C-S (1.74(4) Å), по сравнению с соответствующим значением в некоординированном SCN⁻ ионе (например, 1.613(3) Å в структуре [(CH₃)₃SO]SCN [67] или 1.643(1) Å в структуре NaSCN [66]). Удлинение C-S связи в кристаллической структуре **9** согласуется с экспериментально наблюдаемым низкочастотным сдвигом ν_{SC} полосы в ИК спектре твердого образца (вазелиновое масло) на 64 см⁻¹ по сравнению с частотой этой полосы (732 см⁻¹) в спектре твердого [NBu₄]⁺[SCN]⁻ [65]. Однако, спектральные данные в растворе (ацетон, этанол) не дают столь однозначной картины связывания тиоцианат-аниона с макроциклом и свидетельствуют об образовании комплексов различного состава, а возможно и с различным типом связывания [65].

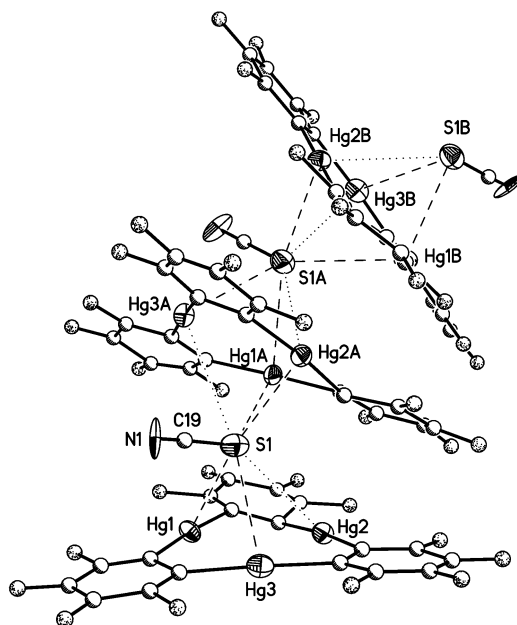


Рисунок 8. Фрагмент полианионной цепи в кристаллической структуре [(*o*-C₆F₄Hg)₃SCN]⁻[NBu₄]⁺ (**9**). Тепловые эллипсоиды для атомов Hg, S, N изображены с вероятностью 50%, остальные атомы уточнены изотропно. Укороченные контакты Hg...S показаны пунктиром, более длинные контакты показаны точечными линиями.

1.1.2.2. Сэндвичевый комплекс с цианоборогидрид-анионом

Тот факт, что тиоцианат-анион в комплексе **9** участвует в координации с атомами ртути макроцикла **L1** только через атом серы, а CN-группа в координации не участвует, можно объяснить большим сродством атомов ртути и серы (в соответствии с теорией Пирсона жестких и мягких кислот и оснований [61]). Однако полностью исключить возможность координации по CN-группе тоже нельзя, особенно с учетом неоднозначности спектральных данных в растворе [65]. В связи с этим представляло интерес продолжить исследование строения комплексов с другими анионами, содержащими CN-группу. Нами выбран цианоборогидрид-анион BH_3CN^- , который также имеет линейное строение.

При взаимодействии $[\text{BH}_3\text{CN}]^-[\text{PPN}]^+$ (здесь и далее $\text{PPN} = (\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}$) с макроциклом **L1** выделен и структурно охарактеризован сэндвичевый комплекс с цианоборогидрид-анионом $[\{(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3\}_2(\text{BH}_3\text{CN})]^-[\text{PPN}]^+$ (**10**) [68] (Рисунок 9а). При фактическом совпадении линейных размеров анионов SCN^- и BH_3CN^- их расположение в сэндвичевом фрагменте и соответственно координация с макроциклами в комплексах **9** и **10** принципиально отличаются. Линейный фрагмент цианоборогидрид-аниона расположен почти перпендикулярно к плоскостям двух взаимно параллельных макроциклов (угол между вектором $\text{B}(1)\dots\text{N}(1)$ и плоскостью цикла составляет 71.5°) и в координации с атомами ртути участвуют и цианидная и борогидридная группы аниона. Анионный комплекс **10** в кристалле находится в частном положении на центре инверсии. В результате анион BH_3CN^- разупорядочен по двум положениям (на Рисунке 9а показана только одна из двух ориентаций аниона). При уточнении структуры в нецентросимметричной пространственной группе ($P1$) неупорядоченность аниона сохраняется.

Связывание цианидной группы с макроциклом осуществляется через атом азота со всеми тремя ртутными центрами с образованием пирамидального фрагмента. Атом азота в структуре **10** расположен примерно на одинаковых расстояниях от трех атомов ртути макроцикла (Hg-N 2.713(15), 2.758(16), 2.780(14) Å, среднее 2.75 Å), которые существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов ртути (1.75 Å) и азота (1.6 Å).

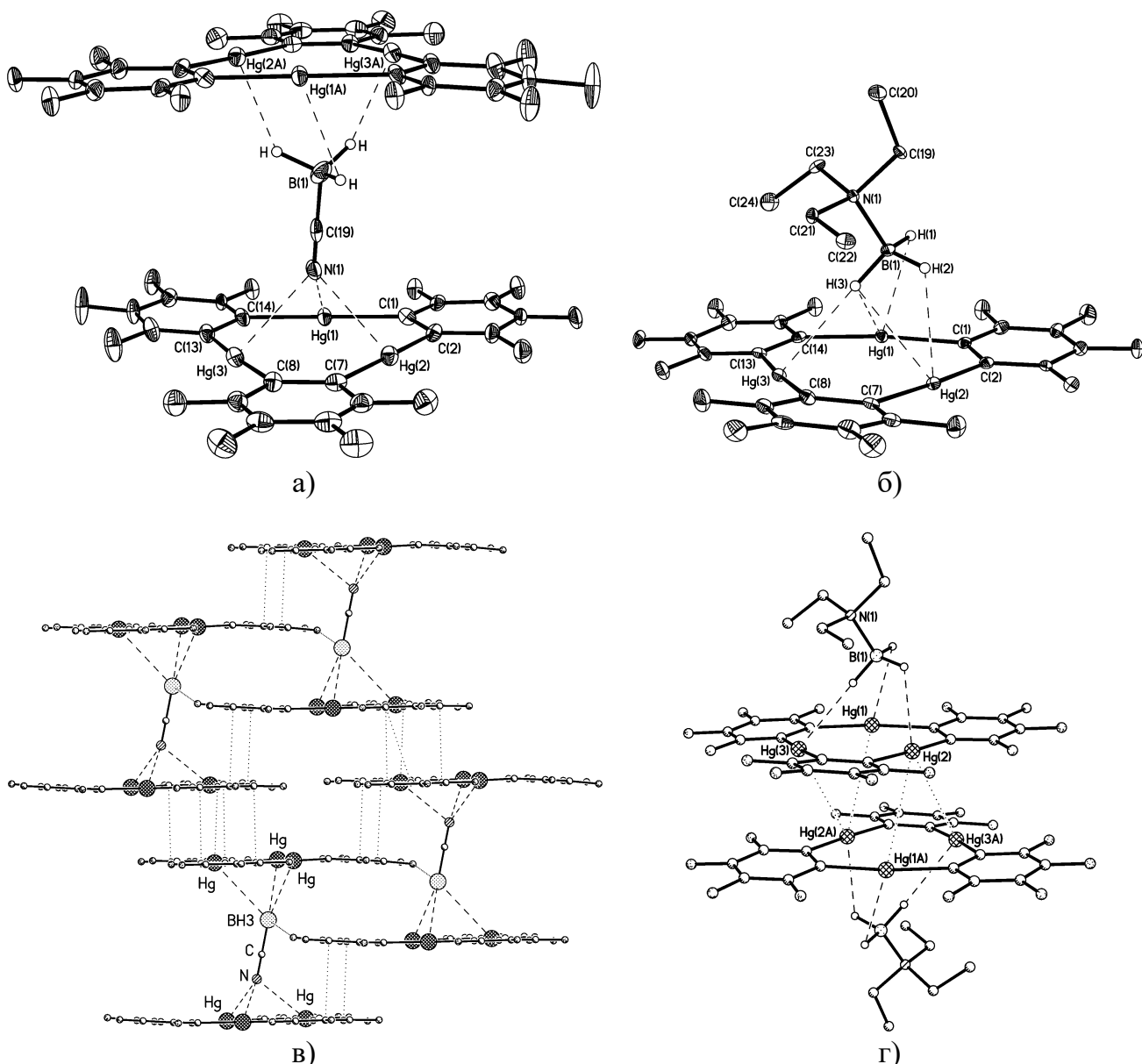


Рисунок 9. а) Сэндвичевый комплекс с цианоборогидрид-анионом в структуре $[\{(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3\}_2(\text{BH}_3\text{CN})]^- [\text{PPN}]^+$ (**10**) (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%); б) пирамидальный комплекс с триэтиламинобораном $[(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3(\text{BH}_3\text{NEt}_3)]$ (**11**) (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%); в) фрагмент анионного слоя в структуре **10** (точечными линиями показаны кратчайшие межмолекулярные контакты $\text{Hg}\dots\pi(\text{C})$ 3.30-3.61 Å и $\pi(\text{C})\dots\pi(\text{C})$ 3.32-3.46 Å); г) центросимметричный димер в структуре **11** (точечными линиями показаны кратчайшие межмолекулярные контакты $\text{Hg}\dots\text{Hg}$ 3.759(1) и 3.901(1) Å).

Расстояния $\text{Hg}\dots\text{B}$ (3.24(4), 3.24(4), 3.41(4) Å, среднее 3.30 Å) также укладываются в сумму ван-дер-ваальсовых радиусов ртути и бора (1.75 Å), что позволяет сделать вывод о связывании BH_3 группы с ртутными центрами макроцикла предположительно за счет трехцентровых взаимодействий $\text{B}\text{-H}\dots\text{Hg}$ (атомы водорода в этой структуре не локализованы). На основании ИК-спектроскопического исследования взаимодействия цианоборогидрид-аниона с

макроциклом **L1** в среде ТГФ, а также по данным квантово-химических расчетов[†] сделан вывод о предпочтительности координации по цианидной группе аниона, которая ведет себя в данной реакции как более сильное основание, чем борогидридная группа.

В строении сэндвичевого анионного комплекса в структуре **10** имеется еще одно важное отличие от строения сэндвичевых фрагментов в комплексах с тиоцианат-анионом и галогенид-анионами, имеющих клиновидное строение. В структуре **10** в сэндвичевом комплексе реализуется параллельное расположение макроциклов. Учитывая, что вторичные взаимодействия между нуклеофильными центрами анионов и атомами ртути макроциклов являются относительно слабыми и не обладают жесткой направленностью, можно предположить существование пологого минимума для конформационных изменений строения комплексов в широких пределах. Поэтому за реализацию клиновидной или параллельной ориентации макроциклов в сэндвичевых комплексах могут отвечать дисперсионные или ван-дер-ваальсовы силы кристаллической упаковки. Действительно, в комплексах **1-9** реализация гипотетической сэндвичевой структуры с параллельным расположением макроциклов при расстоянии между ними $\sim 5 \text{ \AA}$ (Таблицы 1 и 2, удвоенный параметр d) приведет к нарушению принципа плотнейшей упаковки – между макроциклами образуется свободное пространство, но недостаточное, чтобы сюда встраивалась какая-либо другая молекула или группа атомов (например, фенильный заместитель катиона или фениленовый цикл макроцикла из соседнего комплекса). Единственное исключение представляет собой компактный комплекс с фторид-анионом, в котором реализуется параллельное расположение макроциклов с межплоскостным расстоянием 3.33 \AA . В сэндвичевом комплексе с цианоборогидрид-анионом расстояние между макроциклами существенно больше и составляет 6.88 \AA . В этом случае в пространство между макроциклами могут входить фрагменты соседних молекул с кратчайшими межмолекулярными расстояниями $3.4\text{-}3.5 \text{ \AA}$, что

[†] Расчеты проводили неэмпирическим методом B3LYP с использованием для атомов Hg псевдопотенциала LANL2DZ в комбинации с базисом 6-31G для остальных атомов макроцикла и 6-311++G(d,p) для аниона $[\text{BH}_3\text{CN}]^-$.

характерно для обычных ван-дер-ваальсовых взаимодействий (например, $\pi \dots \pi$ стэкинг взаимодействие между ароматическими фрагментами) и даже при параллельном расположении макроциклов будет реализовываться достаточно плотная упаковка молекул. Такое рассмотрение находит подтверждение в кристаллической структуре **10**, в которой соседние сэндвичевые комплексы вертикально сдвинуты относительно друг друга на 3.28 и 3.60 Å и своими перфторфениленовыми фрагментами проникают в полость соседнего комплекса (Рисунок 9в). В кристалле реализуется слоистая упаковка с чередующимися анионными и катионными слоями параллельными кристаллографической плоскости (1 1 0). В анионном слое помимо стэкинг взаимодействий (кратчайшие контакты Hg... π (C) 3.30-3.61 и π (C)... π (C) 3.32-3.46 Å) имеются и другие специфические межмолекулярные контакты (Hg...Hg 3.806(1) Å и B(H)...F 3.13-3.20 Å).

Для того чтобы подробнее изучить координацию борогидридной группы с макроциклом **L1** проведено структурное исследование нейтрального комплекса с триэтиламин-бораном BH_3NEt_3 [68]. Нейтральный комплекс $[(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3(\text{BH}_3\text{NEt}_3)]$ (**11**) (Рисунок 9б) имеет пирамидальное строение, в координации с макроциклом участвует только BH_3 группа аминоборана. Все три атома водорода (все атомы водорода в этой структуре локализованы в рентгенодифракционном эксперименте) взаимодействуют с атомами ртути, образуя мостиковые связи B-H...Hg двух типов. Одна из BH-групп аминоборана кооперативно координирована со всеми тремя атомами ртути макроцикла (расстояния Hg(1)...H(3) 2.76(5), Hg(2)...H(3) 2.96(5), Hg(3)...H(3) 2.70(5) Å) с образованием пирамидальной структуры. Другой тип мостиковых связей B-H...Hg образуют две другие BH-группы, каждая из которых координирована только с одним атомом ртути (расстояния Hg(1)...H(1) 3.01(5) и Hg(2)...H(2) 2.61(5) Å). При этом атом бора расположен несимметрично по отношению к трем атомам ртути и заметно сдвинут от собственной оси макроцикла по направлению к атомам ртути Hg(1) и Hg(2), участвующим в координации одновременно с двумя B-H группами. В результате образуются два коротких расстояния B...Hg (Hg(1)...B(1) 3.331(6) и Hg(2)...B(1) 3.261(6) Å), близкие к наблюдавшемуся в комплексе **10**, и одно более длинное расстояние (Hg(3)...B(1) 3.805(6) Å), отвечающее формированию

линейного фрагмента В-Н...Hg с участием атома Н(3) (угол В(1)-Н(3)...Hg(3) равен 165(4)°). Остальные углы В-Н...Hg близки к 100° (интервал 95(3)-113(3)°). Такое расположение ВН₃ группы приводит к тому, что плоскость Н(1)В(1)Н(2) почти параллельна (двугранный угол 11°), а плоскость N(1)В(1)Н(3) почти перпендикулярна плоскости макроцикла (двугранный угол 80°). Вектор связи В-Н отклоняется от перпендикуляра к плоскости макроцикла на 33.1°, а ее длина (1.607(7) Å) фактически совпадает с длиной связи В-Н 1.616 Å в кристалле ВН₃NMe₃ [69]. Другими словами, координация с атомами ртути макроцикла **L1** в комплексе **11** не влияет на строение аминоборана.

Длины связей Hg-C в комплексах **10** и **11** сохраняют свои обычные значения (2.068(7)-2.084(7) Å, среднее 2.07 Å). Валентные углы С-Hg-С варьируют в интервале 174.1(2)-177.6(3)° (среднее 176°), что указывает на сохранение sp-гибридизации атомов ртути макроцикла.

В кристалле комплексы **11** попарно сближены свободными плоскостями макроциклов с образованием centrosимметричных димеров, характеризующихся укороченными межмолекулярными контактами Hg...Hg 3.759(1), 3.901(1) Å и Hg...C 3.293(6)-3.511(6) Å (Рисунок 9г). Макроциклы в димерах незначительно сдвинуты параллельно друг другу на 1.25 Å (расстояние между их центрами составляет 3.57 Å). Расстояние между плоскостями параллельных макроциклов составляет 3.36 Å и совпадает с межплоскостным расстоянием в centrosимметричных димерах свободного макроцикла **L1**, образующихся в одной из полиморфных модификаций (см. обсуждение в разделе 1.2.9). Как будет показано ниже, образование аналогичных centrosимметричных димеров наблюдается во многих кристаллических структурах пирамидальных комплексов макроцикла **L1** состава 1 : 1.

1.1.3. Комплексы с кислородсодержащими анионами

1.1.3.1. Сэндвичевые комплексы с тетраэдрическим сульфат-анионом и плоско-тригональным нитрат-анионом

Особое место среди всего разнообразия анионных частиц занимают кислородсодержащие анионы. К настоящему времени описано строение комплексов макроцикла **L1** с сульфат- и нитрат-анионами в составе кристаллов: $[\{(o-C_6F_4Hg)_3\}_2(SO_4)]^{2-} \cdot 2[PhNMe_3]^+ \cdot 3(EtOH) \cdot Me_2CO$ (**12**) и $[\{(o-C_6F_4Hg)_3\}_2(NO_3)]^- \cdot [PPh_4]^+$ (**13**) [70]. Как и большинство описанных выше комплексов макроцикла **L1** с анионами, комплексы в структурах **12** и **13** имеют строение клиновидного сэндвича (Рисунок 10). В комплексах анион расположен между двумя молекулами макроцикла, образуя с каждым из них координационные связи двух типов: кооперативное взаимодействие одного из атомов кислорода со всеми тремя атомами ртути макроцикла (η^3 координация) и η^1 координация только с одним из атомов ртути макроцикла. При этом в координации с атомами ртути участвуют все атомы кислорода аниона.

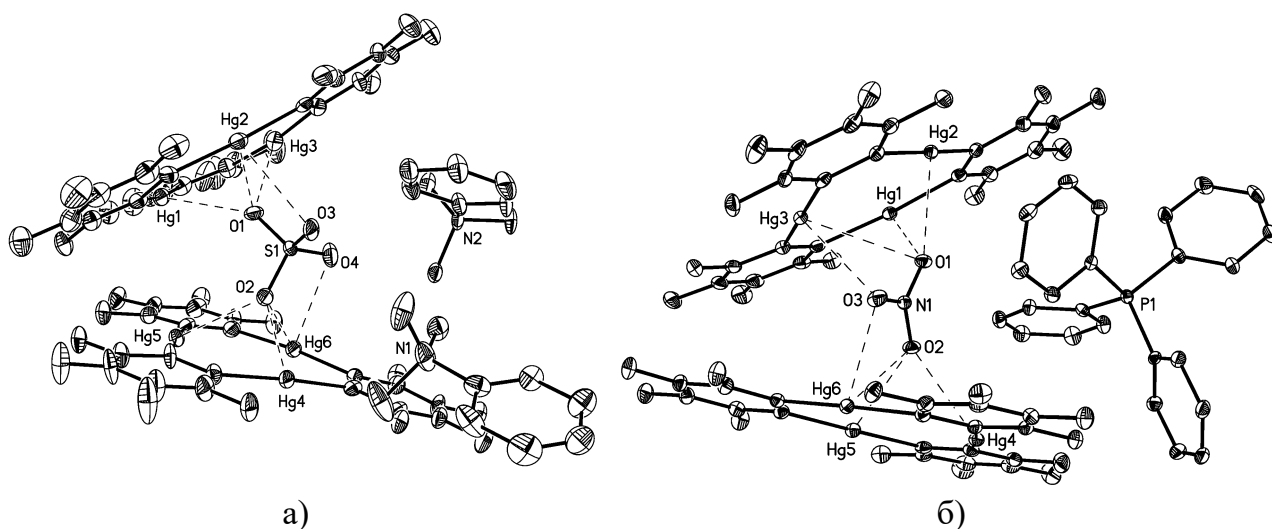


Рисунок 10. Строение клиновидных сэндвичевых комплексов с сульфат и нитрат анионами в кристаллических структурах (а) $[\{(o-C_6F_4Hg)_3\}_2(SO_4)]^{2-} \cdot 2[PhNMe_3]^+ \cdot 3(EtOH) \cdot Me_2CO$ (**12**) и (б) $[\{(o-C_6F_4Hg)_3\}_2(NO_3)]^- \cdot [PPh_4]^+$ (**13**) (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%, атомы водорода и сольватные молекулы растворителей не показаны).

Таблица 6. Геометрические характеристики сэндвичевых комплексов с сульфат-анионом (в структуре **12**) и нитрат-анионом (в структурах **13** и **14**) и стопочных упаковок с их участием.

Соединение	12	13	14
Hg-C	2.035(15)-2.104(13) <2.06>	2.064(5)-2.085(4) <2.08>	2.069(3)-2.080(4) <2.07>
C-Hg-C	172.6(7)-175.5(6) <174.2>	174.5(2)-176.8(2) <175.6>	175.3(1)-175.9(2) <175.7>
Hg...O(η^3)	2.602(9)-2.702(9) <2.65>	2.688(3)-3.276(3) <2.93>	2.676(6)-3.260(9) <2.92>
Hg...O(η^1)	2.978(9); 2.948(10)	2.885(3); 2.723(3)	3.543(8); 3.137(8)
$d_{N,S}$	3.04; 3.04	2.97; 2.89	3.18; 3.08
d_O	1.68; 1.71	2.04; 2.05	2.06; 2.04
ψ , град.	43.3	34.6	0.0
Конформация ¹⁾	S	E	S
Hg...Hg	3.754(1)-3.994(1)	3.557(1)-3.825(1)	3.845(1)
Hg... π (C)	3.40(1)-3.68(1)	3.295(4)-3.712(4)	3.437(4)-3.740(4)
π (C)... π (C)	3.35(2)-3.53(3)	3.299(6)-3.517(6)	3.291(5)-3.326(6)
ω , град.	2.3	2.1	0.0
d , Å	3.44	3.35	3.43
r , Å	3.61	4.15	5.50

$d_{N,S}$ – расстояние от атома азота или серы до плоскости макроцикла; d_O – расстояние от η^3 координированного атома кислорода до плоскости макроцикла; ψ – двугранный угол между плоскостями макроциклов в сэндвичевом фрагменте;

S – заторможенная (staggered) или E – заслоненная (eclipsed) ориентация соседних макроциклов в стопке; ω – двугранный угол между плоскостями соседних макроциклов в стопке; d – расстояние между плоскостями соседних макроциклов в стопке, или расстояние от плоскости одного макроцикла до центра другого, если двугранный угол между их плоскостями отличен от 0° ; r – расстояние между центрами соседних макроциклов в стопке.

Сульфат-анион в структуре **12** выступает как тетрадентатный лиганд и $\eta^3:\eta^1$ координирован с каждым из макроциклов двумя атомами кислорода (Рисунок 10а). Все шесть расстояний Hg-O в η^3 координационных фрагментах укладываются в узкий интервал значений (2.602(9)-2.702(9) Å, Таблица 6) при среднем 2.65 Å. Оба расстояния Hg(2)-O(3) и Hg(6)-O(4), отвечающие η^1 координации с одним атомом ртути, существенно длиннее и составляют в среднем 2.96 Å.

В целом аналогичное строение имеет клиновидный сэндвичевый комплекс с нитрат-анионом в структуре **13**, в котором также реализуется два типа координации ($\eta^3:\eta^1$) атомов кислорода с каждым из макроциклов (Рисунок 10б). Основное отличие связано с различием в расстояниях Hg-O для кооперативного η^3 типа координации. В комплексе с нитрат-анионом эти расстояния заметно длиннее 2.688(3)-3.276(3) Å (в среднем 2.93 Å), что объясняется уменьшением электростатического вклада во взаимодействие в случае однозарядного нитрат-аниона, по сравнению с двухзарядным сульфат-анионом. С другой стороны, в структуре **13** расстояния Hg-O, отвечающие η^1 координации нитрат-аниона с одним атомом ртути, заметно укорочены (Hg(3)-O(3) 2.885(3) Å, Hg(6)-O(3) 2.723(3) Å).

Следует отметить, что независимо от прочности взаимодействия аниона с макроциклами в сэндвичевых комплексах в структурах **12** и **13** отсутствуют значимые изменения в строении сульфат- или нитрат-аниона. Сульфат-анион сохраняет тетраэдрическое строение (углы O-S-O 108.4(5)-110.4(6)°), а расстояния S-O в комплексе (1.455(10)-1.483(11) Å) фактически совпадают со стандартным значением 1.472 Å [71]. Также мало меняется геометрия нитрат-аниона (углы O-N-O 119.2(4)-120.5(3)°, расстояния N-O 1.245(4)-1.254(4) Å при стандартном значении 1.239 Å). Макроциклы в комплексах сохраняют близкое к плоскому строение, все углы C-Hg-C близки к 180° (Таблица 6).

Двугранные углы между плоскостями макроциклов в клиновидных сэндвичевых комплексах в структурах **12** и **13** составляют 43.3° и 34.6° соответственно. Небольшое различие в значении двугранного угла может быть вызвано сразу несколькими причинами: различия в строении тетраэдрического сульфат-аниона и тригонального нитрат-аниона; различия в строении и числе противоионов; наличие в структуре **12** сольватных молекул этилового спирта и

ацетона, вовлеченных в систему водородных связей с участием атомов O(3) и O(4) сульфат-аниона. Однако, все эти отличия кристаллических структур не повлияли на способность образовывать стопочные упаковки, как это характерно для большинства описанных анионных сэндвичевых комплексов макроцикла **L1**. Для удобства некоторые геометрические параметры стопочных упаковок в кристаллических структурах **12** и **13** приведены в Таблице 6.

1.1.3.2. Влияние катиона на строение сэндвичевых комплексов с нитрат-анионом

С целью изучения влияния природы противоиона на строение комплексов антикраунов с анионами и способы их самоорганизации в кристаллах определено строение сэндвичевых комплексов макроцикла **L1** с нитрат-анионом в присутствии разных катионов. Помимо описанной выше структуры $[(o-C_6F_4Hg)_3]_2(NO_3)^- \cdot [PPh_4]^+$ (**13**) с катионом $[PPh_4]^+$, охарактеризован аналогичный комплекс в структуре $[(o-C_6F_4Hg)_3]_2(NO_3)^- \cdot [PPN]^+$ (**14**) с катионом $[PPN]^+$. В обеих структурах нитрат-анион выступает как тридентатный лиганд и образует сэндвичевый комплекс с двумя молекулами макроцикла. Однако строение сэндвичевых комплексов и их упаковка в кристалле существенно различаются. В отличие от клиновидного сэндвичевого комплекса в структуре **13**, в структуре **14** плоскости макроциклов параллельны (Рисунок 11). Несмотря на столь заметное конформационное изменение, способ связывания нитрат-аниона с макроциклами остается без изменений. В обоих комплексах два атома кислорода участвуют в кооперативном η^3 -связывании со всеми атомами ртути каждого из макроциклов, а третий атом кислорода координирован только с одним атомом ртути из каждого макроцикла (η^1 -координация). При этом и интервал значений и средняя величина всех расстояний Hg...O для η^3 -типа координации совпадают в обоих комплексах (Таблица 6), тогда как расстояния Hg...O для атомов кислорода, участвующих в координации с одним атомом ртути, в структуре **14** с параллельным расположением макроциклов существенно больше (3.137(8) и 3.543(8) Å), чем в клиновидном сэндвичевом комплексе в структуре **13**. Можно предположить, что реализация более прочной η^1 -координации отвечает более выгодной клиновидной форме сэндвичевого комплекса. В пользу этого говорит и более компактное строение сэндвичевого комплекса структуре **13**. Действительно, при равных

значениях расстояний от η^3 -координированного атома кислорода до плоскости макроцикла (параметр d_O в Таблице 6) в обоих комплексах, расстояние до атома азота (параметр d_N в Таблице 6) в комплексе с параллельными макроциклами (структура **14**) заметно больше. Это обусловлено фактически перпендикулярным расположением плоскости нитрат-аниона к плоскостям обоих макроциклов в комплексе с параллельными макроциклами (двугранный угол 88.4°), тогда как в клиновидном комплексе в структуре **13** плоскость нитрат-аниона перпендикулярна только к плоскости одного макроцикла, а к плоскости другого заметно наклонена (соответствующие двугранные углы 85.6 и 55.3°). Перпендикулярное расположение аниона в структуре **14** отвечает более рыхлому и, по-видимому, менее выгодному строению сэндвичевого фрагмента.

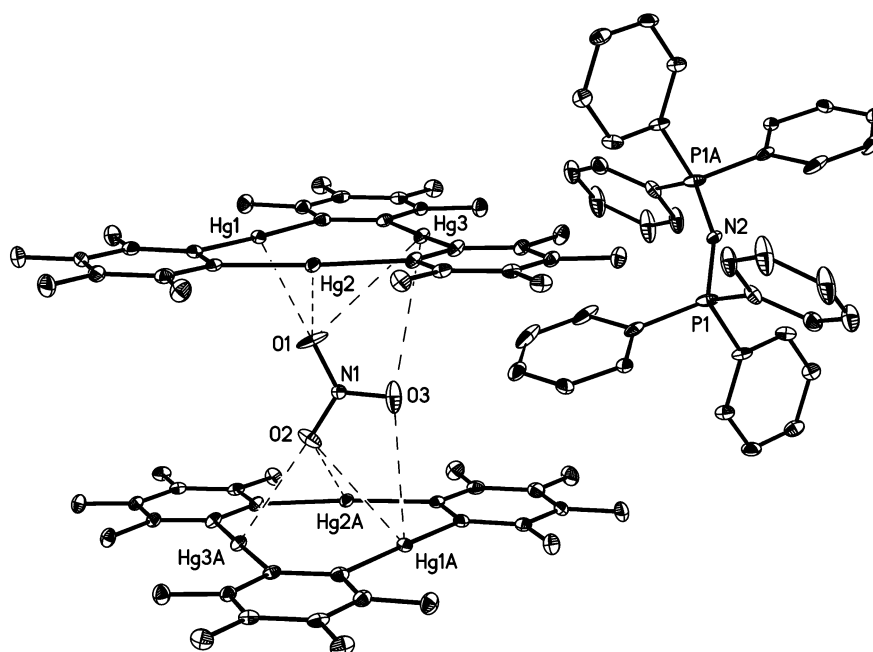


Рисунок 11. Строение сэндвичевого комплекса с нитрат-анионом в кристаллической структуре $[\{(o-C_6F_4Hg)_3\}_2(NO_3)]^- \cdot [PPN]^+$ (**14**) (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%, атомы водорода не показаны).

Для проверки этого предположения мы провели DFT расчет сэндвичевого комплекса с нитрат-анионом (M052X/SDD) с полной оптимизацией геометрии. Выбор функционала M052X продиктован тем фактом, что этот функционал специально разрабатывался для описания невалентных взаимодействий. В качестве стартовой геометрии были использованы координаты атомов кристаллических структур **13** и **14**. Независимо от стартовой геометрии (параллельные макроциклы или клиновидный сэндвич) оптимизация приводит к клиновидной форме

сэндвичевого комплекса (угол клина 40°) с расстояниями Hg...O хорошо согласующимися с экспериментальными данными (2.650-3.085 Å). Таким образом показано, что клиновидная форма сэндвичевого комплекса термодинамически более выгодна. Небольшие конформационные изменения не приводят к значимым энергетическим предпочтениям (комплекс обладает большой подвижностью в области пологого минимума на ППЭ).

Как уже отмечалось, связывание нитрат-аниона с макроциклами в сэндвичевых комплексах в структурах **13** и **14** характеризуется двумя типами взаимодействий: кооперативное η^3 -связывание двух атомов кислорода со всеми атомами ртути каждого из макроциклов, и η^1 -связывание третьего атома кислорода только с одним атомом ртути из каждого макроцикла. Очевидно, что эти два типа координации играют разную роль в стабилизации комплексов. Кооперативное взаимодействие имеет явно выраженную направленность к центру макроцикла, энергетически наиболее предпочтительно и определяет общее строение комплекса. Второе, монодентатное и, по-видимому, во многом вынужденное, взаимодействие отвечает наиболее выгодному взаимному расположению макроцикла и аниона для реализации максимального числа кулоновских контактов. Можно сказать, что это справедливо для всех комплексов макроцикла **L1** с анионами, содержащими несколько потенциальных центров координации.

Возвращаясь к обсуждению кристаллических структур **13** и **14** с одинаковым анионом, но отличающихся природой катиона (Рисунок 12а,б), мы приходим к логичному выводу, что именно структура катиона $[PPN]^+$, имеющего примерно цилиндрическую симметрию, определяет энергетически менее выгодное параллельное расположение макроциклов в сэндвичевом комплексе с нитрат-анионом в структуре **14**. В этой структуре расстояние между макроциклами в сэндвичевом комплексе составляет 6.26 Å. Соседние сэндвичевые комплексы проникают друг в друга перфторфениленовыми фрагментами макроциклов, образуя контакты CF...N с анионом (F...N 2.88(1) и 2.92(1) Å) и участвуя в стэкинг взаимодействии (C...C 3.32(1)-3.66(1) Å), расстояния между плоскостями макроциклов сэндвичевого комплекса и встроенного в него соседнего макроцикла составляют 3.02 и 3.24 Å. Заполнение оставшегося свободного пространства в сэндвичевом фрагменте завершается контактами CH...O между фенильными

заместителями катиона и анионом (C...O 2.90(1) Å). В кристалле реализуются стопки лестничного типа за счет параллельного сдвига соседних сэндвичевых комплексов на 4.3 Å. При этом расстояние между плоскостями соседних макроциклов в стопке составляет 3.43 Å, а расстояние между их центроидами составляет 5.50 Å. В целом строение стопочного мотива аналогично наблюдавшемуся для сэндвичевого комплекса с BH_3CN анионом в структуре **10** и отличается только расстоянием между плоскостями макроциклов в сэндвичевых комплексах (6.26 Å в комплексе с нитрат-анионом и 6.88 Å в комплексе с BH_3CN анионом). Соседние стопки проникают друг в друга с вертикальным сдвигом на половину высоты сэндвича. В результате стопки объединяются в слой параллельный кристаллографической плоскости (1 1 0) за счет большого числа укороченных контактов Hg...C_{аром} (3.437(4)-3.740(4) Å) и C_{аром}...C_{аром} (3.291(5)-3.326(6) Å) между макроциклическими молекулами соседних сэндвичевых комплексов (Рисунок 12г). Анионные слои в кристалле чередуются с катионными $[\text{PPN}]^+$ слоями, которые параллельны той же кристаллографической плоскости (Рисунок 12е).

Иная упаковка реализуется в структуре **13**. В случае тетраэдрического катиона $[\text{PPh}_4]^+$ реализуется скошенная структура сэндвичевого комплекса с нитрат-анионом (угол клина 34.6°), а его упаковка в кристалле полностью аналогична упаковке клиновидных сэндвичевых комплексов с галогенид-анионами в структурах **5-8** и описывается как зигзагообразная стопка (Рисунок 12в). Стопки в существенной степени изолированы друг от друга катионным окружением (Рисунок 12д). Отмеченные особенности супрамолекулярной ассоциации характерны для всех комплексов макроцикла **L1** с анионами.

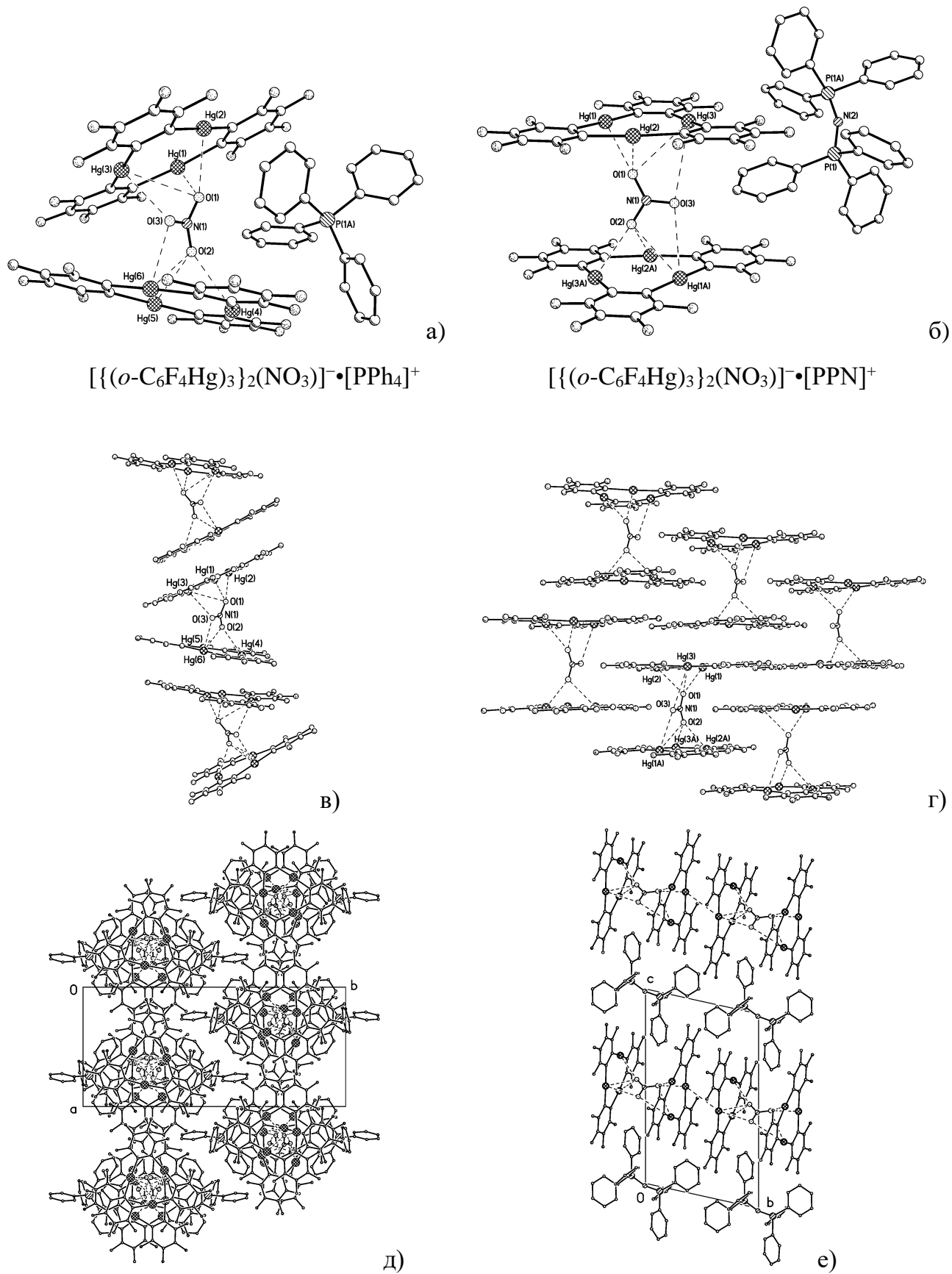


Рисунок 12. Особенности кристаллических упаковок для клиновидного сэндвичевого комплекса в структуре **13** (слева) и сэндвичевого комплекса с параллельным расположением макроциклов в структуре **14** (справа).

1.1.3.3. *Четырехртутный макроцикл (o-C₆F₄Hg)₄ (L2) в смешанном сэндвичевом комплексе с сульфат-анионом*

Следует отметить, что структурные исследования в кристалле оказываются принципиально важными для описываемого класса соединений. Прежде всего, это определяется слабостью и ненаправленностью вторичных взаимодействий между макроциклом и анионом, что не позволяет однозначно интерпретировать спектральные данные для описания координации, тем более для распознавания конформационных изменений в строении комплексов (как, например, в случае сэндвичевых комплексов с параллельным и скошенным расположением макроциклов). С другой стороны, прочность взаимодействия достаточна для получения комплексов в индивидуальном состоянии и чаще всего для определения состава комплексов с использованием методик элементного анализа. Однако, в ходе работы мы неоднократно оказывались в ситуации, когда не только строение, но и состав комплексов определялись лишь после проведения рентгеноструктурного исследования. Часто это обусловлено необычными, плохо предсказуемыми координационными возможностями макроцикла и его влиянием на гостевую молекулу (некоторые примеры такого поведения будут рассмотрены в главе, посвященной комплексам с нейтральными основаниями Льюиса). Но в некоторых случаях сам макроцикл под действием координирующей частицы претерпевал непредсказуемые превращения. Наиболее яркий пример такого превращения обнаружен в процессе изучения продуктов взаимодействия макроцикла **L1** с сульфат-анионом. В одном из опытов (при взаимодействии с солью $[\text{SO}_4]^{2-} \cdot 2[\text{PMePh}_3]^+$) было выделено кристаллическое соединение **15**, строение которого обсуждается ниже.

Уникальность соединения **15**, $\{(\text{o-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3\}\{(\text{o-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_4(\text{SO}_4)\}^{2-} \cdot 2[\text{PMePh}_3]^+ \cdot 1.75(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$, заключается в строении одного из двух координированных с сульфат-анионом макроциклов, который представляет собой четырехртутный макроцикл $(\text{o-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_4$ (**L2**). Структура **15** является единственным примером структурного описания четырехртутного макроцикла **L2**.

Независимая часть элементарной ячейки кристалла **15** содержит два кристаллографически независимых анионных комплекса (молекулы А и В), соответственно четыре катиона $[\text{PMePh}_3]^+$, а также 3.5 сильно разупорядоченных

сольватных молекулы CH_2Cl_2 . Каждый анионный сэндвичевый комплекс в структуре **15** содержит два разных макроцикла – трехртурный **L1** и четырехртурный **L2** (Рисунок 13). Независимые комплексы А и В незначительно отличаются взаимной ориентацией макроциклов. Так в молекуле А (приведена на Рисунке 13), атом Hg(1) находится почти над серединой С-С связи перфторфениленового фрагмента, соединяющего атомы Hg(4) и Hg(7) (торсионный угол Hg(1)-S(1)-O(2)-X, где X – центроид соответствующей связи С-С, составляет 1.6°). Во второй независимой молекуле (В) этот же торсионный угол равен 18.6° . Наиболее значимо это различие проявляется в расхождении длин укороченных контактов между атомом O(1) и атомами Hg(4) и Hg(7).

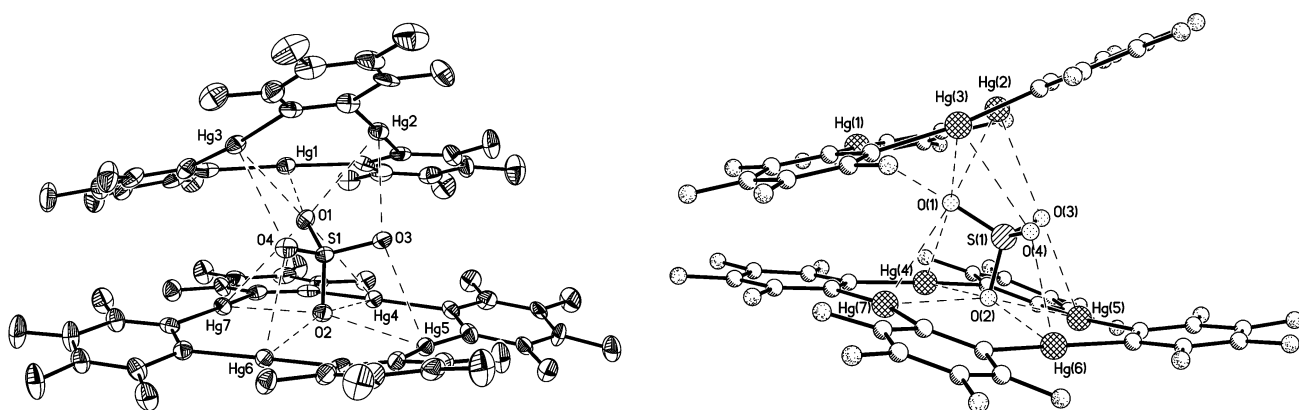


Рисунок 13. Две проекции для одной из двух независимых молекул анионного комплекса в структуре $[\{(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3\}\{(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_4\}(\text{SO}_4)]^{2-} \cdot 2[\text{PMePh}_3]^+ \cdot 1.75(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ (**15**) (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%).

Анионный комплекс в структуре **15** представляет собой клиновидный сэндвич с углом между плоскостями трехртурного и четырехртурного макроциклов 27.5° (в молекуле А) и 27.2° (в молекуле В). Сульфат-анион в комплексе выступает как тетраденатный лиганд и координирован с четырехртурным макроциклом всеми четырьмя атомами кислорода по $\eta^4 : \eta^2 : \eta^1 : \eta^1$ типу, а с трехртурным макроциклом – тремя атомами кислорода по $\eta^3 : \eta^1 : \eta^1$ типу. Учитывая уникальность этого соединения, основные геометрические параметры приведены в отдельной Таблице 7.

Таблица 7. Некоторые длины связей (Å) и углы (град) для двух независимых молекул (А и В) анионного комплекса в структуре **15**.

Макроцикл L1	A	B	Макроцикл L2	A	B
Hg(1)-O(1)	2.658(5)	2.698(5)	Hg(4)-O(2)	2.820(6)	2.828(5)
Hg(2)-O(1)	2.846(6)	2.852(6)	Hg(5)-O(2)	2.828(6)	2.860(6)
Hg(3)-O(1)	2.744(6)	2.746(5)	Hg(6)-O(2)	2.841(6)	2.910(6)
Hg(2)-O(3)	2.868(6)	3.098(6)	Hg(7)-O(2)	2.865(6)	2.796(5)
Hg(3)-O(4)	2.986(6)	2.834(6)	Hg(4)-O(1)	3.244(6)	3.408(6)
			Hg(7)-O(1)	3.106(6)	3.061(6)
			Hg(5)-O(3)	2.759(6)	2.833(6)
			Hg(6)-O(4)	2.695(5)	2.748(6)
Hg(1)-C(1)	2.082(8)	2.060(9)	Hg(4)-C(19)	2.087(8)	2.084(8)
Hg(1)-C(14)	2.103(9)	2.083(8)	Hg(4)-C(38)	2.081(8)	2.069(7)
Hg(2)-C(2)	2.081(8)	2.082(8)	Hg(5)-C(20)	2.085(7)	2.088(8)
Hg(2)-C(7)	2.086(8)	2.093(8)	Hg(5)-C(25)	2.089(7)	2.081(8)
Hg(3)-C(8)	2.100(8)	2.054(8)	Hg(6)-C(26)	2.091(8)	2.091(7)
Hg(3)-C(13)	2.090(8)	2.073(8)	Hg(6)-C(31)	2.086(8)	2.082(8)
			Hg(7)-C(32)	2.097(7)	2.087(7)
			Hg(7)-C(37)	2.105(7)	2.094(8)
C(1)-Hg(1)-C(14)	176.3(3)	176.9(3)	C(38)-Hg(4)-C(19)	165.0(3)	165.0(3)
C(2)-Hg(2)-C(7)	174.7(3)	173.6(3)	C(20)-Hg(5)-C(25)	166.8(3)	166.8(3)
C(13)-Hg(3)-C(8)	172.8(3)	174.0(3)	C(31)-Hg(6)-C(26)	166.2(3)	166.7(3)
			C(32)-Hg(7)-C(37)	166.7(3)	167.1(3)
Анион [SO ₄] ²⁻	A	B	Анион [SO ₄] ²⁻	A	B
S(1)-O(1)	1.492(5)	1.484(5)	O(2)-S(1)-O(1)	108.1(3)	108.8(3)
S(1)-O(2)	1.499(5)	1.511(5)	O(3)-S(1)-O(1)	109.1(3)	109.2(4)
S(1)-O(3)	1.469(6)	1.452(7)	O(4)-S(1)-O(1)	109.3(3)	108.5(3)
S(1)-O(4)	1.465(5)	1.460(6)	O(3)-S(1)-O(2)	108.9(3)	109.2(3)
			O(4)-S(1)-O(2)	109.3(3)	109.2(3)
			O(4)-S(1)-O(3)	112.0(3)	111.8(4)

Наиболее примечательная особенность координации с четырехртутным макроциклом заключается в реализации кооперативного связывания одного из атомов кислорода (атом O(2)) со всеми атомами ртути макроцикла **L2**. Все расстояния Hg-O в этом η^4 фрагменте лежат в узком интервале значений 2.796(5)-2.910(6) Å (среднее 2.84 Å) для двух независимых молекул. Вектор связи S(1)-O(2) образует с перпендикуляром к плоскости четырехртутного макроцикла угол 2.6° (в молекуле A) и 4.1° (в молекуле B). В результате такого расположения оставшиеся три атома кислорода сульфат-аниона оказываются примерно на равных расстояниях от плоскости макроцикла (2.26-2.43 Å).

При этом атомы O(3) и O(4), участвующие в η^1 -координации, расположены примерно над атомами Hg(5) и Hg(6) и образуют с ними укороченные контакты 2.695(5)-2.833(6) Å (среднее 2.76 Å), а атом O(1), участвующий в η^2 -координации, расположен между атомами Hg(4) и Hg(7) и образует с ними более длинные контакты 3.061(6)-3.408(6) Å (среднее 3.20 Å, в случае молекулы A эти расстояния более выровнены). Кооперативное связывание атома O(1) со всеми атомами ртути трехртутного макроцикла **L1** приводит к образованию η^3 фрагмента с расстояниями Hg-O 2.658(5)-2.852(6) Å (среднее 2.76 Å) для двух независимых молекул. Эти расстояния меньше, чем в η^4 фрагменте (среднее 2.84 Å), что объясняется различием размера трехртутного и четырехртутного макроциклов. С другой стороны, расстояния Hg-O в η^3 фрагментах в двух независимых молекулах в структуре **15** существенно длиннее расстояний в таком же фрагменте в сэндвичевом комплексе сульфат-аниона с двумя трехртутными макроциклами в структуре **12** (среднее 2.65 Å). По-видимому, это различие обусловлено участием атома O(1) в структуре **15** помимо кооперативного η^3 связывания с трехртутным макроциклом в дополнительной η^2 -координации с четырехртутным макроциклом. Отметим, что вектор связи S(1)-O(1) образует с перпендикуляром к плоскости трехртутного макроцикла угол 39.4° (в молекуле A) и 39.7° (в молекуле B). При этом атом Hg(1) оказывается на линии связи S(1)-O(1), так что угол S(1)-O(1)-Hg(1) составляет 171.9(3)° (в молекуле A) и 173.7° (в молекуле B), а длина связи Hg(1)-O(1) заметно короче двух других связей Hg-O в η^3 фрагменте. Все остальные углы S-O-Hg лежат в интервале 93.3-104.8°. Помимо описанного кооперативного η^3 связывания, в смешанном сэндвичевом комплексе в структуре **15** реализуется еще

два η^1 контакта Hg(2)-O(3) и Hg(3)-O(4) между сульфат-анионом и трехртутным макроциклом (2.834(6)-3.098(6) Å, среднее 2.95 Å).

Важная особенность анионного комплекса в структуре **15** заключается в изменении строения сульфат аниона при координации с ртутьсодержащими макроциклами. Участие атомов O(1) и O(2) в кооперативном связывании соответственно с тремя и четырьмя атомами ртути макроциклов приводит к значимому удлинению связей S(1)-O(1) и S(1)-O(2) 1.484(5)-1.511(5) Å (среднее 1.50 Å), по сравнению со связями S(1)-O(3) и S(1)-O(4) 1.452(7)- 1.469(6) Å (среднее 1.46 Å) и по сравнению со связями в некоординированном SO₄²⁻ ионе (1.472 Å [71]). Такое изменение строения аниона указывает на заметный вклад ковалентной составляющей в связывание с ртутьсодержащими антикраунами. Отметим, что в сэндвичевом комплексе с двумя трехртутными макроциклами в структуре **12** подобное изменение строения сульфат-аниона не наблюдалось. Возможно, это обусловлено участием сульфат-аниона в водородных связях с сольватными молекулами этанола в кристалле **12**, а возможно, этот эффект обусловлен большими акцепторными свойствами четырехртутного макроцикла в **15**.

Оба макроцикла **L1** и **L2** в структуре **15** имеют уплощенное строение с незначительными нарушениями за счет скручивания перфторфениленовых фрагментов. Наиболее явно отклонение от планарного строения проявляется в значениях торсионных углов Hg-C-C-Hg, которые для обоих типов макроциклов меняются в достаточно широких пределах (3.8-13.4° в **L1** и 1.5-17.1° в **L2**). Средняя плоскость, проведенная через девять атомов центрального Hg₃C₆ фрагмента трехртутного макроцикла, выполняется с точностью 0.11 Å (для молекулы А, максимальное отклонение 0.15 Å для атома Hg(3A)) и 0.08 Å (для молекулы В, максимальное отклонение 0.12 Å для атома C(7B)). Средняя плоскость, проведенная через 12 атомов центрального Hg₄C₈ фрагмента четырехртутного макроцикла, выполняется с точностью 0.09 Å (для молекулы А, максимальное отклонение 0.18 Å для атома C(20A)) и 0.06 Å (для молекулы В, максимальное отклонение 0.14 Å для атома C(19B)). Особо следует подчеркнуть, что четыре атома ртути в четырехртутном макроцикле лежат в одной плоскости с точностью 0.01-0.02 Å.

В кристалле **15** сэндвичевые комплексы образуют стопки за счет стэкинг взаимодействия между соседними макроциклами. При этом в стопке сближенными оказываются либо два трехртутных макроцикла от двух кристаллографически независимых молекул А и В, либо два четырехртутных макроцикла, связанных центром симметрии (Рисунок 14). Плоскости двух соседних трехртутных макроциклов в стопке параллельны (двугранный угол составляет 2.7°) с межплоскостным расстоянием 3.38 \AA , макроциклы находятся в заслоненной конформации с незначительным боковым сдвигом на 1.8 \AA . Между макроциклами имеются укороченные контакты Hg...Hg ($3.736(1)$ и $3.930(1) \text{ \AA}$), почти отсутствуют контакты Hg...C (самое короткое расстояние 3.57 \AA) и большое число укороченных контактов C...C (3.23 - 3.52 \AA). Плоскости двух соседних четырехртутных макроциклов в стопке также параллельны (двугранный угол 0°) с межплоскостным расстоянием 3.34 и 3.28 \AA , макроциклы находятся в заслоненной конформации с незначительным боковым сдвигом на 1.7 и 2.3 \AA . Между макроциклами имеются укороченные контакты Hg...Hg ($3.771(1)$ и $3.822(1) \text{ \AA}$), контакты Hg...C (3.29 - 3.77 \AA) и C...C (3.20 - 3.54 \AA).

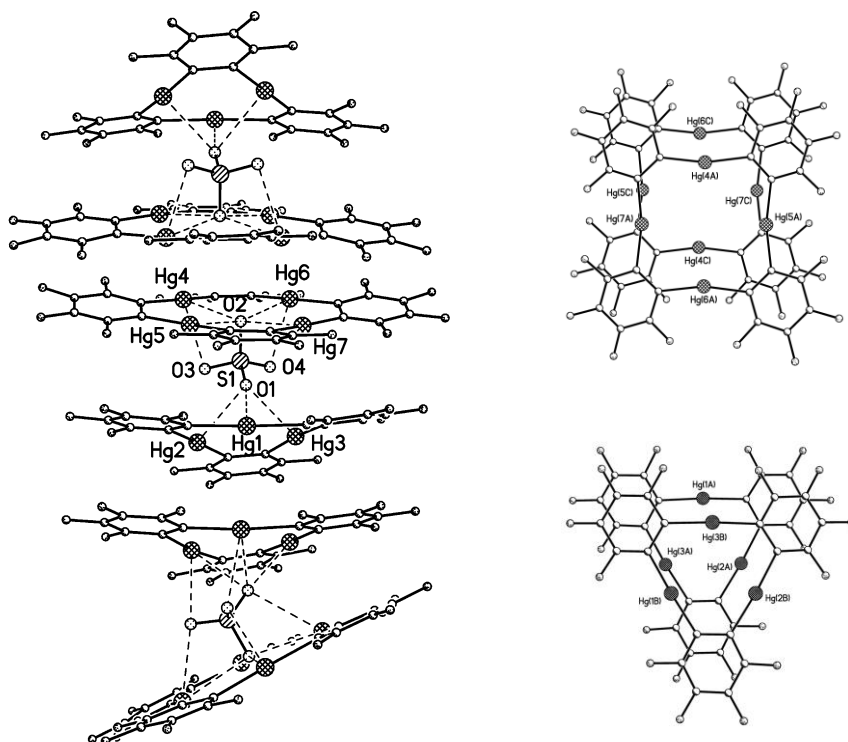


Рисунок 14. Фрагмент стопочной упаковки сэндвичевых комплексов в кристаллической структуре **15** (слева) и взаимная ориентация соседних четырехртутных или трехртутных макроциклов в стопке (в проекции на плоскость одного из циклов).

Образование четырехртутного макроцикла приводит к заметному напряжению и искажению валентных углов, по сравнению с аналогичными в трехртутном макроцикле. Так все углы C-Hg-C в четырехртутном макроцикле заметно отклоняются от 180° и лежат в интервале значений $165.0(3)$ - $167.1(3)^\circ$ (среднее 166°), тогда как в трехртутном макроцикле значения этих углов лежат в интервале $172.8(3)$ - $176.9(3)^\circ$ (среднее 175°). Для сравнения диапазон углов C-Hg-C в нескольких полиморфных модификациях чистого трехртутного макроцикла составляет 174.3 - 177.2° (среднее значение 175°). Можно предположить, что отклонение углов C-Hg-C от 180° и в трехртутном и в четырехртутном макроцикле определяется природой самого макроцикла и напряжениями при образовании соответствующего девятичленного Hg_3C_6 или двенадцатичленного Hg_4C_8 цикла, а не их координацией с сульфат-анионом. В четырехртутном макроцикле существенно отклоняются от идеального значения 120° углы при атомах углерода перфторфениленовых фрагментов, связанных с атомами ртути, значения этих углов лежат в интервале $112.8(6)$ - $129.1(6)^\circ$. В трехртутном макроцикле значения этих углов лежат в интервале $118.5(6)$ - $124.4(6)^\circ$.

Размер полости четырехртутного макроцикла можно определить как расстояние от центроида двенадцатичленного Hg_4C_8 цикла до атомов ртути (2.80 - 2.85 \AA , среднее 2.82 \AA) минус ван-дер-ваальсовый радиус атома ртути ($r_{\text{Hg}} \sim 2 \text{ \AA}$); таким образом, радиус полости примерно 0.8 \AA . Этого, конечно, недостаточно для включения целиком даже небольшой молекулы, однако может оказаться достаточным для включения в полость макроцикла одноатомного фторид аниона или концевой льюисовоосновного атома многоатомной молекулы. Именно такая координация с включением одного из атомов кислорода сульфат-аниона в полость четырехртутного макроцикла реализуется в структуре **15** – атом O(2) выходит из средней плоскости четырехртутного макроцикла всего на 0.37 \AA (в обеих независимых молекулах). Для сравнения, атом кислорода O(1) отстоит от плоскости трехртутного макроцикла на 1.87 \AA (в молекуле А) и 1.82 \AA (в молекуле В). Это объясняется отсутствием в трехртутном макроцикле свободной полости. Расстояние от центроида девятичленного Hg_3C_6 цикла до атомов ртути 2.05 - 2.09 \AA (среднее 2.07 \AA) подразумевает соприкосновение атомов ртути.

Все внутримолекулярные расстояния Hg...Hg для четырехртутных макроциклов примерно одинаковы 3.957(1)-4.033(1) Å (среднее 3.99 Å) и существенно больше аналогичных расстояний для трехртутных макроциклов 3.546(1)-3.623(1) Å (среднее 3.59 Å).

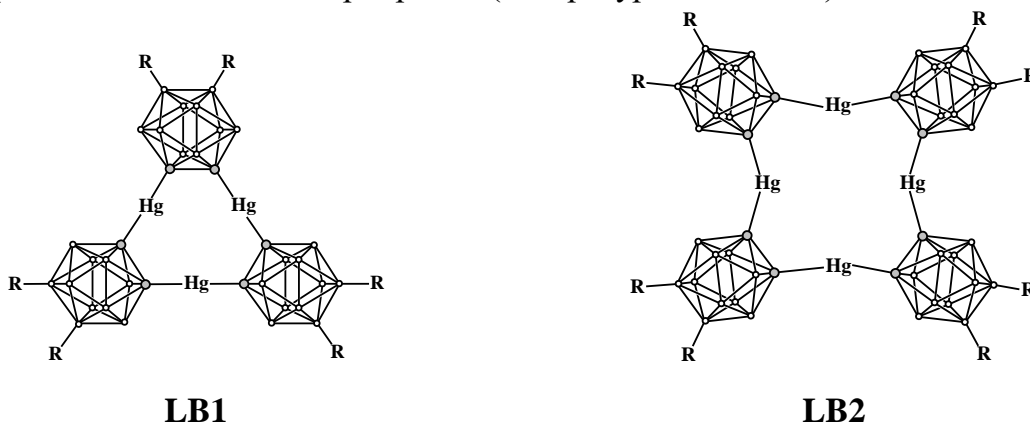
Наиболее близкими аналогами ртути содержащих макроциклов в структуре **15** являются трех- и четырехртутные макроциклы на основе икосаэдрических *o*-карборанов (соответственно **LB1** и **LB2**), так называемые *o*-карборанилртутные макроциклы [26]. В этих макроциклах атомы ртути объединены через атомы углерода 1,2-C₂B₁₀ фрагментов с образованием 9-членных Hg₃C₆ или 12-членных Hg₄C₈ циклов. Циклический фрагмент Hg₃C₆ имеет плоское строение, однако внутримолекулярные расстояния Hg...Hg в нем несколько больше чем в тримерной перфтор-*орто*-фенилен ртути **L1** и составляют в среднем 3.73 Å. Циклический фрагмент Hg₄C₈ в четырехртутных макроциклах **LB2** на основе икосаэдрических карборанов (в оригинальных работах эти соединения называются [12]mercuracarborand-4) может принимать различные конформации за счет возможности поворота вокруг связи Hg-C_{карборан}, при этом внутримолекулярные расстояния Hg...Hg меняются в широком диапазоне 3.65-4.21 Å. Наиболее длинные расстояния соответствуют плоскому строению Hg₄C₈ цикла и размер полости в нем приближается к наблюдающемуся для четырехртутного макроцикла **L2** в структуре **15**.

Принимая во внимание близкое совпадение геометрического строения центральных 9-членных Hg₃C₆ или 12-членных Hg₄C₈ циклов в ртути содержащих макроциклах с перфтор-*o*-фениленовыми и *o*-карборанильными мостиковыми фрагментами, для этих макроциклических хозяев можно ожидать близкое совпадение типов связывания различных гостей с образованием структурно родственных комплексов. Так, оба трехртутных макроцикла **L1** и **LB1** при комплексообразовании с галогенид-анионами образуют сэндвичевые комплексы с близкими геометрическими характеристиками (см. Таблицу 4 и обсуждение к ней). Единственное отличие в строении этих комплексов – скошенное или параллельное расположение макроциклов в сэндвиче – обусловлено соответственно отсутствием стерических ограничений между плоскими макроциклами **L1** или наоборот необходимостью снятия стерических затруднений между карборановыми

фрагментами сближенных макроциклов **LB1**. Эту логику можно использовать для прогнозирования возможных структурных типов при комплексообразовании мало изученного четыреххртутного макроцикла **L2** с учетом известных данных о строении комплексов четыреххртутного макроцикла **LB2**.

Треххртутные и четыреххртутные макроциклы на основе *o*-карборанов приведены на Схеме 2. Наиболее подробно описаны комплексы *o*-карборанилхртутных макроциклов с галогенид-анионами (многие аспекты этих исследований отражены в обзорных работах [26, 35, 36, 37]). Как уже сказано, треххртутные макроциклы **LB1** образуют с галогенид-анионами комплексы исключительно сэндвичевого строения состава 2:1, в которых два макроцикла координированы с одним галогенид-анионом (Рисунок 15а). Комплексы четыреххртутных макроциклов **LB2** бывают двух типов: комплексы состава 1:1 и комплексы состава 1:2, в которых с одним макроциклом координированы два галогенид-аниона.

Схема 2. Структурно охарактеризованные треххртутные и четыреххртутные макроциклы на основе *o*-карборанов (литературные данные)



Присутствие объемных икосаэдрических фрагментов создает определенные стерические ограничения для участия гостевых молекул во взаимодействиях с макроциклами **LB1** и **LB2**. В частности, это находит свое отражение в различии механизмов образования трех- или четыреххртутных макроциклов. Так, в реакции дилитий-*o*-карборана с HgX₂, где X – галоген, темплатный эффект моноатомного

аниона приводит к образованию тетрамера. В отсутствие темплатного эффекта, например в реакции с ацетатом ртути(II), образуется термодинамически более выгодный макроцикл тримерного строения, в котором отсутствуют угловые напряжения, характерные для тетрамерного макроцикла [26]. Важным свойством *o*-карборанилртутных макроциклов является возможность варьирования в широком диапазоне заместителей в карборановых фрагментах. Заместители не оказывают существенного влияния на координационные свойства макроциклов, однако могут принципиально менять их растворимость, что особенно важно для практического применения.

Четырехртутные макроциклы на основе *o*-карборанов являются конформационно нежесткими, и за счет возможности поворота вокруг связи Hg-C_{карборан} строение центрального двенадцатичленного Hg₄C₈ цикла может меняться от плоского до изогнутого в форме бабочки (седла) с углом между крыльями до 80°. Изогнутая форма макроцикла термодинамически более выгодная (меньшие искажения C-Hg-C и C-C-Hg углов) и характеризуется меньшим размером внутренней полости. Наилучшим образом эта полость подходит для внедрения в нее фторид-аниона (Hg-F 2.606 Å, Рисунок 15б). При уплощении макроцикла стерические напряжения в нем возрастают, а внутренняя полость увеличивается, позволяя внедряться хлорид-аниону (Hg-Cl 2.824 Å, Рисунок 15в). В то же время размер бромид- и иодид-анионов (Hg-Br 3.063 Å, Hg-I 3.124 Å) не позволяет им внедриться внутрь полости макроцикла. Эти анионы заметно выходят из плоскости четырех атомов ртути (соответственно на 0.96 и 1.25 Å). С другой стороны, в отличие от фторид- и хлорид-анионов, которые внедряясь внутрь макроциклической полости способны образовывать только комплексы состава 1:1, расположение более крупного бромид- или иодид-аниона над центром макроцикла позволяет образовываться комплексам состава 1:2, в которых второй галогенид-анион координирован с другой стороны макроциклической полости (Рисунок 15г). Такая координация с двумя анионами приводит к увеличению расстояний Hg-Br и Hg-I примерно на одинаковую величину 0.25-0.30 Å.

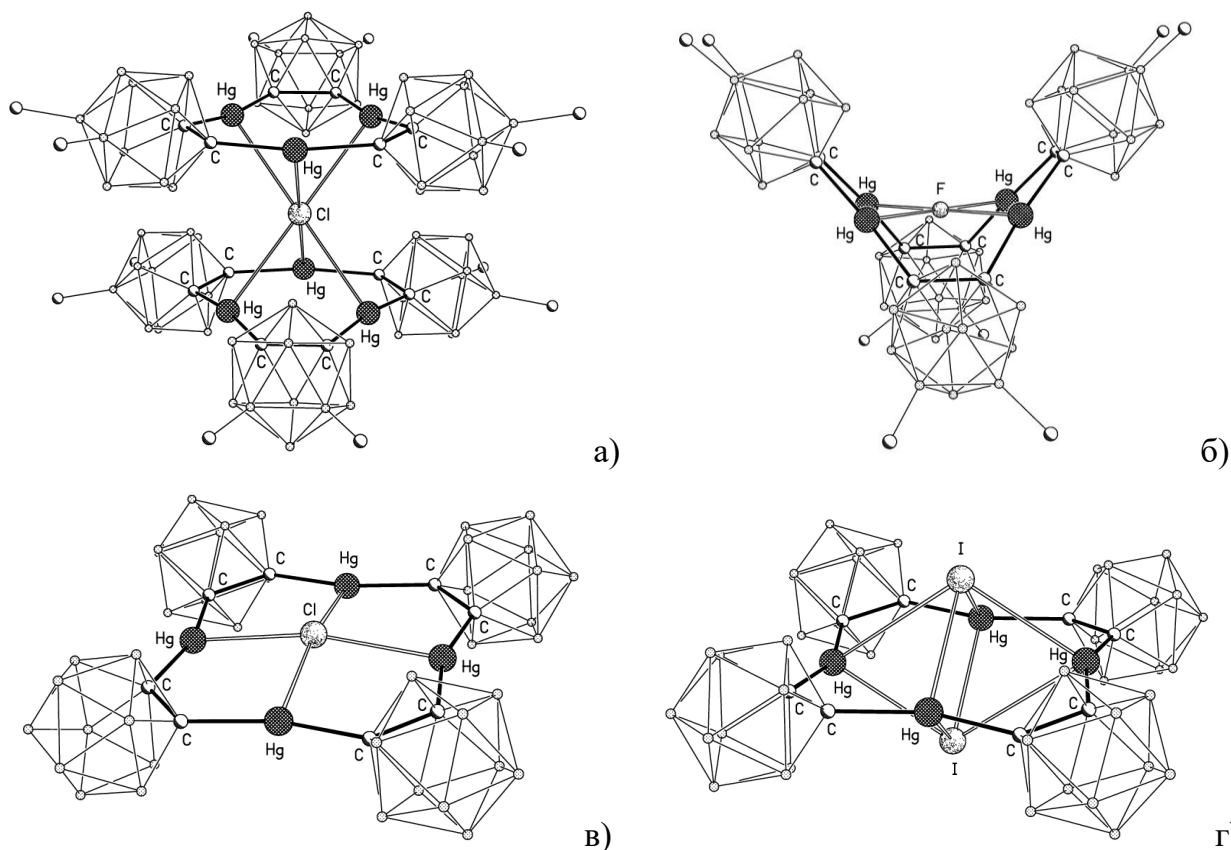


Рисунок 15. Типичные структуры комплексов макроциклов **LB1** и **LB2** с галогенид-анионами (литературные данные): а) $[1,2\text{-Me}_2\text{-LB1}\cdot\text{Cl}][\text{PPN}]^+$ [59]; б) $[1,2\text{-Me}_2\text{-LB2}\cdot\text{F}][\text{NMe}_4]^+$ [53]; в) $[\text{LB2}\cdot\text{Cl}][\text{Li}]^+$ [8, 36]; г) $[\text{LB2}\cdot\text{I}_2]^{2-}\cdot 2[\text{AsPh}_4]^+\cdot 2(\text{Me}_2\text{CO})$ [33].

Таким образом, конформационно нежесткие четырехртутные макроциклы на основе *o*-карборанов могут менять строение центрального каркаса от планарного до изогнутого в форме седла, подстраиваясь под стерические и электронные свойства гостя. Только фторид- и хлорид-анионы способны полностью входить в полость макроцикла (изогнутого и плоского строения соответственно). Бромид- и иодид-анионы выходят из плоскости четырех атомов ртути. Эти и другие анионы предпочитают образовывать с четырехртутным макроциклом комплексы состава 1:2, где два аниона координированы с двух сторон от плоскости макроцикла.

Можно предположить, что для четырехртутного макроцикла $(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_4$ (**L2**) сохранятся многие из перечисленных особенностей при координации с гостевыми молекулами. В частности, для макроцикла **L2** можно ожидать конформационную подвижность и возможность менять строение центрального каркаса, подстраиваясь под стерические и электронные свойства гостя. Поскольку размер полости в макроциклах **LB2** и **L2** фактически совпадает, можно полагать, что фторид- и

хлорид-анионы будут способны полностью входить в полость макроцикла **L2**, а бромид- и иодид-анионы будут выходить из плоскости четырех атомов ртути с образованием пирамидальных фрагментов. Однако, из-за отсутствия объемных икосаэдрических фрагментов можно предположить, что для макроцикла **L2** более предпочтительным будет образование сэндвичевых структур при взаимодействии с бромид-, иодид- и более крупными анионами.

1.1.4. Комплексы с полиэдрическими и металлокомплексными анионами

1.1.4.1. Комплексы с полиэдрическими дианионами $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$

На примере комплексов с цианоборогидрид-анионом и триэтиламин-бораном (структуры **10** и **11**) показано, что ртутьсодержащий макроцикл **L1** проявляет высокое сродство к различным борогидридам. Кроме того, взаимодействие макроцикла **L1** с борогидрид-анионом было исследовано методами ИК- и ЯМР-спектроскопии [81]. Согласно спектральным данным в зависимости от соотношения реагентов в реакции с борогидрид-анионом могут образовываться комплексы трех различных составов: $\{[(o-C_6F_4Hg)_3](BH_4)\}^-$ (1:1), $\{[(o-C_6F_4Hg)_3](BH_4)_2\}^{2-}$ (1:2) и $\{[(o-C_6F_4Hg)_3]_2(BH_4)\}^-$ (2:1). Эти комплексы очень стабильны, например, константа устойчивости комплекса, содержащего один BH_4^- ион на две молекулы макроцикла, составляет 10^7 л²/моль² (в растворе ТГФ при 20°C). К сожалению, не удалось получить монокристаллы пригодные для проведения РСА ни для одного из этих необычных соединений, поэтому их строение остается неизвестным.

Высокое сродство макроцикла **L1** к борогидридам позволило получить и структурно охарактеризовать комплексы с более сложными полиэдрическими анионами, такими как $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ [82]. Описано строение трех комплексов, содержащих одну или две молекулы макроцикла на одну анионную частицу: $\{[(o-C_6F_4Hg)_3](B_{10}H_{10})\}^{2-} \cdot 2[NBu_4]^+ \cdot MeOH$ (**16**), $\{[(o-C_6F_4Hg)_3]_2(B_{10}H_{10})\}^{2-} \cdot 2[PPN]^+ \cdot Et_2O$ (**17**), $\{[(o-C_6F_4Hg)_3]_2(B_{12}H_{12})\}^{2-} \cdot 2[NBu_4]^+$ (**18**).

Анионный комплекс в структуре **16** состава 1:1 имеет пирамидальное (полусэндвическое) строение (Рисунок 16а). Полиэдрический дианион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, имеющий геометрию двухшапочной квадратной антипризмы, расположен над центром ртутьсодержащего макроцикла и координирован с ним за счет нескольких мостиковых взаимодействий В-Н...Hg, в которых участвуют три ВН группы дианиона и все три атома ртути макроцикла. Одна из экваториальных ВН групп дианиона В(2)Н(2) направлена к центру макроцикла и участвует в η^3 координации со всеми атомами ртути. Еще две вершины дианиона, апикальная В(1)Н(1) и экваториальная В(6)Н(6) группы, участвуют в η^1 координации каждая только с одним из атомов ртути. При этом все расстояния Hg...В и Hg...Н (Таблица 8)

укорочены, по сравнению с суммой соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов, и сравнимы с таковыми в комплексах **10** и **11** при координации с макроциклом BH_3 группы.

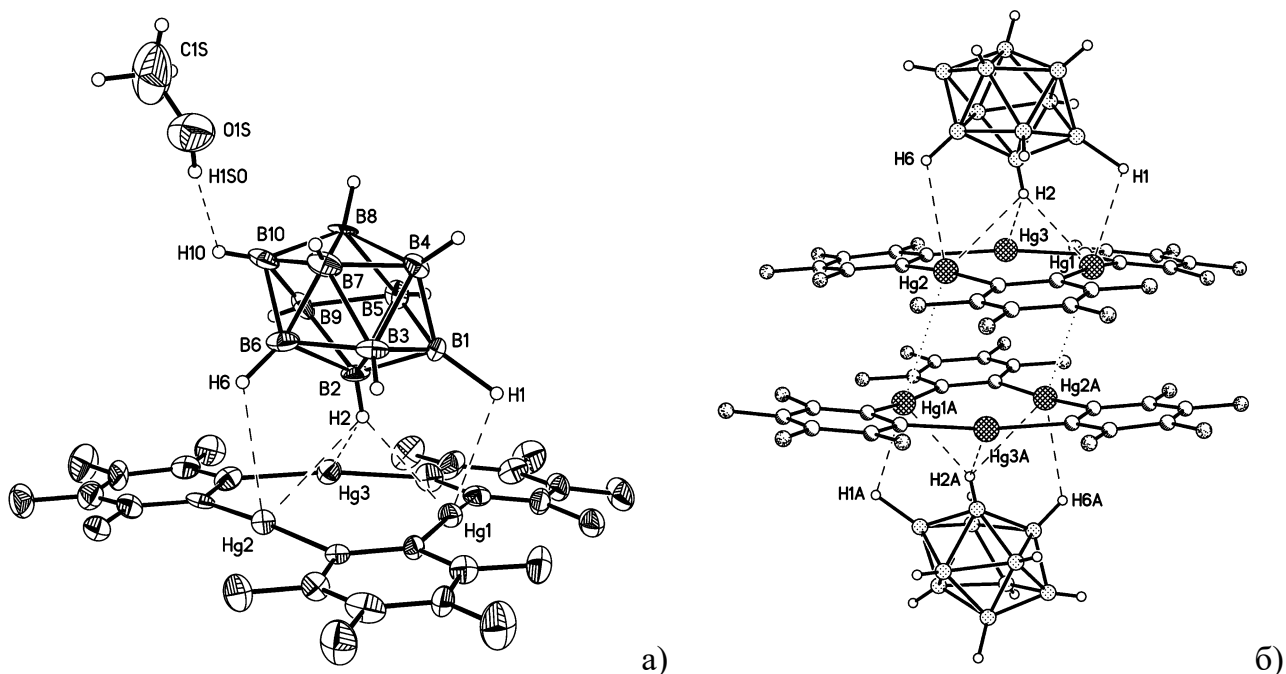


Рисунок 16. а) Полуэндвичевый комплекс с $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ дианионом в структуре $[\{(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3(\text{B}_{10}\text{H}_{10})\}^{2-} \cdot 2[\text{NBu}_4]^+ \cdot \text{MeOH}$ (**16**) (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%); б) центросимметричный димер в структуре **16** (точечными линиями показаны кратчайшие межмолекулярные контакты $\text{Hg}(1)\dots\text{Hg}(2\text{A})_{2-x,1-y,1-z}$ 3.845(1) Å).

Участие в такой многоцентровой координации приводит к искажениям в геометрическом строении как полиэдрического каркаса борана, так и плоской молекулы ртути содержащего макроцикла. Для дианиона это искажение проявляется в неэквивалентности длин связей В-В при апикальных вершинах полиэдра: все связи при апикальной вершине В(1), участвующей в координации с атомом ртути макроцикла, систематически удлинены, по сравнению со связями при апикальной вершине В(10), не участвующей в такой координации (средние значения составляют 1.70 и 1.64 Å, соответственно). Макроцикл **L1** становится заметно неплоским с выходом атомов ртути из средней плоскости по направлению к координирующему дианиону (максимальное отклонение 0.10 Å) и одновременным отгибом фторированных циклов в противоположную сторону. С этим связано и систематическое нарушение линейности валентных углов С- Hg -С в макроцикле

(среднее значение 173°), что свидетельствует об искажении *sp*-гибридизации атомов ртути в результате координации с дианионом.

В кристалле **16** полусэндвичевые комплексы попарно сближены свободными плоскостями макроциклов с образованием centrosимметричных димеров (Рисунок 16б) с межплоскостным расстоянием 3.41 \AA и укороченными межмолекулярными контактами Hg...Hg $3.845(1) \text{ \AA}$ и Hg...C $3.44\text{-}3.66 \text{ \AA}$. Макроциклы в димерах находятся в заторможенной ориентации и незначительно сдвинуты относительно друг друга на 1.37 \AA (расстояние между их центрами составляет 3.68 \AA). Строение centrosимметричного димера близко совпадает с наблюдавшимся в структуре **11**.

В кристаллической структуре **16** присутствует сольватная молекула метанола, образующая с неучаствующей в координации с ртутьсодержащим макроциклом апикальной вершиной дианиона $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ диводородную связь типа O-H...H-B (расстояния H(1SO)...H(10) $2.2(2)$, H(1SO)...B(10) $2.7(2)$, O(1S)...B(10) $3.55(2) \text{ \AA}$; углы O(1S)-H(1SO)...H(10) $171(18)^\circ$, H(1SO)...H(10)-B(10) $116(12)^\circ$). Можно предположить, что эта дополнительная экранировка сольватной молекулой метанола полиэдрического дианиона в структуре **16** способствует формированию полусэндвичевой структуры комплекса с ртутьсодержащим макроциклом.

Комплексы в структурах **17** и **18**, содержащие две молекулы макроцикла на один дианион, имеют строение клиновидных сэндвичей (Рисунки 17 и 18). Связывание макроциклов с полиэдрическими дианионами в комплексах осуществляется за счет мостиковых взаимодействий двух типов: многоцентровые взаимодействия B-H...Hg₃ со всеми тремя атомами ртути каждого макроцикла (η^3 координация) и трехцентровые связи B-H...Hg с одним из атомов ртути (η^1 координация).

В сэндвичевом комплексе в структуре **17** (Рисунок 17) в многоцентровой η^3 координации с двумя молекулами макроцикла **L1** участвуют две экваториальные BH-группы (B(2)H(2) и B(8)H(8)). Расстояния H...Hg лежат в узком интервале значений $2.41(4)\text{-}2.60(4) \text{ \AA}$, среднее значение 2.52 \AA . Еще четыре вершины полиэдра участвуют в η^1 координации с четырьмя атомами ртути (по два из каждого макроцикла) с несколько удлиненными расстояниями H...Hg (интервал значений $2.64(6)\text{-}2.75(4) \text{ \AA}$, среднее 2.67 \AA , Таблица 8). Таким образом, из десяти вершин дианиона $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ в координации с макроциклами участвуют шесть (по три

с каждым макроциклом). Макроциклы в сэндвичевом комплексе непараллельны, двугранный угол между средними плоскостями макроциклов составляет 20° (Рисунок 17б). Взаимная ориентация ртути содержащих макроциклов близка к заслоненной конформации (торсионный угол $\text{Hg}(3\text{A})\text{-X}(1\text{A})\text{-X}(1\text{B})\text{-Hg}(3\text{B})$ равен 4° , где $\text{X}(1\text{A})$ и $\text{X}(1\text{B})$ центры соответствующих макроциклов). Связывание каждого из макроциклов с $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ дианионом в **17** полностью совпадает с координацией в полусэндвичевом комплексе в **16** (для сравнения проекция на Рисунке 17а совпадает с проекцией на Рисунке 16а). Это позволяет предположить, что именно такая «боковая» координация декабората, когда одна из экваториальных ВН-групп направлена к центру макроцикла и участвует в η^3 -координации с атомами ртути, предпочтительна при взаимодействии с макроциклом **L1**. По-видимому, в этом случае реализуется наиболее выгодное расположение для образования двух мостиковых взаимодействий В-Н...Hg, отвечающих η^1 -координации одной апикальной и еще одной экваториальной вершин полиэдрического дианиона.

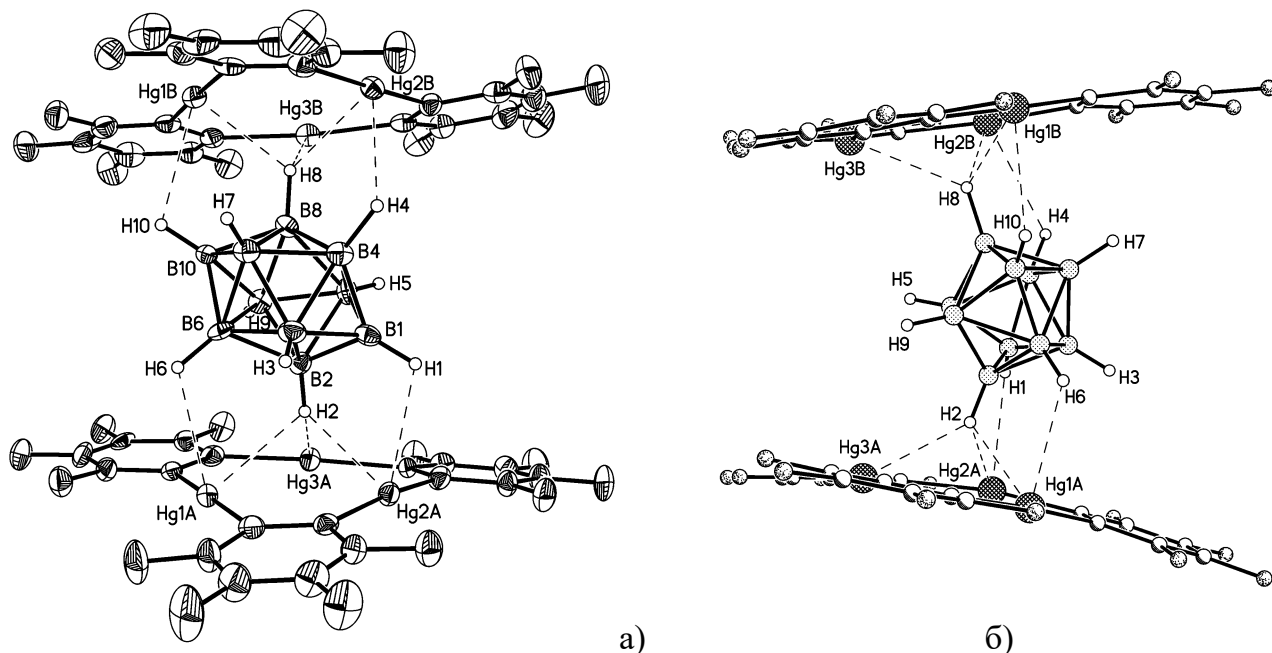


Рисунок 17. Две проекции сэндвичевого комплекса с $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ дианионом в структуре $\{[(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3]_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})\}^{2-} \cdot 2[\text{PPN}]^+ \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**17**): а) одинаковая координация декаборат аниона с двумя макроциклами **L1** (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%); б) боковая проекция, иллюстрирующая клиновидное строение сэндвича.

Симметричность координации дианиона $B_{10}H_{10}^{2-}$ в структуре **17** с двумя макроциклами снимает искажения в геометрии полиэдрического боранового каркаса, которые наблюдались в полусэндвичевом комплексе структуре **16**. Все связи В-В при апикальных вершинах В(1) и В(10) в структуре **17** выровнены и в среднем составляют 1.69 Å, что совпадает со средним значением длин связей В-В при апикальной вершине В(1), участвующей в координации с атомом ртути макроцикла в структуре **16**.

В литературе описан комплекс четырехртутного *o*-карборанилртутного макроцикла $(9,12-Et_2-1,2-C_2B_{10}H_8Hg)_4$ с двумя $B_{10}H_{10}^{2-}$ дианионами, имеющий бипирамидальное строение [36, 77]. Два дианиона симметрично расположены с двух сторон от центрального плоского Hg_4C_8 фрагмента макроцикла **LB2**. Декаборат дианионы имеют обычное строение двухшапочной квадратной антипризмы и ориентированы своими апикальными вершинами к центру макроцикла. Такое взаимное расположение наиболее выгодно с точки зрения симметричной и пространственной комплементарности четырехртутного макроцикла (симметрия C_{4h}) и дианиона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ (симметрия D_{4d}), обладающих локальной симметрией оси 4-го порядка. В результате в координации с макроциклом участвуют четыре экваториальные В-Н вершины каждого из декаборат дианионов с образованием оптимального набора трехцентровых взаимодействий В-Н...Hg (интервал расстояний Н...Hg 2.2-3.1 Å, В...Hg 3.37-3.57 Å). При этом апикальные В-Н вершины, направленные в центр макроцикла, по мнению авторов [36, 77] не участвуют в координации с атомами ртути, хотя все расстояния Hg...Н с участием апикальных атомов водорода лишь на 0.1-0.3 Å больше аналогичных расстояний с участием экваториальных атомов водорода, а расстояния Hg...В для этих двух типов вершин почти не отличаются. Важно отметить, что образование комплекса четырехртутного макроцикла с додекаборат дианионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ не происходит (согласно данным ЯМР ^{11}B). В оригинальных работах [36, 77] это объясняется меньшей нуклеофильностью додекаборат дианиона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и несоответствием симметрии икосаэдрического (симметрия I_h) дианиона и четырехртутного макроцикла. Однако более важное влияние на возможность комплексообразования в этом случае, по нашему мнению, оказывают стерические затруднения, создаваемые карборановыми фрагментами макроцикла

для приближения более крупного дианиона. Это согласуется с тем, что в случае стерически незатрудненного макроцикла **L1** комплексообразование с $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ дианионом подтверждается не только в кристаллическом состоянии, но и по спектральным данным в растворе [82].

В клиновидном сэндвичевом комплексе в структуре **18** (Рисунок 18) дианион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ координирован с двумя молекулами макроцикла **L1** за счет двух многоцентровых взаимодействий $B-H...Hg_3$ (η^3 -координация) и нескольких дополнительных мостиковых трехцентровых связей $B-H...Hg$ (η^1 -координация). В многоцентровых взаимодействиях $B-H...Hg_3$ участвуют две ВН группы, находящиеся в *мета*-положениях икосаэдра (В(1)Н(1) и В(7)Н(7)). Расстояния $H...Hg$ для данного типа координации укладываются в узкий интервал значений 2.41(6)-2.72(7) Å (среднее 2.55 Å), полностью совпадающий с аналогичными связями для комплексов с дианионом $B_{10}H_{10}^{2-}$ (Таблица 8).

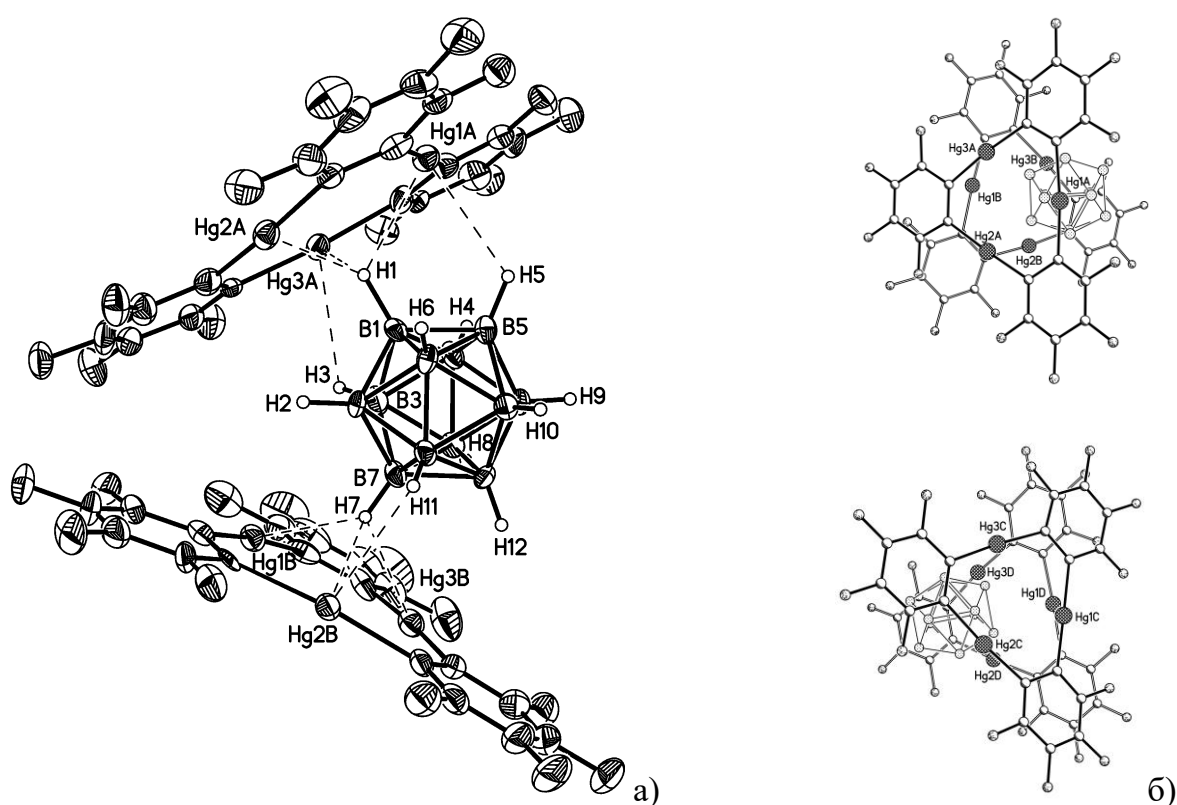


Рисунок 18. а) Строение одного из двух кристаллографически независимых сэндвичевых комплексов с $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ дианионом в структуре $\{[(o-C_6F_4Hg)_3]_2(B_{12}H_{12})\}^{2-} \cdot 2[NBu_4]^+$ (**18**) (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%); б) проекции сверху для обоих независимых комплексов, иллюстрирующие близкую к заторможенной (вверху) и заслоненной (внизу) взаимной ориентации макроциклов в сэндвичевом фрагменте.

Тот факт, что η^3 -координация в структуре **18** происходит по ВН-группам в *мета*-положениях икосаэдра, приводит к клиновидной форме сэндвичевой структуры с сильно увеличенным углом раскрытия сэндвича (59.2 и 59.5° для двух кристаллографически независимых молекул). Отметим, что кратчайшие межмолекулярные расстояния в сближенных частях клиновидных сэндвичей соответствуют обычным ван-дер-ваальсовым контактам (F(11A)...F(6B) $2.840(8)$ Å и F(16C)...F(15D) $2.903(8)$ Å).

Как и в комплексах с $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ дианионом, кроме многоцентровой η^3 -координации каждый макроцикл связан с $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ дианионом несколькими трехцентровыми связями В-Н...Hg (η^1 -координация), количество которых в двух независимых молекулах сэндвичевого комплекса различно (три или четыре). Неэквивалентность координации $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ дианионов в независимых молекулах в структуре **18** обусловлена различным взаимным расположением ртути содержащих макроциклов в них. В одном из комплексов ориентация макроциклов приближенно соответствует заторможенной геометрии, а во втором комплексе взаимная ориентация макроциклов близка к заслоненной геометрии (Рисунок 18б).

Поскольку все вершины в икосаэдре равноценны, η^3 -координация с макроциклом при образовании сэндвичевого комплекса равновероятно может происходить с участием любой из ВН групп. Очевидно, что такая многоцентровая координация двух макроциклов с вершинами в *орто*-положениях икосаэдра исключена по стерическим причинам. В гипотетическом сэндвичевом комплексе с координацией по вершинам в *пара*-положениях икосаэдра можно было бы ожидать параллельное расположение макроциклов. Возможно, невыгодность такого строения комплекса определяется удаленностью макроциклов друг от друга с расстоянием между их плоскостями ~ 8.5 Å (эта величина соответствует удвоенному расстоянию от центроида икосаэдра до плоскости макроцикла, параметр d в Таблице 8). По-видимому, только при координации с вершинами в *мета*-положениях икосаэдра реализуется оптимальное заполнение пространства элементарной ячейки кристалла. Следует отметить направленность многоцентрового взаимодействия одной из ВН групп с тремя атомами ртути макроцикла во всех комплексах с полиэдрическими борогидрид анионами. Особенно ярко это проявляется в строении клиновидного сэндвичевого комплекса

с $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ дианионом, в котором необычайно большое значение двугранного угла между плоскостями макроциклов (близкое к 60°) явно определяется η^3 -координацией с вершинами в *мета*-положениях икосаэдра.

Также структурно охарактеризован сэндвичевый комплекс с замещенным додекаборат дианионом, $[\{(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3\}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SCN})]^{2-} \cdot 2[\text{NBu}_4]^+$ (**19**) [83]. Строение сэндвичевых комплексов в структурах **18** и **19** (Рисунок 19, Таблица 8) полностью совпадают. Наличие тиоцианатного заместителя не оказывает существенного влияния на основной η^3 тип координации макроциклов с двумя ВН группами в *мета*-положениях полиэдрического дианиона. Двугранный угол между плоскостями макроциклов (угол клина) в структуре **19** составляет 50.5° . С каждым макроциклом дианион дополнительно связан одним трехцентровым взаимодействием В-Н...Hg (монодентатная η^1 координация). Расстояния Hg...Н, характеризующие многоцентровые взаимодействия лежат в узком интервале значений 2.56-2.75 Å, среднее значение 2.65 Å, а расстояния для монодентатной координации заметно больше 3.09 и 3.18 Å. При этом все расстояния Hg...В примерно одинаковы и составляют 3.317(10)-3.546(11) Å. Помимо мостиковых связей В-Н...Hg в данном комплексе присутствуют укороченные контакты Hg...S (3.225(2) и 3.257(2) Å), длина которых сопоставима с расстояниями Hg...S в структуре **9** с тиоцианат-анионом (Таблица 1). Взаимное расположение макроциклов в сэндвичевом комплексе в структуре **19** соответствует заслоненной ориентации.

Суммируя имеющиеся структурные, спектроскопические и расчетные данные о комплексообразовании трехртутного макроцикла **L1** с гидридами бора (BH_4 , RBH_3 или полиэдрические B_nH_n) можно утверждать, что взаимодействие осуществляется за счет мостиковых В-Н...Hg связей. Судя по сокращенным расстояниям, во взаимодействии участвуют и атом водорода, и атом бора ВН группы. В кристаллических структурах эти мостиковые взаимодействия реализуются либо одновременно со всеми атомами ртути макроцикла (η^3 -координация, Н...Hg 2.5-2.7 Å, В...Hg 3.3-3.4 Å, В-Н...Hg $113\text{-}136^\circ$), либо только с одним атомом ртути макроцикла (η^1 -координация, Н...Hg 2.7-3.1 Å, В...Hg 3.3-3.5 Å, В-Н...Hg $95\text{-}116^\circ$). Существование подобных трехцентровых мостиковых взаимодействий В-Н...М хорошо известно в координационной химии гидридов бора [84] и явно фиксируется

по характерным изменениям в ИК спектрах. Так из литературных данных известно, что связывание борогидридных полиэдрических анионов с атомом металла с образованием мостиковых $3c2e$ связей приводит к появлению в ИК спектрах полос поглощения в области $2400-2100\text{ см}^{-1}$, в то время как частоты валентных колебаний некоординированных ВН групп находятся в области 2500 см^{-1} [85]. Подобные изменения наблюдаются и при изучении методом ИК спектроскопии в растворе (обычно исследования проводились в ТГФ или в смеси ТГФ/ацетон) комплексообразования дианионов $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SCN}]^{2-}$ с макроциклом **L1**. Сдвиги полос поглощения, соответствующие координированным ВН группам, достигают $157-200\text{ см}^{-1}$ [82, 83]. Это доказывает существование в растворе комплексов трехртутного макроцикла **L1** с разнообразными борогидридами и указывает на относительно высокую прочность мостиковых В-Н...Hg взаимодействий. В то же время, в кристаллическом состоянии, координационные взаимодействия с атомами ртути не приводят к значимым изменениям в строении реагирующих молекул. Длины связей Hg-C и валентные углы C-Hg-C в макроцикле сохраняют свои стандартные значения (Таблица 8).

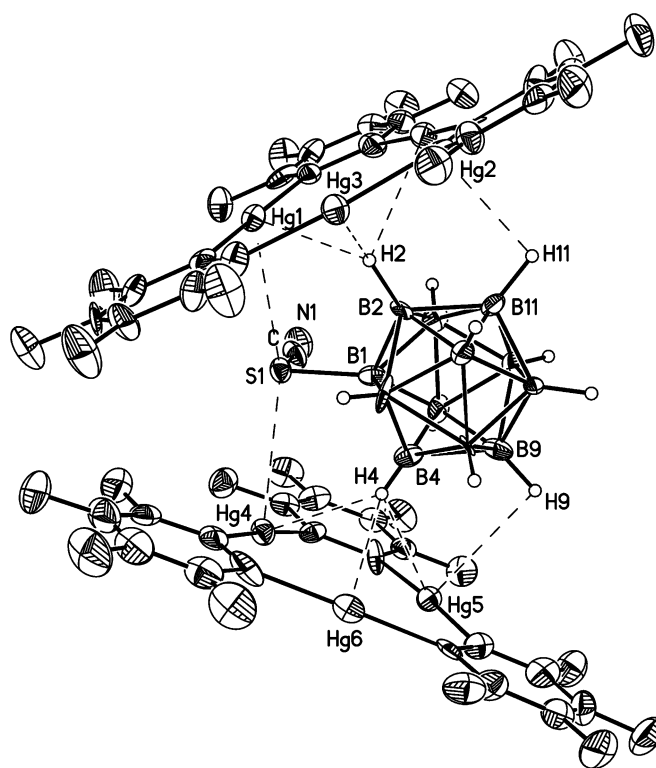


Рисунок 19. Строение сэндвичевого комплекса с $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SCN}]^{2-}$ дианионом в структуре $[\{(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3\}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SCN})]^{2-} \cdot 2[\text{NBu}_4]^+$ (**19**) (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%).

Таблица 8. Основные геометрические характеристики комплексов с полиэдрическими дианионами $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$

Соединение	16	17	18	19
Hg-C	2.05(1)-2.09(1) <2.08>	2.075(5)-2.092(5) <2.08>	2.053(8)-2.097(7) <2.07>	2.048(12)-2.096(9) <2.07>
C-Hg-C	172.3(5)-173.2(5) <172.6>	170.8(2)-176.5(2) <174.4>	172.4(3)-176.6(3) <174.3>	173.8(4)-176.2(4) <175.0>
Hg...H(η^3)	2.5(1)-2.8(1) <2.7>	2.41(4)-2.60(4) <2.52>	2.41(6)-2.72(7) <2.55>	2.56-3.09 <2.65>
Hg...B(η^3)	3.26(2)-3.50(2) <3.36>	3.154(5)-3.489(6) <3.28>	3.193(9)-3.381(8) <3.31>	3.317(10)-3.539(10) <3.42>
Hg...H(η^1)	2.6(1), 2.8(1) <2.7>	2.64(6)-2.75(4) <2.67>	2.81(7)-3.06(8) <2.91>	3.09, 3.18 <3.14>
Hg...B(η^1)	3.24(2), 3.43(2) <3.34>	3.152(6)-3.442(6) <3.26>	3.442(9)-3.550(9) <3.50>	3.489(10), 3.546(11) <3.52>
d	4.09	3.98; 3.99	4.19-4.34	4.40; 4.42
ψ , град.	—	20.1	59.2; 59.5	50.5

d – расстояние от центра полиэдрического дианиона до плоскости макроцикла;
 ψ – двугранный угол между плоскостями макроциклов в сэндвичевом фрагменте.

Клиновидные сэндвичевые комплексы в структурах **17-19** образуют зигзагообразные стопки (Рисунок 20). Соседние комплексы в стопке объединяются незанятыми в координации с дианионом сторонами ртути содержащих макроциклов за счет укороченных межмолекулярных контактов Hg...Hg, Hg...C и C...C (для удобства характеристики стопочных упаковок сэндвичевых комплексов собраны в Таблице 9). Для стопок характерно параллельное расположение сближенных макроциклов с примерно одинаковым межплоскостным расстоянием 3.3-3.4 Å, независимо от взаимной ориентации макроциклов (заторможенная или заслоненная), типа аниона и катиона. Обычно сближенные макроциклы незначительно сдвинуты по отношению друг к другу в параллельном направлении и во многом напоминают взаимное расположение макроциклов в стопочных мотивах кристаллических структур полиморфных модификаций чистого макроцикла **L1**. Образование зигзагообразных стопочных упаковок аналогичного

строения наблюдается в кристаллических структурах всех клиновидных сэндвичевых комплексов.

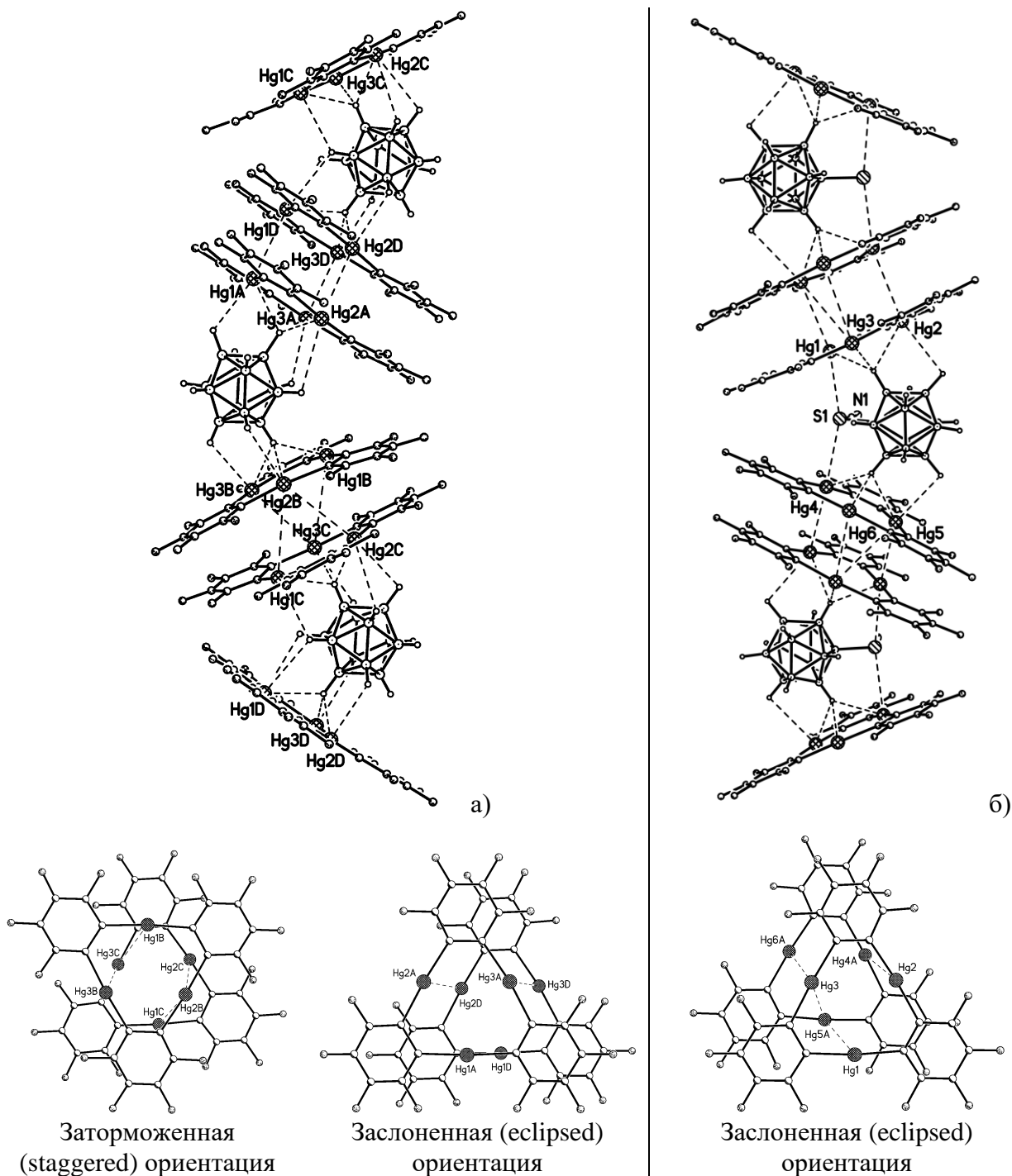


Рисунок 20. Зигзагообразные стопочные упаковки клиновидных сэндвичевых комплексов в структурах **18** (а) и **19** (б) (между соседними макроциклами показаны только кратчайшие контакты Hg...Hg). В нижней части рисунка показаны разные типы взаимной ориентации соседних макроциклов в стопках.

Таблица 9. Структурные характеристики стопочных упаковок клиновидных сэндвичевых комплексов.

Соединение	17	18	19	20	21
Конформация ¹⁾	S	S, E	E	S	S
Hg...Hg	3.522; 3.541	3.706-4.174	3.888-4.123	3.780-4.124	3.949-4.042
Hg...π(C)	3.38-3.81	3.41-3.83	3.45-3.84	3.42-3.81	3.30-3.93
π(C)... π(C)	3.31-3.39	3.25-3.54	3.29-3.53	3.29-3.57	3.33-3.60
ω ²⁾ , град.	0.0	0.9; 1.2	3.1	0.0	0.0
d ³⁾ , Å	3.35; 3.24	3.36; 3.40	3.37	3.36; 3.39	3.25
r ⁴⁾ , Å	3.53; 4.65	3.69; 3.48	3.92	3.39; 3.55	5.18

¹⁾ S – заторможенная (staggered) или E – заслоненная (eclipsed) ориентация соседних макроциклов в стопке; ²⁾ ω – двугранный угол между плоскостями соседних макроциклов в стопке; ³⁾ d – расстояние между плоскостями соседних макроциклов в стопке, или расстояние от плоскости одного макроцикла до центра другого, если двугранный угол между их плоскостями отличен от 0°; ⁴⁾ r – расстояние между центрами соседних макроциклов в стопке.

1.1.4.2. Комплексы с металлокомплексными анионами $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$

Структурно охарактеризованы комплексы макроцикла **L1** с металлокомплексными гексацианоферрат(III) и нитропруссид анионами, $[\{(o-C_6F_4Hg)_3\}_2(Fe(CN)_6)]^{3-} \cdot 3[PPN]^+ \cdot Et_2O \cdot 3(Me_2CO)$ (**20**) и $[\{(o-C_6F_4Hg)_3\}_2(Fe(CN)_5NO)]^{2-} \cdot 2[PPN]^+$ (**21**) [86]. Анионные комплексы в структурах **20** и **21** имеют сэндвичевое строение (Рисунок 21а). В каждом комплексе анион связан с макроциклами через атомы азота четырех цианидных групп, оставшиеся две CN группы в структуре **20** и одна CN группа и *транс* расположенная к ней NO группа в структуре **21** не участвуют в координации с макроциклами. Как и в структурах с полиэдрическими борогидрид дианионами, в структурах **20** и **21** координация анионов с каждым из макроциклов осуществляется за счет многоцентровых взаимодействий двух типов: η^3 координация со всеми тремя атомами ртути макроцикла и η^1 координация только с одним из атомов ртути. Все расстояния Hg...N в структуре **20** заметно короче, чем в структуре **21**, что объясняется уменьшением общего отрицательного заряда при переходе от $[Fe(CN)_6]^{3-}$ к $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ аниону и, как следствие, уменьшением вклада электростатического взаимодействия (Таблица 10). В среднем расстояния

Hg...N в комплексах с металлокомплексными цианидными анионами длиннее, чем в комплексе с BH_3CN^- анионом в структуре **10** (2.75 Å).

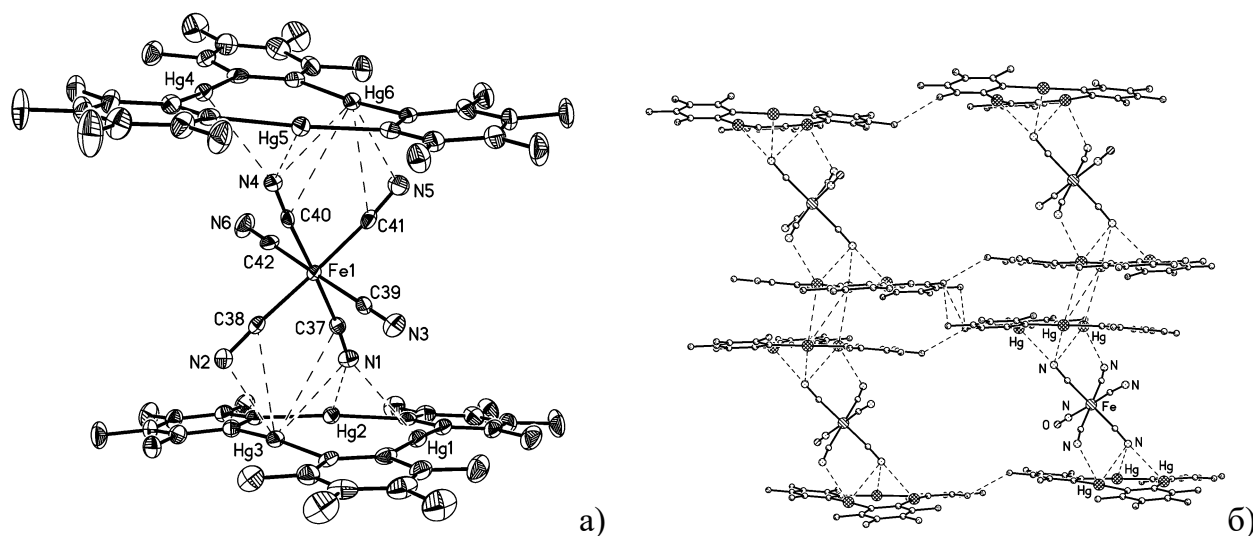


Рисунок 21. а) Строение сэндвичевого комплекса макроцикла **L1** с гексацианоферрат(III) анионом в структуре $[\{(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3\}_2(\text{Fe}(\text{CN})_6)]^{3-} \cdot 3[\text{PPN}]^+ \cdot \text{Et}_2\text{O} \cdot 3(\text{Me}_2\text{CO})$ (**20**) (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%); б) фрагмент анионного слоя в кристаллической структуре $[\{(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3\}_2(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})]^{2-} \cdot 2[\text{PPN}]^+$ (**21**) (показаны только Hg...Hg контакты между сэндвичевыми комплексами в стопке и F...F контакты между стопками в слое).

Таблица 10. Основные геометрические характеристики сэндвичевых комплексов с гексацианоферрат(III) и нитропруссид анионами.

Соединение	20	21
Hg-C	2.064(6)-2.082(6) <2.07>	2.059(7)-2.087(7) <2.08>
C-Hg-C	171.6(2)-175.7(2) <174.1>	173.7(3)-179.1(3) <175.9>
Hg...N(η^3)	2.719(4)-2.915(5) <2.79>	2.834(7)-3.029(6) <2.94>
Hg...N(η^1)	2.805(5), 2.819(5) <2.81>	3.031(7)
Hg...C	3.183(5)-3.256(5) <3.22>	3.262(8), 3.316(8) <3.29>
d_{Fe}	4.32; 4.40	4.19; 4.43
d_{N}	1.92; 1.89	2.12
ψ , град.	11.1	0.0

d_{Fe} – расстояние от атома железа до плоскости макроцикла; d_{N} – расстояние от атома азота η^3 координированной цианидной группы до плоскости макроцикла; ψ – двугранный угол между плоскостями макроциклов в сэндвичевом фрагменте.

Важно заметить, что в η^3 координации с макроциклами участвуют две цианидные группы в *транс* положении друг к другу и при этом вектор каждой из этих C-N связей существенно отклоняется от перпендикуляра к плоскости координированного макроцикла (на 32.8 и 35.2° в **20** и на 48.3° в **21**). В результате такого наклонного расположения реализуется более компактное строение сэндвичевого комплекса (при перпендикулярном расположении цианидной группы расстояние между плоскостями макроциклов в сэндвичевом комплексе достигло бы ~ 10 Å). Кроме того, наклонное расположение позволяет еще двум цианидным группам участвовать в η^1 координации с одним из атомов ртути каждого макроцикла, дополнительно стабилизируя комплекс. В результате атомы углерода двух цианидных групп, участвующих в η^3 и η^1 координации с каждым из макроциклов, образуют заметно укороченные контакты с одним из атомов ртути (расстояния Hg...C 3.183-3.256 Å в **20** и 3.262-3.316 Å в **21**), что свидетельствует об участии π электронов цианидных лигандов в связывании с атомами ртути.

Полидентатная координация с ртутными центрами макроциклов в структурах **20** и **21** приводит к значимым изменениям в строении как самих металлокомплексных анионов, так и ртути содержащего макроцикла **L1**. Например, в комплексе с гексацианоферрат(III) анионом в структуре **20** все цианидные группы, участвующие в координации с атомами ртути, незначительно, но статистически значимо, отклоняются от линейного строения (174.0(5)-176.3(5)°, среднее 174.9°), тогда как две оставшиеся остаются линейными (178.8(5) и 179.8(5)°). Также наблюдается заметное искажение октаэдрического окружения атома железа, что проявляется в уменьшении углов C(η^3 -N)-Fe-C(η^1 -N) на 5° от идеального значения 90° (значения углов 84.8(2) и 84.9(2)°). Эти изменения в строении гексацианоферрат(III) аниона говорят о двух важных свойствах системы – во-первых, η^1 координация с одним из атомов ртути является не просто вынужденным укороченным контактом, а имеет аттрактивный характер, и во-вторых, взаимодействия с атомами ртути макроцикла не относятся к ван-дер-ваальсовым или чисто электростатическим, а имеют заметную ковалентную составляющую. Это подтверждается и заметным отклонением от линейного строения валентного окружения атомов ртути, участвующих в координации с двумя цианидными группами аниона (углы C-Hg-C с участием этих атомов ртути

равны 171.6(2) и 171.8(2)°, остальные углы C-Hg-C в обоих макроциклах имеют значения 174.9(2)-175.7(2)° <175.3°>).

В кристаллах **20** и **21** сэндвичевые комплексы упаковываются в стопки, общее строение которых аналогично описанному для других сэндвичевых комплексов (Рисунок 22). Для удобства некоторые геометрические характеристики этих стопок собраны в Таблице 9. Основное отличие стопочных упаковок связано со степенью раскрытия клина в сэндвичевом фрагменте. Комплексы со слабо выраженной клиновидностью сэндвичевого фрагмента или его параллельным строением (двугранный угол между плоскостями макроциклов в сэндвиче равен 11.1 и 0.0° соответственно в структурах **20** и **21**) образуют стопки колончатого типа. Стопки, образованные клиновидными сэндвичевыми комплексами (например, двугранные углы между плоскостями макроциклов в сэндвичевых фрагментах составляют 20.1-59.5° в структурах **17-19**), имеют зигзагообразное строение. Однако это различие не оказывает влияния на способ объединения сэндвичевых комплексов в стопки за счет укороченных межмолекулярных контактов Hg...Hg, Hg...C и C...C между соседними макроциклами (Таблица 9). При этом соседние макроциклы в стопках параллельны (двугранный угол между их плоскостями 0-3°) и лишь незначительно сдвинуты в параллельном направлении относительно друг друга (расстояние между их центрами r не намного превышает расстояние между плоскостями d). Единственное исключение представляет стопочная упаковка сэндвичевых комплексов с параллельным расположением макроциклов в структуре **21**. В кристалле **21** соседние макроциклы в стопке параллельно сдвинуты относительно друг друга на 4.04 Å (расстояние между их центрами 5.18 Å существенно превышает расстояние между плоскостями макроциклов 3.25 Å). В результате стопки приобретают лестничное строение и образуют с соседними стопками анионные слои, разделенные катионными слоями. Внутри анионного слоя отсутствуют специфические взаимодействия кроме контактов F...F 2.76-2.90 Å (Рисунок 21б). Аналогичная упаковка из отдельных анионных и катионных слоев наблюдается в кристаллической структуре **10** другого сэндвичевого комплекса с параллельным расположением макроциклов в сэндвичевом фрагменте. Однако в отличие от **21**, взаимное расположение сэндвичевых фрагментов в структуре **10** не позволяет выделить стопочный мотив, а в анионном слое присутствует большое

число укороченных стэкинг контактов $\text{Hg}\dots\pi(\text{C})$ и $\pi(\text{C})\dots\pi(\text{C})$ (Рисунок 9в). Во всех структурах с клиновидным строением сэндвичевого комплекса (соединения **5-8, 12, 13, 17-20**) стопочные мотивы изолированы друг от друга катионной «шубой», что препятствует возникновению дополнительных межмолекулярных контактов между макроциклами из соседних стопок.

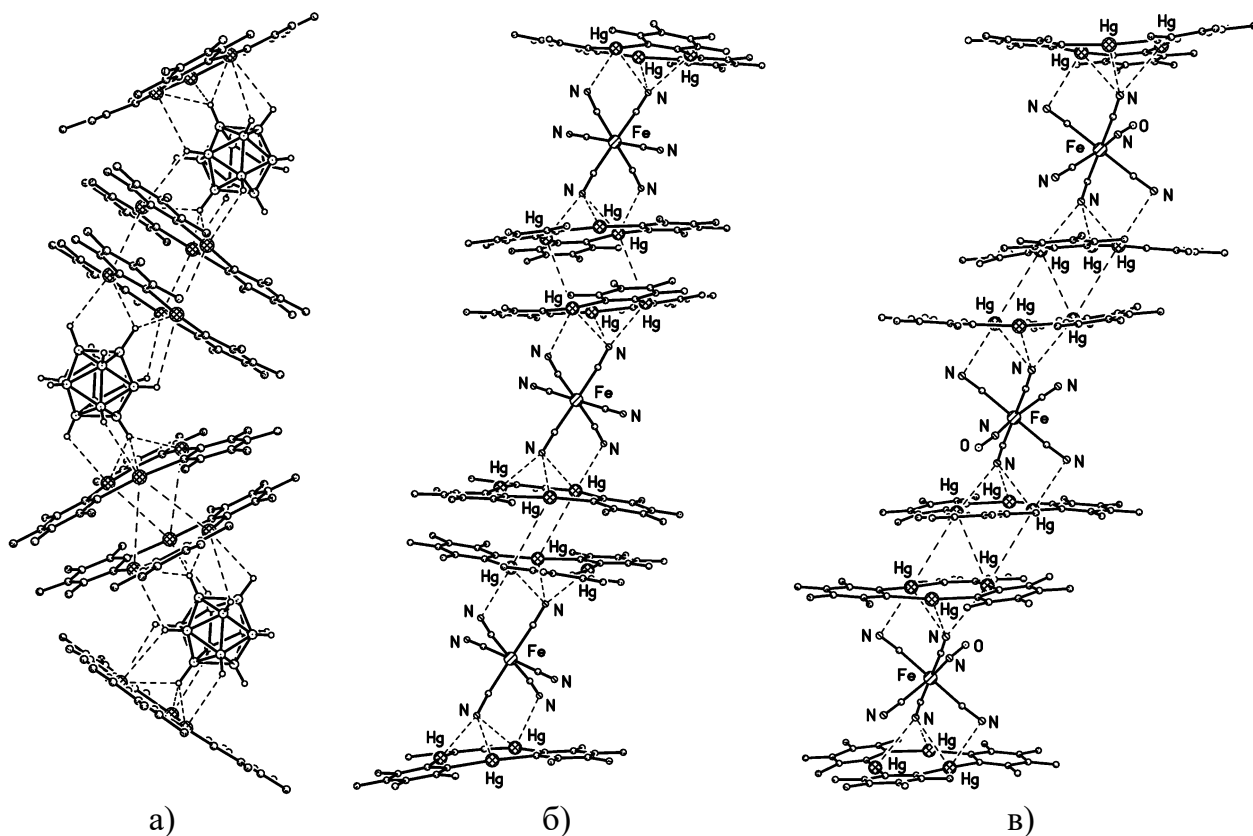


Рисунок 22. Стопочные упаковки сэндвичевых комплексов (между соседними макроциклами показаны только укороченные контакты $\text{Hg}\dots\text{Hg}$): а) зигзагообразная стопка для клиновидных сэндвичевых комплексов (на примере комплекса **18**); б) колончатая стопка из сэндвичевых комплексов в структуре **20**; в) лестничная стопка из сэндвичевых комплексов в структуре **21**.

В завершение обсуждения строения комплексов трехртутного макроцикла **L1** с анионами важно отметить следующие принципиальные моменты:

- Характерно образование сэндвичевых комплексов состава 2:1, в которых анион расположен между двумя ртутьсодержащими макроциклами. Кроме того, в кристаллах возможно образование многопалубных структур состава 1:1 (соединения **1-3** и **9**). Формирование других составов и, соответственно, других структур (пирамидальные или бипирамидальные комплексы), существование которых в некоторых случаях предполагается на основании спектральных данных в растворах или теоретических расчетов (например, комплексы с борогидрид анионом), в кристаллическом состоянии нехарактерно. Описан всего один пример пирамидального (полусэндвичевого) комплекса состава 1:1 в кристаллическом состоянии (структура **16** с $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ дианионом). Во всех структурах реализуется кооперативный тип связывания аниона со всеми атомами ртути макроцикла.

- Анионы, обладающие несколькими нуклеофильными центрами координации, стремятся реализовать максимально возможное число контактов с электрононенасыщенными атомами ртути макроцикла. При этом образуются два принципиально разных типа взаимодействия: кооперативное (полидентатное) взаимодействие со всеми атомами ртути макроцикла (η^3 -координация) и монодентатное взаимодействие с одним из атомов ртути макроцикла (η^1 -координация). Кооперативное взаимодействие имеет явно выраженную направленность к центру макроцикла, энергетически наиболее предпочтительно и определяет общее строение комплекса. Второе, монодентатное и, по-видимому, во многом вынужденное, взаимодействие отвечает наиболее выгодному взаимному расположению макроцикла и аниона для реализации максимального числа кулоновских контактов.

- Связывание между анионом и макроциклом относится к слабым вторичным взаимодействиям с преобладающим вкладом электростатических (ион-дипольных) и дисперсионных сил. Отсутствие существенного вклада ковалентной составляющей с заметным переносом заряда подтверждается отсутствием

значимых искажений в строении макроциклов и анионов при образовании комплексов по сравнению с их некоординированными формами.

- Сэндвичевые фрагменты бывают двух типов – с параллельным и скошенным расположением макроциклов. Термодинамически предпочтительней оказывается клиновидная структура сэндвича, которая стабилизирована дисперсионными взаимодействиями между сближенными фениленовыми фрагментами макроциклов. Энергетически разница между двумя формами невелика и реализация в кристалле одной из них может определяться как структурой катиона (например, два типа комплексов с нитрат-анионом в структурах **13** и **14**), так и природой аниона (например, комплексы с галогенид-анионами в структурах **4-8**).

- Сэндвичевые комплексы в кристаллическом состоянии объединяются в устойчивые супрамолекулярные ассоциаты, представляющие собой стопки. Объединение комплексов в стопках происходит за счет большого числа укороченных контактов $\text{Hg}\dots\text{C}_{\text{аром}}$ и $\text{C}_{\text{аром}}\dots\text{C}_{\text{аром}}$, отвечающие $\text{Hg}\dots\pi$ и $\pi\dots\pi$ стэкинг взаимодействиям между соседними макроциклами. Плоскости соседних макроциклов в стопке параллельны с примерно одинаковыми межплоскостными расстояниями 3.3-3.5 Å. При этом их взаимная ориентация произвольна (от заторможенной до заслоненной и разной величиной бокового сдвига). Кратчайшие расстояния $\text{Hg}\dots\text{Hg}$ между соседними макроциклами могут меняться в широком диапазоне значений (3.5-4.0 Å), что указывает на отсутствие существенного вклада меркурофильных взаимодействий в стабилизацию стопочных мотивов. Таким образом, при образовании стопочных мотивов в кристаллических структурах сэндвичевых комплексов плоского макроцикла **L1** принципиальное значение имеют дисперсионные (стэкинг) $\text{Hg}\dots\pi$ и $\pi\dots\pi$ взаимодействия между макроциклами (см. обсуждение в разделе 1.2.9).

- Строение стопок мало меняется от структуры к структуре, их можно рассматривать как относительно жесткие строительные блоки. Клиновидные сэндвичи образуют зигзагообразные стопки, изолированные в кристалле друг от друга катионным окружением. Свободное пространство в раскрытой части клина заполняется фрагментами катионов или сольватных молекул. Сэндвичевые комплексы с параллельным расположением макроциклов образуют лестничные

стопки, которые, проникая друг в друга фениленовыми фрагментами макроциклов из соседних стопок, образуют слои.

- Упаковка стопочных мотивов в кристаллических структурах анионных сэндвичевых комплексов во многом определяется катионным окружением. Так в структурах **10** и **14** с одинаковым катионом PPN^+ реализуется одинаковая кристаллическая упаковка, вплоть до совпадения параметров элементарной ячейки (см. Таблицу П1 в приложении). При этом анионные комплексы существенно отличаются по объему (расстояние между макроциклами в **10** больше чем в **14** на 0.6 \AA), и анионы заметно различаются и по составу и по геометрическому строению. Еще один пример, подтверждающий эту закономерность, дают структуры комплексов **18** и **19** с одинаковым катионом $[\text{NBu}_4]^+$. Заметное различие в строении полиэдрических дианионов в этих комплексах (отличаются на объемную группу SCN) приводит лишь к изменению на 10° угла раскрытия клиновидного сэндвича. В остальном кристаллические структуры одинаковы, совпадают и параметры элементарных ячеек, хотя сингония кристаллов разная (триклинная для **18** и моноклинная для **19**).

- Анализируя данные о кристаллическом строении всех анионных сэндвичевых комплексов макроцикла **L1** (18 структур, Таблица 11) обнаруживается общая закономерность – в структурах с катионом $[\text{PPN}]^+$ реализуется параллельное, либо близкое к параллельному, расположение макроциклов в сэндвичевых фрагментах. Во всех остальных кристаллических структурах с менее симметричными катионами, имеющими более выраженное тетраэдрическое строение, сэндвичевые комплексы имеют клиновидное строение с углом раскрытия клина более 30° . Сюда же относятся многопалубные структуры **1-3** и **9**, в которых можно выделить сэндвичевые фрагменты. Единственное исключение представляет комплекс с фторид-анионом, в котором независимо от катиона плоскости макроциклов параллельны из-за отсутствия свободного пространства между ними (межплоскостное расстояние в сэндвичевом комплексе 3.33 \AA). Таким образом, структура катиона явно влияет на строение сэндвичевых комплексов макроцикла **L1** с анионами в кристаллическом состоянии.

Таблица 11. Некоторые характеристики для сэндвичевых комплексов макроцикла **L1** с анионами¹⁾.

Соединение	ψ , град.	d , Å	r , Å	Hg...Hg
$[(o-C_6F_4Hg)_3]_2(BH_3CN)^- \cdot [PPN]^+$ (10)	0	6.88	3.29	3.806
$[(o-C_6F_4Hg)_3]_2(NO_3)^- \cdot [PPN]^+$ (14)	0	6.26	3.43	3.845
$[(o-C_6F_4Hg)_3]_2(B_{10}H_{10})^{2-} \cdot 2[PPN]^+ \cdot Et_2O$ (17)	20.1	7.97	3.30	3.522
$[(o-C_6F_4Hg)_3]_2(Fe(CN)_6)^{3-} \cdot 3[PPN]^+ \cdot Et_2O \cdot 3(Me_2CO)$ (20)	11.1	8.72	3.38	3.780
$[(o-C_6F_4Hg)_3]_2(Fe(CN)_5NO)^{2-} \cdot 2[PPN]^+$ (21)	0	8.63	3.25	3.949
$[(o-C_6F_4Hg)_3Br]^- [PPh_3Me]^+$ (1)	34.2	5.23	--	--
$[(o-C_6F_4Hg)_3I]^- [PPh_3Me]^+$ (2)	36.1	5.47	--	--
$[(o-C_6F_4Hg)_3Br]^- [PPh_4]^+ \cdot CH_2Br_2$ (3) ²⁾	29.8	5.02	--	--
$[(o-C_6F_4Hg)_3]_2F^- [PPh_4]^+$ (4)	0	3.33	3.21	3.506
$[(o-C_6F_4Hg)_3]_2Cl^- [(C_6H_6)_2Cr]^+ \cdot (CH_2Cl_2)$ (5)	34.9	4.67	3.30	3.512
$[(o-C_6F_4Hg)_3]_2Cl^- [NBu_4]^+ \cdot 2(CH_2Br_2)$ (6)	30.6	4.74	3.45	3.910
$[(o-C_6F_4Hg)_3]_2Br^- [NBu_4]^+ \cdot 2(CH_2Br_2)$ (7)	32.6	5.02	3.44	3.903
$[(o-C_6F_4Hg)_3]_2I^- [PPh_4]^+$ (8)	31.1	5.36	3.33	3.669
$[(o-C_6F_4Hg)_3SCN]^- [NBu_4]^+$ (9)	36.9	5.38	--	--
$[(o-C_6F_4Hg)_3]_2(SO_4)^{2-} \cdot 2[PhNMe_3]^+ \cdot 3(EtOH) \cdot Me_2CO$ (12)	43.3	6.08	3.44	3.754
$[(o-C_6F_4Hg)_3]_2(NO_3)^- \cdot [PPh_4]^+$ (13)	34.6	5.86	3.35	3.557
$[(o-C_6F_4Hg)_3]_2(B_{12}H_{12})^{2-} \cdot 2[NBu_4]^+$ (18) ²⁾	59.4	8.53	3.38	3.706
$[(o-C_6F_4Hg)_3]_2(B_{12}H_{11}SCN)^{2-} \cdot 2[NBu_4]^+$ (19)	50.5	8.82	3.37	3.888

¹⁾ ψ – угол между плоскостями макроциклов в сэндвиче; d – межплоскостное расстояние в сэндвиче или сумма двух расстояний от центра аниона до плоскостей связанных с ним макроциклов, если сэндвич имеет клиновидное строение; r – межплоскостное расстояние между соседними макроциклами в стопке; Hg...Hg – приведено только кратчайшее расстояние между соседними макроциклами в стопке.

²⁾ для структур с $Z' > 1$ приведены средние значения.

1.2. Комплексы макроцикла L1 с нейтральными молекулами

1.2.1. Стереохимия соединений двухвалентной ртути и ван-дер-ваальсовый радиус (R_{vdw}) атома ртути (по литературным данным)

Как уже отмечалось, макроцикл **L1** обладает рядом свойств, делающих его удобным модельным соединением для изучения координационных возможностей ртутьсодержащих антикраунов по отношению к гостевым молекулам различной природы. К этим свойствам относятся: циклическое строение, предорганизующее сразу три атома ртути для кооперативного связывания гостевой молекулы; плоское строение макроцикла, не создающее стерических препятствий для приближения гостя и позволяющее максимально проявить многообразие координационных типов; наличие атомов фтора (в перфторированных фениленовых фрагментах), существенно повышающих льюисову кислотность атомов ртути и, как следствие, устойчивость аддуктов и возможность их изучения. Исследование комплексообразующей способности перфторированного макроцикла **L1** показало, что он проявляет исключительно высокую активность в связывании не только разнообразных анионов, но и нейтральных электрононасыщенных молекул с образованием молекулярных комплексов уникального строения. Введение атомов фтора в цикл приводит к значительному повышению прочности связей ртуть-углерод по отношению к электрофильным реагентам, что важно с точки зрения возможности использования подобных макроциклов в катализе электрофильных реакций. Комплексообразующие свойства макроцикла по отношению к нейтральным молекулам существенно расширяют круг возможных применений в аналитической химии, органическом синтезе и катализе, для создания новых материалов с необычными физическими и химическими свойствами.

Прежде чем перейти к обсуждению структурной химии данного класса нейтральных комплексов «гость-хозяин», необходимо определить некоторые важные характеристики координационных соединений ртути. Основные особенности стереохимии соединений ртути рассматривались многими авторами. Первое подробное исследование, наиболее цитируемое и авторитетное в этой области, опубликовано Грденичем в 1965 году [87]. Важное место занимают также

работы Кузьминой [48, 49, 50, 88], Мелника [89, 90, 91] и ряда других авторов [92, 93, 94, 95].

Установлено, что для ртутьорганических соединений $RHgR'$ характерна линейная (или близкая к линейной) координация, объясняющаяся sp гибридным состоянием атома ртути. Тенденция к линейной координации сохраняется и в неорганических соединениях ртути ($XHgX'$), и в смешанных органо-неорганических соединениях ($RHgX$). Помимо sp гибридизации не исключается вклад и d_z^2s гибридного состояния атома ртути в случае сильно электроотрицательных лигандов, создающих на атоме ртути большой положительный заряд (формально +2). Переход от электронной конфигурации $5d^{10}$ к $5d^9s^1$ становится возможным благодаря сильным релятивистским эффектам в атоме ртути, которые уменьшают разницу в энергии $(n-1)d$ и ns уровней. По-видимому, именно склонность атома ртути к разным типам гибридизации с участием d , s и p электронов объясняет существование для неорганических соединений ртути различных координационных полиэдров, включая тригональное, тетраэдрическое, тригонально-пирамидальное, октаэдрическое окружение и большое разнообразие промежуточных типов координационного окружения. Тем не менее, линейная координация оказывается наиболее распространенной. Особенно это характерно для ртутьорганических соединений, причем линейная геометрия мало искажается дополнительными координационными взаимодействиями с донорными атомами. Наглядно это продемонстрировано, например, в исчерпывающих для своего времени (1994 и 1995 гг.) обзорах всех структур координационных и металлоорганических соединений ртути [89, 90].

Дополнительная координация (в литературе часто встречаются термины вторичная связь, невалентные или дисперсионные взаимодействия) приводит к T-образной геометрии в случае 3-х координированных, либо плоско-квадратной или бисфеноидной («качели») геометрии 4-х координированных комплексов ртути(II). И во всех случаях сохраняется линейный фрагмент с двумя наиболее прочно связанными атомами. Часто утверждается, что степень искажения линейной координации зависит от прочности дополнительных взаимодействий и свидетельствует о регибридизации атома ртути. Тем самым подразумевается, что такая дополнительная координация имеет орбитальный характер и осуществляется

с участием вакантной $6p$ орбитали атома ртути и орбитали неподеленной пары донорного атома. Например, в обзоре [49] приведена корреляционная зависимость между валентным углом при атоме ртути и длиной дополнительного контакта $Hg...N$ в ряду ртутьорганических соединений (всего семь точек), в которых вторичная связь $Hg...N$ замыкает пятичленный хелатный цикл. Очевидно, что подобное угловое искажение может зависеть от нескольких факторов: соответствие по энергии граничных орбиталей участвующих во взаимодействии фрагментов, поляризуемость донорного атома, стерические факторы. Поэтому выбор соединений для построения подобных корреляционных зависимостей неоднозначен и во многом определяется субъективными представлениями исследователя, или ограничивается небольшим набором родственных молекул.

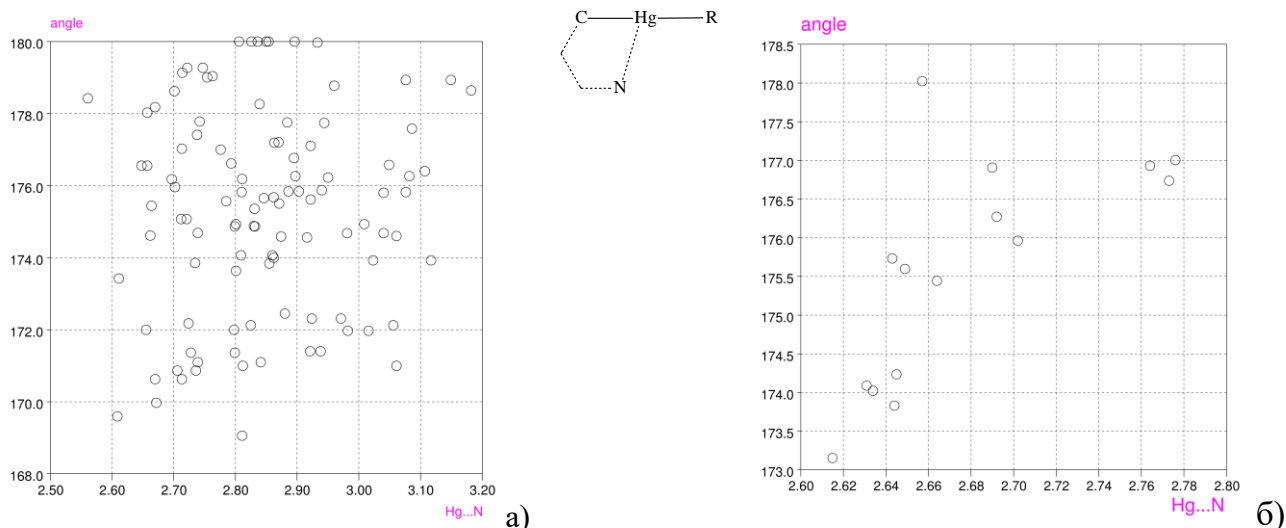


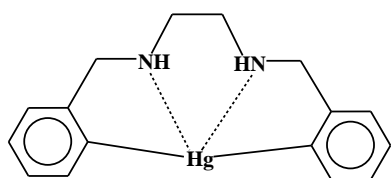
Рисунок 23. Зависимость валентного угла $R-Hg-R'$ при атоме ртути от длины вторичного контакта $Hg...N$: а) в выборку входят все органические соединения $Hg(II)$ с внутримолекулярным контактом $Hg...N$, замыкающим пятичленный хелатный цикл; б) в выборку входят соединения, в которых атом азота sp^3 -гибридизован и атом ртути участвует только в одном вторичном внутримолекулярном взаимодействии $Hg...N$ с образованием пятичленного хелатного цикла.

Так, при попытке построения зависимости между валентным углом при атоме ртути и длиной вторичного контакта $Hg...N$ для более широкой выборки, чем в работе [49], мы получили хаотичное распределение экспериментальных значений (Рисунок 23а). Корреляционная зависимость проявляется, если ограничить выборку соединениями, в которых атом азота sp^3 -гибридизован и атом ртути участвует только в одном вторичном внутримолекулярном взаимодействии $Hg...N$ с

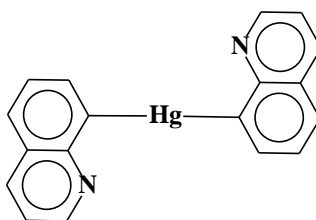
образованием пятичленного хелатного цикла (Рисунок 23б). Однако, ограниченность выборки (15 точек) и очень небольшой диапазон изменения валентного угла при атоме ртути (всего 5°) не позволяют говорить о заметном вкладе ковалентного связывания во вторичное взаимодействие между неподеленной парой гетероатома и вакантными орбиталями атома ртути.

Можно предположить, что дополнительная координация с основаниями, содержащими такие маленькие жесткие слабополяризуемые атомы, как азот или кислород, невыгодна для большого диффузного атома ртути (в терминологии теории Пирсона жестких и мягких кислот и оснований [61]). Прежде всего, из-за принципиального несовпадения по энергии между граничными орбиталями этих фрагментов. В этом случае для мягких оснований, таких как сера, фосфор, бром, йод и др., можно ожидать более прочное координационное взаимодействие с ртутьорганическим фрагментом. Однако, рассмотрение всех имеющихся в КБСД органических соединений двухвалентной ртути показывает, что независимо от природы и числа частиц, участвующих в дополнительной координации с атомом ртути, величина отклонения валентного угла между двумя ковалентными связями Hg-C при атоме ртути редко превышает 10° от идеального значения 180° , и имеется очень ограниченное число примеров, когда отклонение превышает 20° . Среди последних особенно выделяются два соединения (Схема 3), строение которых указывает на отсутствие однозначной зависимости между прочностью вторичного связывания и степенью нарушения коллинеарности первичных связей при атоме ртути.

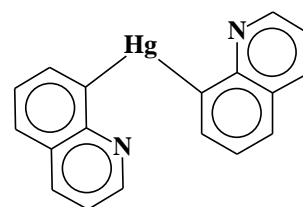
Схема 3. Примеры ртутьорганических соединений с разной степенью искажения коллинеарности ковалентных связей Hg-C (литературные данные [96,97]).



C-Hg-C 135.5°
Hg...N 2.684 Å



C-Hg-C 176.6°
Hg...N 3.095 и 3.038 Å



C-Hg-C 84.4°
Hg...N 3.066 Å

В первом соединении при образовании 11-членного азартутного макроцикла реализуются дополнительные взаимодействия атома ртути с двумя sp^3 гибридизованными атомами азота. Расстояния Hg...N 2.684 Å, отвечающие этим взаимодействиям, как отмечают авторы [96], типичны для других соединений, в которых атом ртути сохраняет коллинеарное расположение ковалентных связей. Однако, в данном случае искажение валентного угла C-Hg-C достигает необычно большого значения 135.5° и по мнению авторов обусловлен стерическими напряжениями при образовании макроциклической системы.

Еще более неожиданный результат описан недавно для бис(8-хинолил)ртути [97]. Это соединение кристаллизуется в виде двух полиморфов. В одном из полиморфов атом ртути имеет обычное линейное строение (валентный угол C-Hg-C 176.6°), тогда как во втором обнаружено самое сильное (валентный угол C-Hg-C 84.4°) искажение линейной координации атома ртути в ртутьорганических соединениях. При этом в обоих полиморфах длины внутримолекулярных контактов Hg...N примерно одинаковы и отвечают очень слабому вторичному взаимодействию. Также в их кристаллических структурах отсутствуют прочные межмолекулярные взаимодействия, хотя в полиморфе с угловым искажением можно выделить дополнительные взаимодействия атома ртути с ароматическими кольцами соседней молекулы с кратчайшими расстояниями Hg...C 3.37 и 3.54 Å. Эти относительно слабые Hg...л контакты обеспечивают координационное насыщение атома ртути в кристаллической структуре.

Принимая во внимание, что все вторичные связи в этих соединениях относятся к слабым взаимодействиям, мы вынуждены признать, что искажение линейной координации атома ртути может вызываться не только регибридизацией за счет дополнительного донорно-акцепторного связывания, но и в результате стерических внутримолекулярных напряжений, либо за счет эффектов кристаллической упаковки. Это плохо согласуется с экспериментально наблюдаемой тенденцией для соединений типа $RHgR'$ сохранять линейную координацию атома ртути. Можно предположить существование неочевидных факторов, оказывающих заметное влияние на электронную конфигурацию атома ртути и как следствие на тип его координационного окружения – линейное или угловое. Для выявления этих факторов требуются тщательные экспериментальные и расчетные исследования,

однако же, в рамках настоящей работы мы можем ограничиться следующим выводом. Линейное строение фрагмента C-Hg-C в ртутьорганических соединениях отвечает пологому энергетическому минимуму, а искажение коллинеарности ковалентных связей Hg-C на 20° и более может вызываться совершенно разными причинами, и совсем не обязательно это связано с прочностью дополнительных (вторичных) взаимодействий. Другими словами органические соединения ртути являются относительно слабыми кислотами Льюиса и не способны образовывать прочные донорно-акцепторные комплексы с основаниями Льюиса. Это во многом определяется диффузностью и высокой энергией вакантных орбиталей атома ртути, что исключает возможность эффективного перекрывания с заполненными орбиталями донорного фрагмента. Кроме того, из-за близости значений электроотрицательности атомов ртути и углерода, связи Hg-C имеют выраженный неполярный ковалентный характер, что препятствует накоплению на атоме ртути в ртутьорганических соединениях дополнительного положительного заряда. Как следствие, сильно снижен вклад электростатических взаимодействий с электрононасыщенными молекулами. Тем не менее, координирующие свойства ртутьорганических соединений $RHgR'$ можно усилить, используя акцепторные заместители, например, в результате фторирования органических лигандов.

Первые свидетельства способности фторированных ртутьорганических соединений проявлять свойства кислот Льюиса получены более полувека назад, когда было обнаружено, что добавление иодида щелочного металла к $(CF_3)_2Hg$ или $(CF_3)HgI$ приводит к выпадению солей, содержащих $[(CF_3)_2HgI_2]^{2-}$ или $[(CF_3)HgI_2]^-$ анионы [98]. В дальнейшем показано, что фторированные ртутьорганические соединения способны связывать не только анионы, но и нейтральные электрононасыщенные молекулы. С использованием метода осциллометрического титрования показано, что соединения $(CF_3)_2Hg$, $(CF_3CF_2)_2Hg$, $((CF_3)_2CF)_2Hg$, $(CF_3CH_2)_2Hg$, $(CF_3CHF)_2Hg$ образуют комплексы составов 1:1 или 2:1 с такими основаниями как пиперидин, диметил сульфоксид, пиридин N-оксид. Некоторые из этих комплексов получены как аналитически чистые вещества и охарактеризованы методами ИК спектроскопии и элементного анализа [99, 100]. Эти ранние исследования подтвердили, что фторированные ртутьорганические соединения действительно являются кислотами Льюиса. Кроме того они имеют важное

преимущество, поскольку устойчивы к действию воды и воздуха, что значительно облегчает их обработку и использование.

Все сказанное справедливо и для перфторированного макроцикла **L1**. Так, первоначально работа по изучению способности макроциклических кислот Льюиса связывать анионы велась для нефторированного аналога макроцикла **L1**, циклической тримерной *o*-фениленртути $(C_6H_4Hg)_3$ [43]. Оказалось, что нефторированный макроцикл образует комплексы с галогенид анионами, что подтверждалось на основании ЯМР ^{199}Hg спектроскопии. Однако из-за слабости взаимодействий комплексы не удалось выделить в индивидуальном состоянии. Использование перфторированного макроцикла **L1** позволило не только выделить комплексы с галогенид анионами в индивидуальном состоянии, но и определить их строение в кристалле [44, 45]. Именно поэтому в дальнейших исследованиях использовали перфторированный макроцикл **L1**, льюисова кислотность атомов ртути в котором существенно повышена и который образует намного более прочные комплексы с основаниями Льюиса.

Впервые способность макроцикла **L1** образовывать детектируемые аддукты с разными полярными органическими молекулами была описана в 1981 г. [42]. По результатам термогравиметрии (ТГ) в сочетании с данными микроанализа, а также ИК и КР спектроскопии, все аддукты в этой работе охарактеризованы как слабые ван-дер-ваальсовы комплексы. Однако их строение осталось неизвестно, и интерес к этим результатам был утерян. В этой же работе впервые определено строение макроцикла **L1** для кристаллосольвата с 4-фенил-пиридином. В макроцикле расстояния Hg-C составляют 2.07(3)-2.11(3) Å <2.09 Å>, валентные углы C-Hg-C близки к идеальному значению 180° составляют 175.3(1.0)-176.7(1.0)° <176°>, укороченные межмолекулярные контакты между макроциклом и 4-фенил-пиридином отсутствуют.

Богатство координационной химии ртутьсодержащих макроциклов по отношению к нейтральным электрононасыщенным молекулам было продемонстрировано заметно позже на основании систематических рентгеноструктурных исследований, проводимых в нашей лаборатории и в других научных центрах. К настоящему времени структурно охарактеризованы молекулярные комплексы макроцикла **L1** с разнообразными классами нейтральных

молекул, включая кетоны, амиды, альдегиды, нитрилы, сульфоксиды, эфиры, ароматические молекулы, нитро соединения и многие другие. Однако прежде чем перейти к обсуждению строения этих необычных комплексов и их супрамолекулярной агрегации в кристаллах, необходимо определиться с основными геометрическими параметрами координационного окружения атома ртути.

Нейтральные комплексы образованы за счет невалентных взаимодействий между электрононасыщенным фрагментом гостевой молекулы и атомами ртути макроцикла (т.е. между фрагментами, обладающими соответственно свойствами основания и кислоты Льюиса). Очевидно, такие взаимодействия заметно слабее ковалентных связей, а наиболее простым и наглядным критерием их существования является наличие межатомных расстояний меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов, но больше суммы их ковалентных радиусов.

Здесь следует отметить, что, несмотря на имеющиеся в настоящее время эффективные расчетные методы современной квантовой химии, универсальность, простота и наглядность геометрических подходов делают целесообразным их применение для качественного, а часто и для окончательного решения многих вопросов органической кристаллохимии.

Поскольку в рамках настоящей работы изучается координационное окружение атомов ртути, входящих в состав макроциклических молекул, принципиальное значение имеет определение ковалентного и ван-дер-ваальсового радиусов для этого элемента.

Для ковалентного радиуса ($R_{\text{ков}}$) атома ртути Грденичем предложена величина 1.30 Å [87], которая, по-видимому, является хорошей оценкой. Например, в более поздней работе [46] на основании статистического анализа межатомных расстояний более чем в 400000 кристаллических структурах (версия КБСД 2007 года) предложена сводная таблица ковалентных радиусов. В том числе ковалентный радиус атома ртути из кристаллографических данных составляет 1.32(5) Å, что фактически совпадает с первым значением. Также отметим, что длины связей Hg-C в макроцикле **L1** находятся в хорошем соответствии с суммой ковалентных радиусов ртути и углерода.

Одно из основных понятий органической кристаллохимии – понятие межмолекулярных или ван-дер-ваальсовых радиусов атомов – за счет простоты и наглядности применения сохраняет свое важное место в практике кристаллохимического анализа для решения разнообразных вопросов упаковки молекул в кристаллических структурах.

В качестве ван-дер-ваальсового радиуса (R_{vdw}) атома ртути Грденичем [87] предложена величина 1.50 Å, совпадающая с его металлическим радиусом и отвечающая половине кратчайшего расстояния Hg-Hg 3.000 Å в металлической ртути. Однако для существования специфических взаимодействий с участием атома ртути он же предложил использовать величину 1.73 Å, равную половине второго по величине расстояния 3.466 Å в металлической ртути. Значения близкие к 1.5-1.6 Å предлагались и в других работах [48, 101]. Однако, принимая во внимание, что $R_{ков}$ лишь на 0.2 Å меньше, данные значения представляются сильно заниженными. В работе [102] на основании анализа Hg...Hg, Hg...N, Hg...O, Hg...S, Hg...C невалентных контактов для ряда кристаллических структур для R_{vdw} атома ртути предложен интервал значений 1.7-2.0 Å. Верхний предел предложенного интервала приближается к значению 2.1 Å, которое получается при использовании известного соотношения Полинга $R_{vdw} = R_{ков} + 0.8$ Å, хорошо выполняющегося для атомов неметаллов. Наибольшие значения для R_{vdw} атома ртути 2.13, 2.04, 2.02 и 1.99 Å предложены на основании спектроскопических данных для равновесных расстояний в двухатомных молекулах HgNe, HgAr, HgKr и HgXe соответственно [103, 104, 105]. Значения получены для очень слабо связанных соединений нольвалентной ртути Hg(0), имеющей полностью заполненную внешнюю $6s^2$ оболочку. Квантовохимические *ab initio* расчеты высокого уровня (MP2 и CCSD(T) уровень теории) димерных ассоциатов линейных молекул HgH₂ и HgMe₂ дают для атома ртути Hg(II) значение $R_{vdw} = 1.75(7)$ Å в перпендикулярном направлении к линейному фрагменту [106]. В недавнем обзоре [107], посвященном обсуждению вопросов существования меркурофильных взаимодействий, использовано значение 1.75 Å для ван-дер-ваальсового радиуса атома ртути.

Как видно из этого краткого обзора работ, основанных как на экспериментальных, так и на теоретических данных, однозначный ответ на вопрос

о величине ван-дер-ваальсового радиуса атома ртути отсутствует. Интервал предлагаемых значений чрезвычайно широк и составляет 1.5-2.1 Å. По-видимому, большой разброс R_{vdw} для атома ртути не случаен и ему можно найти вполне логичное объяснение. Либо в некоторых из модельных соединений, которые выбраны для определения радиуса, между атомами существует не ван-дер-ваальсовое взаимодействие, а специфическое связывающее взаимодействие, либо представление ван-дер-ваальсовой поверхности атома ртути сферой оказывается слишком грубым в силу его высокой поляризуемости, либо имеет место совместное действие этих двух факторов. Можно предположить, что максимальные значения близкие к 2.0 Å в большей степени будут соответствовать «обычным ван-дер-ваальсовым» межмолекулярным контактам (в терминологии работы [108] такие контакты называются «опорными») с участием атома ртути. Минимальные значения близкие к 1.5 Å заведомо будут отвечать прочным специфическим взаимодействиям, а значение 1.75 Å, по-видимому, соответствует граничному расстоянию для связывающих взаимодействий. Поскольку R_{vdw} атома ртути нам нужен только как реперная точка для решения вопроса, отвечает ли данное межатомное расстояние специфическому (связывающему) взаимодействию, мы будем использовать значение 1.75 Å. При описании комплексов будут приниматься во внимание и другие критерии существования координации с гостевой молекулой – наличие подходящих электрононасыщенных центров координации, направленность взаимодействия, реализация кооперативного связывания, особенности кристаллической упаковки молекул, данные других физико-химических методов. Однако простая оценка на основании суммы R_{vdw} контактирующих атомов всегда будет использоваться нами для первичного решения вопроса об образовании молекулярного комплекса.

Для остальных атомов мы будем использовать R_{vdw} из работы [105], где собраны почти все имеющиеся на данный момент системы атомных радиусов и на основании подробного критического анализа использованных для их разработки подходов предложена сводная таблица радиусов для всех элементов.

1.2.2. Комплексы с нейтральными основаниями Льюиса, содержащими нитрильную группу

Первое структурное подтверждение существования молекулярных комплексов макроцикла **L1** с нейтральными основаниями Льюиса получено нами на примере серии органических нитрилов [109, 110]. Комплексы макроцикла **L1** с нитрилами (MeCN, PhCN, CH₂=CHCN, C₃H₇CN) легко образуются в условиях перекристаллизации **L1** из соответствующего нитрила как растворителя. Выделенные соединения представляют собой бесцветные кристаллические вещества, стабильные на воздухе. Строение комплексов установлено рентгеноструктурным исследованием монокристаллов и показано, что их состав и строение исключительно чувствительны к природе используемого нитрила (Рисунок 24, Таблица 12).

Комплексы макроцикла **L1** с акрилонитрилом (**22**) и бутиронитрилом (**23**) имеют состав 1:1. Однако, в отличие от анионных комплексов состава 1:1, представляющих собой полимерные цепочечные структуры в форме многопалубных сэндвичей (комплексы с бромид и иодид анионами **1-3** и комплекс с тиоцианид анионом **9**), дискретные комплексы **22** и **23** в кристалле имеют пирамидальное строение (Рисунок 24а,б). Молекула нитрила в обоих случаях симметрично координирована через атом азота со всеми тремя атомами ртути макроцикла. Расстояния Hg...N укладываются в узкий интервал значений 2.87(1)-2.96(1) Å (ср. 2.93 Å) в **22** и 2.91(1)-2.95(2) Å (ср. 2.92 Å) в **23**, что значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов ртути и азота (1.75 + 1.6 = 3.35 Å). Линейный фрагмент нитрилов в обоих комплексах практически перпендикулярен плоскости макроцикла (угол составляет 87° и 84° для акрилонитрила и бутиронитрила соответственно). Оказалось, что кооперативная η³-координация донорного атома со всеми атомами ртути макроцикла с образованием пирамидального фрагмента характерна для всех типов монодентатных оснований Льюиса, содержащих такие функциональные группы как нитрил, карбонил, сульфоксид, фосфоксид, сульфид, алкоксил и многие другие. А разнообразие составов комплексов и их строения определяются условиями кристаллизации, а также формой и природой гостевой молекулы.

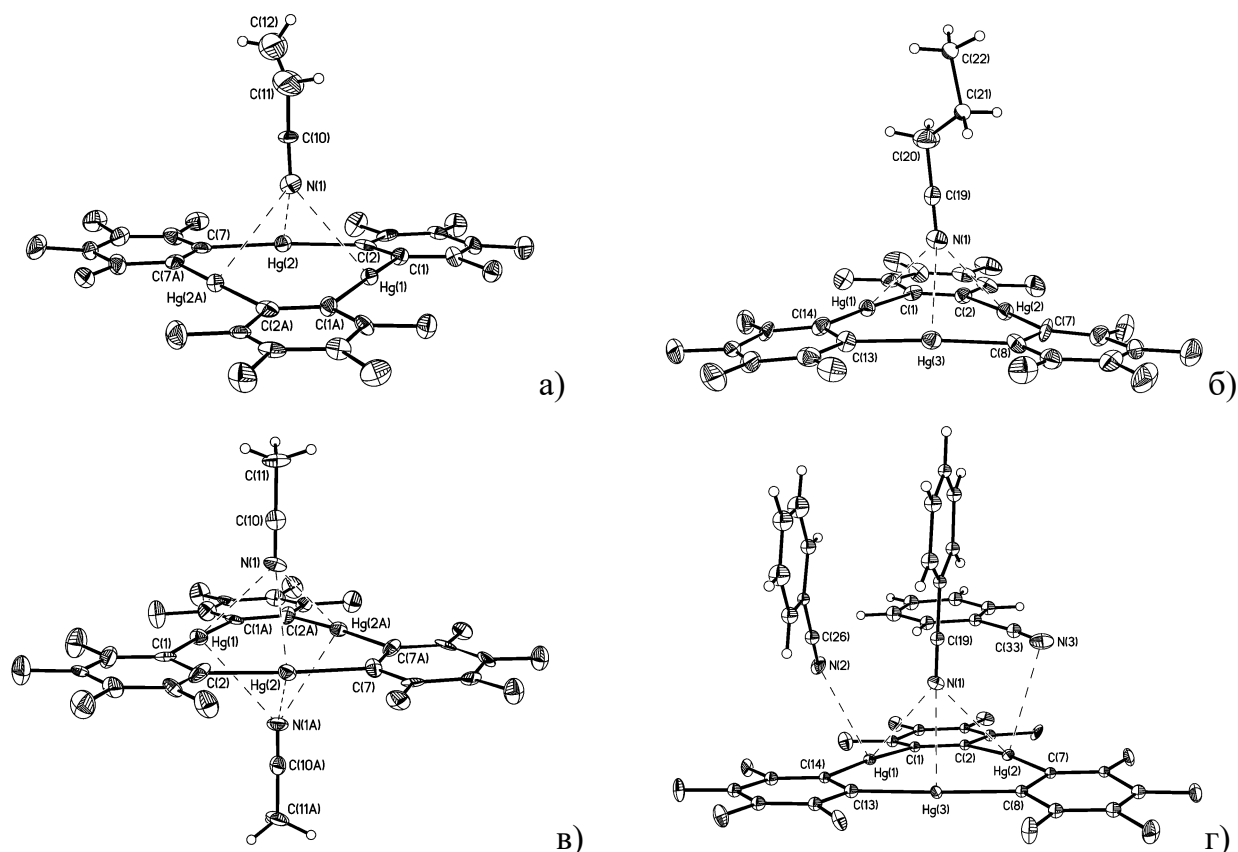


Рисунок 24. Структура в кристалле молекулярных комплексов макроцикла **L1** с нитрилами (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%): а) пирамидальный комплекс с акрилонитрилом (комплекс **22**); б) пирамидальный комплекс с бутиронитрилом (комплекс **23**); в) бипирамидальный комплекс с ацетонитрилом (комплекс **24**); г) комплекс состава 1:3 с бензонитрилом (комплекс **25**).

Таблица 12. Геометрические характеристики комплексов с нитрилами **22-25**¹⁾.

Соединение	22 (CH ₂ =CHCN)	23 (C ₃ H ₇ CN)	24 (MeCN)	25 (PhCN)
Hg-C	2.07(1)-2.11(1) <2.09>	2.04(2)-2.11(2) <2.07>	2.08(1)-2.10(1) <2.09>	2.04(1)-2.07(1) <2.06>
C-Hg-C	172.8(7)-174.3(4) <173.8>	175.6(6)-176.5(7) <176.1>	175.8(6)-176.9(6) <176.5>	173.7(5)-177.1(5) <175.4>
Hg...N(η^3)	2.87(1), 2.96(1), 2.96(1) <2.93>	2.95(2), 2.91(2), 2.91(1) <2.92>	2.99(1), 2.93(1), 2.93(1) <2.95>	2.97(1), 3.10(1), 3.13(1) <3.07>
C≡N	1.14(2)	1.12(2)	1.11(2)	1.16(2)
d(Hg ₃ ...N)	2.10	2.08	2.10	2.27
φ	87	84	88	83

¹⁾ φ – угол между вектором связи C≡N и плоскостью макроцикла; d (Hg₃...N) – расстояние от атома азота до плоскости макроцикла.

Несмотря на то, что строение пирамидальных комплексов **22** и **23** мало отличается друг от друга, их кристаллические структуры имеют принципиальные отличия. В обоих комплексах одна сторона плоского макроцикла, не участвующая в координации с нитрилом, свободна для образования в кристалле дополнительных специфических контактов с соседними молекулами. Так комплексы **23** в кристалле попарно сближены свободными от координации с нитрилами сторонами макроциклов с образованием centrosymmetric димеров (Рисунок 25а). Параллельные макроциклы в димерах находятся в заторможенной ориентации и сдвинуты относительно друг друга на 2.29 Å; расстояние между средними плоскостями макроциклов в димере составляет 3.35 Å, а расстояние между их центрами составляет 4.06 Å. В димерах реализуются укороченные межмолекулярные контакты Hg(1)...Hg(2)_{2-x,1-y,-2-z} 3.372(2) Å. Отметим, что это расстояние относится к наиболее коротким из известных межмолекулярных контактов Hg...Hg без мостиковых лигандов (согласно литературным данным, приведенным в недавнем подробном обзоре на эту тему [107]) и, по-видимому, может относиться к так называемым меркурофильным взаимодействиям. Однако сам факт существования таких взаимодействий и их природа остаются объектом дискуссий [107]. Образование аналогичных centrosymmetric димеров наблюдалось для полусэндвичевого (пирамидального) комплекса **16** макроцикла **L1** с полиэдрическим [B₁₀H₁₀]²⁻ дианионом и для нейтрального комплекса **11** с триэтиламинобораном (BH₃NEt₃). Межплоскостное расстояние 3.41 Å и расстояния Hg...Hg 3.845 Å в димере анионного комплекса **16** заметно увеличены, по сравнению с аналогичными расстояниями в димере нейтрального комплекса **23**, что объясняется большей поляризуемостью атомов ртути при координации с дианионом. Помимо укороченных контактов Hg...Hg, в centrosymmetric димерах комплекса **23** реализуется еще один тип межмолекулярного взаимодействия Hg...π, характерный для кристаллических структур молекулярных комплексов макроцикла **L1**. В этом взаимодействии участвует атом Hg(3), расположенный примерно над центром одного из перфторфениленовых колец второго макроцикла (расстояние до центра этого кольца 3.43 Å, расстояния Hg...C 3.58-3.83 Å).

Иное расположение соседних пирамидальных комплексов наблюдается в кристаллической структуре **22** (Рисунок 25б). Трансляционно связанные молекулярные комплексы образуют в кристалле лестничные цепи за счет слабых межмолекулярных контактов Hg...F (3.35 - 3.42 Å). Кроме того расположение соседних макроциклов в цепи таково, что атом ртути Hg(1) одного макроцикла оказывается примерно над центром одного из перфторфениленовых колец следующего макроцикла (расстояние до центра этого кольца 3.40 Å, расстояния Hg...C 3.56-3.78 Å). Плоскости соседних макроциклов в цепи параллельны с межплоскостным расстоянием 3.28 Å (параллельный сдвиг макроциклов относительно друг друга составляет 6.45 Å).

Несмотря на различие взаимного расположения соседних пирамидальных комплексов в структурах **22** и **23** (связаны трансляционным элементом симметрии или центром инверсии, соответственно), их кристаллическая упаковка имеет много общего и характеризуется одинаковым набором кратчайших межмолекулярных контактов (за исключением контактов Hg...Hg, которые полностью отсутствуют в структуре **22**). Так, centrosymmetric димеры в структуре **23** трансляционно связаны в цепи лестничного типа за счет нескольких контактов C...C и C...F 3.40-3.47 Å между перфторфениленовыми кольцами соседних макроциклов (Рисунок 25в). Контакты такого же типа реализуются между макроциклами из соседних лестничных цепей в структуре **22**, связанных центром симметрии (контакты C...C и C...F 3.38-3.48 Å между перфторфениленовыми кольцами соседних макроциклов). Еще одно общее свойство этих кристаллических упаковок, что все макроциклические молекулы лежат в параллельных плоскостях, разделенных примерно одинаковыми межплоскостными расстояниями (3.28 и 3.18 Å в **22**; 3.35 и 3.37 Å в **23**).

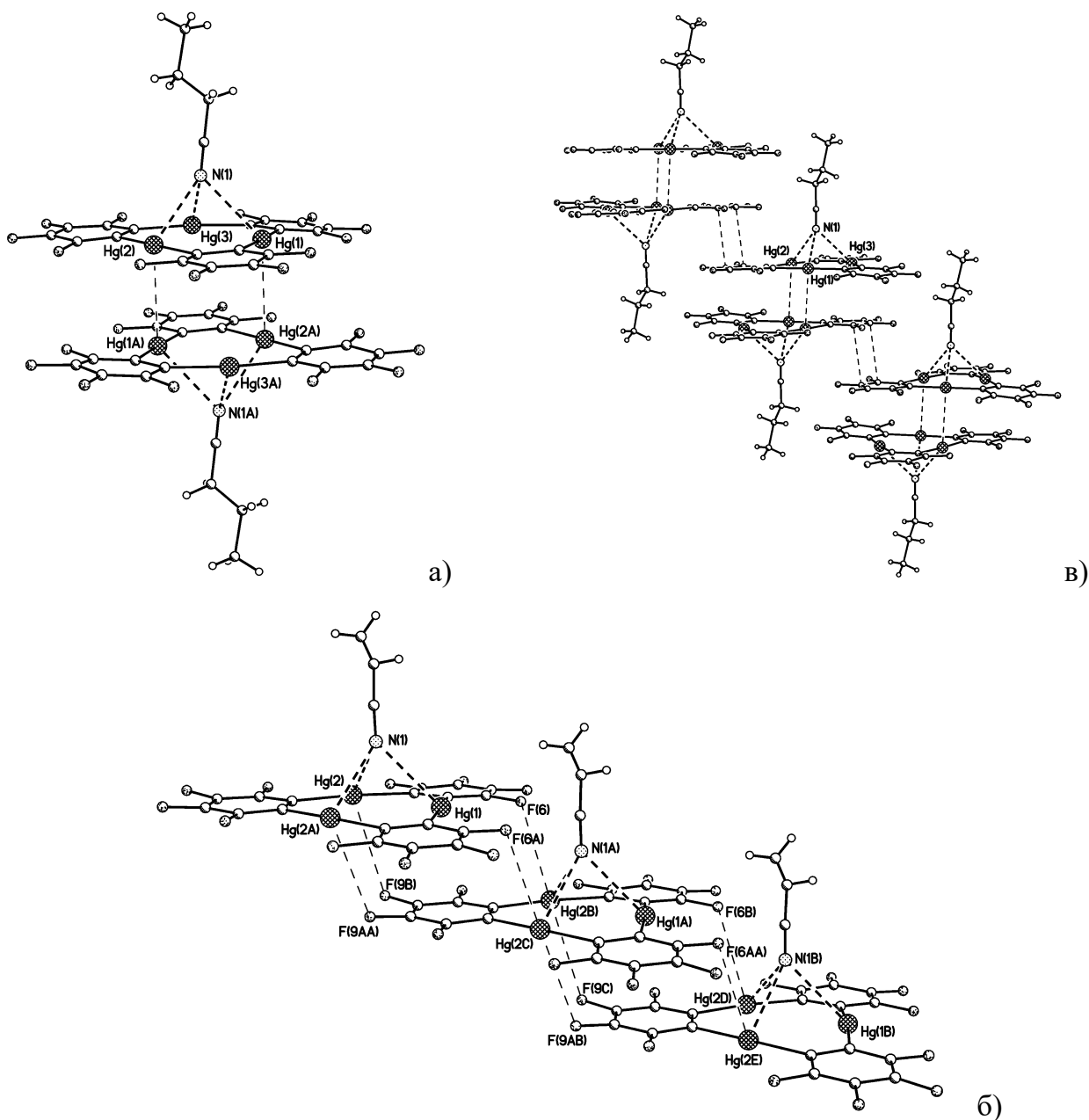


Рисунок 25. Ассоциация пирамидальных комплексов в кристаллах: а) центросимметричный димер в структуре **23** (пунктиром показаны кратчайшие контакты $\text{Hg}(1)\dots\text{Hg}(2)_{2-x,1-y,-2-z}$ 3.372(2) Å); б) лестничная упаковка трансляционно связанных комплексов в структуре **22** (пунктиром показаны кратчайшие контакты $\text{Hg}\dots\text{F}$); в) сочетание обоих типов ассоциации пирамидальных комплексов в структуре **23** (центросимметричные димеры трансляционно связаны в цепи лестничного типа).

В отличие от комплексов с акрилонитрилом (**22**) и бутиронитрилом (**23**) состава 1:1, имеющих пирамидальное строение, в случае ацетонитрила структурно охарактеризован комплекс **24** состава 1:2, содержащий два нитрила на один макроцикл и имеющий бипирамидальное строение (Рисунок 24). Ацетонитрильные лиганды в комплексе **24** симметрично располагаются над и под плоскостью макроцикла и каждый из них координирован со всеми атомами ртути. Координация осуществляется по атому азота с расстояниями Hg...N 2.93(1)-2.99(1) Å (ср. 2.95 Å), а сами линейные молекулы ацетонитрила располагаются перпендикулярно плоскости макроцикла (угол составляет 88°). Отметим, что комплекс **24** менее устойчив, чем **22** и **23**, и при высушивании в вакууме при комнатной температуре теряет одну молекулу ацетонитрила, приводя согласно элементному анализу к комплексу состава 1:1, по-видимому, пирамидального строения (кристаллическая структура не определена).

Еще более удивительная структура установлена для комплекса **L1** с бензонитрилом (**25**), который содержит три координирующих молекулы на одну молекулу макроцикла (Рисунок 24). Одна из молекул бензонитрила координирована со всеми тремя атомами ртути макроцикла с образованием пирамидальной структуры (η^3 -координация), тогда как две другие молекулы бензонитрила связаны каждая только с одним атомом ртути (η^1 -координация). При этом все три молекулы бензонитрила в этом комплексе расположены с одной стороны макроцикла. В пирамидальном фрагменте расстояния Hg...N(1) 2.97(1)-3.13(1) Å (ср. 3.07 Å) в среднем на 0.1 Å длиннее, чем в комплексах **22-24**. При этом в наибольшей степени удлинены расстояния именно с теми атомами ртути, которые участвуют в η^1 -координации с двумя дополнительными молекулами бензонитрила. Расстояния Hg...N, отвечающие η^1 -координации заметно отличаются. Одна из этих молекул бензонитрила, координированная с атомом Hg(1) (расстояние Hg(1)...N(2) 2.89(1) Å), расположена под углом к плоскости макроцикла (угол между вектором связи N(2)-C(26) и плоскостью макроцикла равен 51°). Плоскость Ph кольца этой молекулы параллельна плоскости η^3 -координированного PhCN лиганда (двугранный угол между этими плоскостями составляет 5°) и перпендикулярна плоскости макроцикла (соответствующий двугранный угол 94°). Валентный угол Hg(1)-N(2)-C(26) составляет 116(1)°, что

может указывать на вовлечение р_π-электронов атома азота в связывание с макроциклом. Действительно, расположение неподеленной пары электронов у атома азота на продолжении линии связи C≡N подразумевает линейную координацию нитрилов с атомом металла. Третья молекула бензонитрила расположена почти параллельно плоскости макроцикла: угол между вектором связи N(3)-C(33) и плоскостью макроцикла равен 9°, двугранный угол между плоскостью Ph кольца этой молекулы и плоскостью макроцикла равен 7°. Валентный угол Hg(2)N(3)C(33) составляет 105(1)°, а расстояние Hg(2)...N(3) 3.24(1) Å указывает на заметное ослабление этого взаимодействия, по сравнению с остальными контактами Hg...N. С другой стороны при таком параллельном расположении становится возможным стэкинг взаимодействие между π-системами фенильного заместителя бензонитрила и одного из фторированных фениленовых фрагментов макроцикла (кратчайшие расстояния C...C 3.30-3.48(2) Å, расстояние между центроидами этих колец 3.67 Å). Можно предположить, что стэкинг взаимодействие дополнительно стабилизирует кристаллы **25**, которые, в отличие от **24**, не разрушаются и не меняют свой состав при высушивании в вакууме при комнатной температуре.

В отличие от кристаллических упаковок пирамидальных комплексов **22** и **23**, в упаковках **24** и **25** трудно выделить какой-либо специфический тип ассоциации соседних молекулярных комплексов. В случае бипирамидального комплекса **24** это объясняется отсутствием свободной от координации с нитрилом плоскости макроцикла. Соседние макроциклические молекулы в кристалле могут объединяться только за счет слабых стэкинг контактов между периферийными частями своих перфторфениленовых фрагментов. Образующееся изотропное распределение молекул имеет только одну особенность, объединяющую эту кристаллическую упаковку со структурами **22** и **23**, а именно расположение макроциклических молекул в параллельных плоскостях с межплоскостным расстоянием 3.32 Å. Анализ кристаллической упаковки для **25** существенно затруднен из-за многокомпонентного состава комплекса. Несмотря на наличие в комплексе свободной от координации с нитрилами плоскости макроцикла, ассоциация комплексов в димерные пары не происходит. Более того, соседние макроциклические молекулы непараллельны друг другу (двугранный угол между

их средними плоскостями составляет 11.3°). Помимо уже упомянутых стэкинг контактов между перфторфениленовыми фрагментами соседних макроциклов, в кристаллической упаковке **25** можно выделить многочисленные стэкинг взаимодействия с участием фенильных заместителей координированных молекул бензонитрила. Особенно важно отметить существование стэкинг взаимодействий типа арен-перфторарен между фенильным заместителем, расположенным параллельно плоскости макроцикла, и перфторфениленовыми фрагментами соседних макроциклов (Рисунок 26). Циклические фрагменты почти параллельны друг другу (двугранные углы между плоскостью фенильного заместителя и плоскостями соседних перфторфениленовых фрагментов в стопке составляют 6.1 и 9.4°), расстояния между их центроидами составляют 3.64 и 3.67 \AA , кратчайшие расстояния $C_H \dots C_F$ 3.30 - 3.49 \AA . Геометрические параметры находятся в интервале значений типичных для стэкинг взаимодействий арен...фторарен, как, например, в сокристаллах бензол/гексафторбензол [111, 112] или нафталин/октафторнафталин [113]. Подобные взаимодействия, в основном электростатической природы, представляют значительный интерес для инженерии кристаллов и описаны на многих примерах молекулярных кристаллов [114, 115, 116, 117].

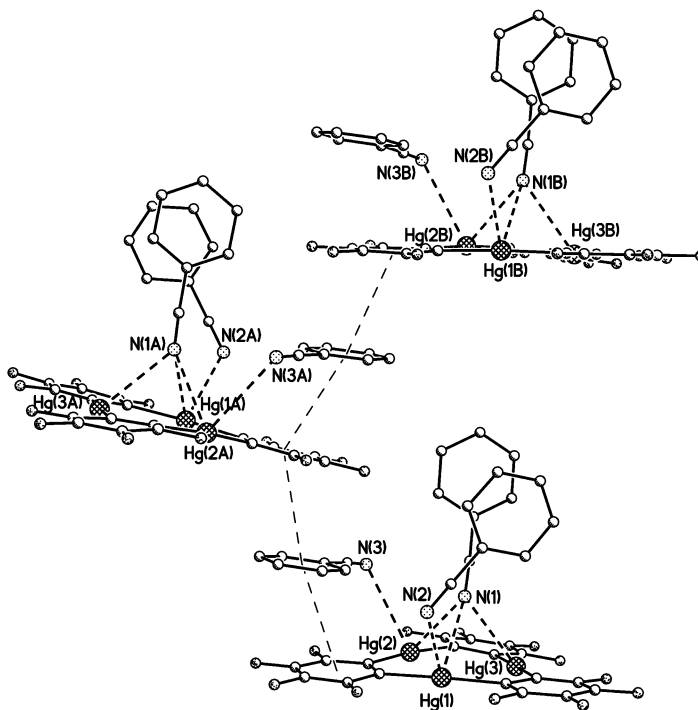


Рисунок 26. Фрагмент кристаллической упаковки в структуре **25**, иллюстрирующий образование стэкинг контактов типа арен-перфторарен.

Таким образом, структурное исследование нитрильных соединений **22-25** впервые продемонстрировало способность макроцикла **L1** связывать нейтральные основания Льюиса. Как показали дальнейшие исследования, описанные в этой работе пирамидальный и бипирамидальный типы комплексов, образующиеся в результате кооперативной η^3 -координации нуклеофильного центра со всеми атомами ртути макроцикла, оказались наиболее распространенными структурными типами молекулярных комплексов макроцикла **L1** с монофункциональными основаниями Льюиса. Следует отметить, что все описанные молекулярные комплексы образованы за счет слабых донорно-акцепторных взаимодействий, которые не оказывают заметного влияния на строение участвующих во взаимодействии соединений. Даже для тех молекул нитрилов, которые участвуют в полидентатной координации со всеми атомами ртути макроцикла, что, по-видимому, отвечает наиболее прочному связыванию гостевой молекулы, длина связи $C\equiv N$ в пределах погрешности измерения не меняется по сравнению с ее стандартным значением в некоординированных нитрилах 1.15 Å. Также отсутствуют изменения в строении макроцикла: все углы при атомах ртути C-Hg-C близки к 180°, длины связей Hg-C равны сумме ковалентных радиусов атомов углерода и ртути, а небольшие отклонения периферийных частей макроциклов от общего планарного строения не имеют систематического характера и обусловлены упаковочными эффектами.

1.2.3. Комплексы с монофункциональными кислородсодержащими основаниями Льюиса

Поскольку состав и строение описанных выше комплексов **22-25** оказались чувствительны к природе используемого нитрила, представляло интерес провести систематическое исследование молекулярных комплексов макроцикла **L1** с широким рядом гостевых молекул, отличающихся заместителями и типом функциональной группы. Нами были структурно охарактеризованы комплексы с амидами, фосфиноксидом, диметилсульфоксидом, этилацетатом [110, 118].

Комплексы с N,N-диметилформамидом (ДМФА) (**26**) и N,N-диметилацетамидом (ДМАА) (**27**) в кристаллическом состоянии содержат две молекулы основания Льюиса на одну молекулу макроцикла и имеют бипирамидальную структуру (Рисунок 27а,б) аналогичную комплексу **24**. Амидные лиганды располагаются над и под плоскостью макроцикла и каждый из них η^3 -координирован через атом кислорода со всеми атомами ртути. Расстояния Hg-O лежат в довольно широком интервале значений 2.777(4)-3.024(5) Å (ср. 2.86 Å; см. Таблицу 13). Однако все эти расстояния значительно короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов ртути и кислорода (1.75 + 1.55 = 3.3 Å). При этом каждый из амидных лигандов образует две более короткие связи Hg-O и одну более длинную, и атом кислорода одного из лигандов в среднем почти на 0.1 Å расположен ближе к атомам ртути макроцикла, по сравнению с атомом кислорода второго лиганда. Также наблюдается заметное отклонение вектора связи C=O одного из лигандов от перпендикуляра к плоскости макроцикла. В результате координации с атомами ртути C=O связи амидных лигандов систематически удлинены (в среднем до 1.25 Å; особенно это заметно в комплексе **27** с ДМАА), а связи N-C(O) укорочены (в среднем до 1.33 Å), по сравнению с соответствующими расстояниями в свободных третичных амидах карбоновых кислот (C=O 1.23 Å и N-C(O) 1.35 Å [71]). В тоже время строение макроциклов остается без изменений.

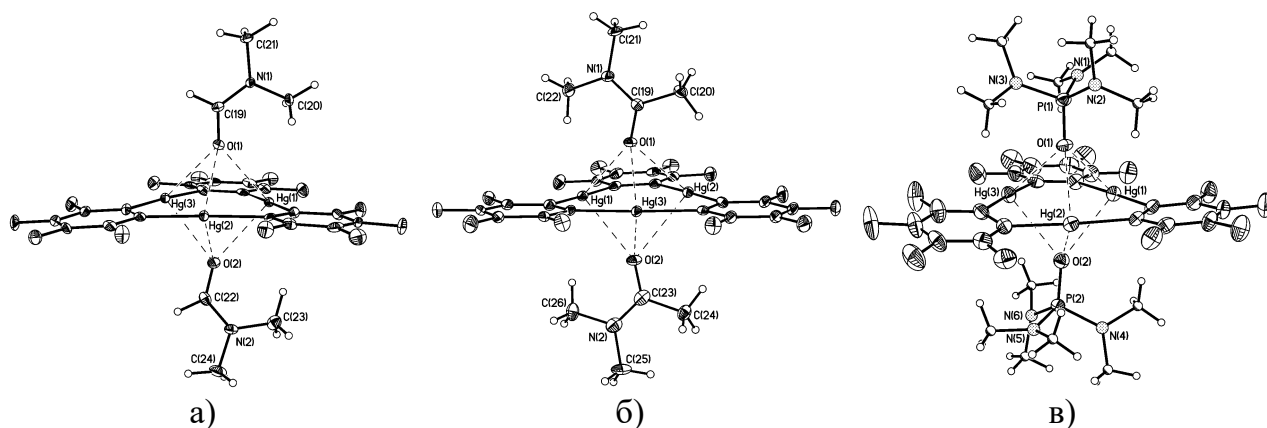


Рисунок 27. Структура в кристалле бипирамидальных комплексов макроцикла **L1** с амидами (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%): а) с ДМФА (комплекс **26**); б) с ДМАА (комплекс **27**); в) с ГМФА (комплекс **28**).

Таблица 13. Геометрические характеристики бипирамидальных комплексов с амидами **26-28**¹⁾.

Соединение	26 (ДМФА)	27 (ДМАА)	28 (ГМФА)
Hg-C, Å	2.073(6)-2.088(8) <2.08>	2.075(5)-2.082(5) <2.08>	2.066(5)-2.091(5) <2.08>
C-Hg-C, град.	176.3(3)-176.8(3) <176.6>	176.8(2)-178.2(2) <177.3>	177.1(2)-178.0(2) <177.4>
Hg...O1(η^3), Å	2.814(5), 2.865(5), 3.024(5) <2.90>	2.777(4), 2.899(4), 2.777(4) <2.82>	2.882(4), 2.848(3), 2.830(4) <2.85>
d ₁ (Hg ₃ ...O1), Å	2.04	1.90	1.99
Hg...O2(η^3), Å	2.799(5), 2.828(5), 2.888(5) <2.84>	2.848(4), 2.988(4), 2.842(4) <2.89>	2.895(4), 2.835(4), 2.824(4) <2.85>
d ₂ (Hg ₃ ...O2), Å	1.93	2.03	1.98
C=O1, C=O2, Å	1.241(8), 1.239(9)	1.254(6), 1.269(7)	1.477(4), 1.494(4)
ϕ_1 , ϕ_2 , град.	89, 65	78, 68	84, 72

¹⁾ ϕ – угол между вектором связи C=O и плоскостью макроцикла; d (Hg₃...O) – расстояние от атома кислорода до плоскости макроцикла.

Взаимодействие макроцикла **L1** с гексаметилфосфортриамидом (ГМФА) дает комплекс **28**, содержащий две молекулы основания Льюиса на одну молекулу макроцикла и имеющий бипирамидальную структуру аналогичную амидным комплексам **26** и **27**. Молекулы ГМФА координированы с атомами ртути через атом кислорода (Рисунок 27в). Все расстояния Hg-O укладываются в узкий

интервал значений 2.824(4)-2.895(4) Å (ср. 2.85 Å; см. Табл. 13). Следует отметить, что фактически такое же среднее значение 2.86 Å получается для всех расстояний Hg-O в комплексах **26** и **27**. Длины координированных связей P=O составляют в среднем 1.485 Å, что несколько больше среднего расстояния P=O 1.461 Å в некоординированных гексаалкилфосфотриамидах [71]. Как и в случае комплексов **26** и **27** с амидами вектор связи P=O одного из лигандов заметно отклоняется от перпендикуляра к плоскости макроцикла.

При кристаллизации макроцикла **L1** из этилацетата образуется комплекс **29**, содержащий, в отличие от описанных бипирамидальных комплексов **26-28**, три льюисовоосновные молекулы на одну молекулу макроцикла. Такой же состав 1:3 получен для комплекса с бензонитрилом (**25**, Рисунок 24г), однако строение комплексов **25** и **29** в кристалле существенно отличается. В комплексе **25** все три молекулы основания расположены с одной стороны плоскости макроцикла. В комплексе **29** (Рисунок 28а) две молекулы этилацетата расположены по разные стороны плоскости макроцикла и каждая из них η^3 -координирована через карбонильный атом кислорода со всеми атомами ртути. Третий сложноэфирный лиганд связан через карбонильный атом кислорода только с одним ртутным центром Hg(1). Комплекс **29** значительно менее стабилен, чем бипирамидальные комплексы **26-28**, и при высушивании в вакууме при комнатной температуре теряет две координированные молекулы этилацетата с образованием комплекса состава 1:1 (по данным элементного анализа). Все расстояния Hg-O в бипирамидальном фрагменте комплекса **29** укладываются в интервал значений, характерных и для комплексов **26-28**, и составляют 2.848(5)-2.975(5) Å (ср. 2.91 Å) для обоих η^3 -координированных атомов кислорода (Таблица 14). Следует отметить, что в среднем эти расстояния примерно на 0.05 Å больше чем в комплексах **26-28**, что может свидетельствовать о менее прочном связывании молекул этилацетата с макроциклом и согласуется с меньшей стабильностью комплекса **29**. Расстояние Hg-O для η^1 -координированной молекулы этилацетата в **29** составляет 2.881(5) Å с углом при атоме кислорода Hg(1)-O(5)-C(27) 141.2(5)°. Длины карбонильных связей C=O этилацетатных лигандов фактически не изменяются при координации с макроциклом по сравнению с длиной карбонильной связи в сложных эфирах (1.196 Å [71]). В комплексе **29** векторы обеих связей C=O бипирамидального фрагмента

заметно отклоняются от перпендикуляра к плоскости макроцикла (на 24 и 19° для связей C(19)-O(1) и C(23)-O(3) соответственно), а угол между вектором связи C(27)-O(5) и плоскостью макроцикла составляет 34°.

Еще один комплекс состава 1:3 был получен при кристаллизации макроцикла **L1** из диметилсульфоксида (ДМСО). Образующийся комплекс **30** структурно аналогичен описанному выше комплексу **29**. Два из трех льюисовосновных лигандов в **30** координированы через атом кислорода со всеми атомами ртути макроцикла, образуя бипирамидальный фрагмент, в то время как третья молекула льюисового основания связана только с одним атомом ртути. В независимой части элементарной ячейки присутствует два симметрически не связанных комплекса **30А** и **30В** ($Z'=2$), незначительные отличия в строении которых в основном определяются ориентацией метильных заместителей каждой из координированных молекул ДМСО относительно макроцикла (Рисунок 28б,в). Две молекулы ДМСО, участвующие в образовании бипирамидального фрагмента, в аддукте **30А** развернуты вокруг воображаемой оси бипирамиды на угол близкий к 65°, а в аддукте **30В** на угол близкий к 165° (т.е. связаны псевдо центром симметрии). При этом направления связей S=O этих двух молекул ДМСО незначительно на 9-15° отклоняются от перпендикуляра к плоскости макроцикла. Напротив, вектор связи S=O третьей молекулы ДМСО, участвующей в η^1 -координации с атомом Hg(1), располагается почти параллельно плоскости макроцикла (угол с плоскостью макроцикла равен 9 и 17° в двух независимых аддуктах). Одна из метильных групп в этой молекуле ДМСО также почти параллельна макроциклу, а вторая направлена примерно перпендикулярно макроциклу либо в противоположную от него сторону в **30А**, либо по направлению к нему в **30В**. Интересно, что фрагмент O(2)-Hg(1)-O(3) в обоих аддуктах имеет почти линейное строение (угол равен 167.3° в **30А** и 169.2° в **30В**). Угол Hg(1)-O(3)-S(3) равен 135.4 и 144.0° соответственно. Отметим близкое совпадение этих углов с аналогичными углами в комплексе **29** (O(3)-Hg(1)-O(5) 156.7° и Hg(1)-O(5)-C(27) 141.1°). Длина связи Hg(1)-O(3) в **30А** и **30В** существенно различается и составляет 2.819(5) и 2.991(6) Å соответственно, причем более длинное расстояние реализуется в аддукте (**30В**) с менее стерически выгодным расположением метильных групп относительно макроцикла.

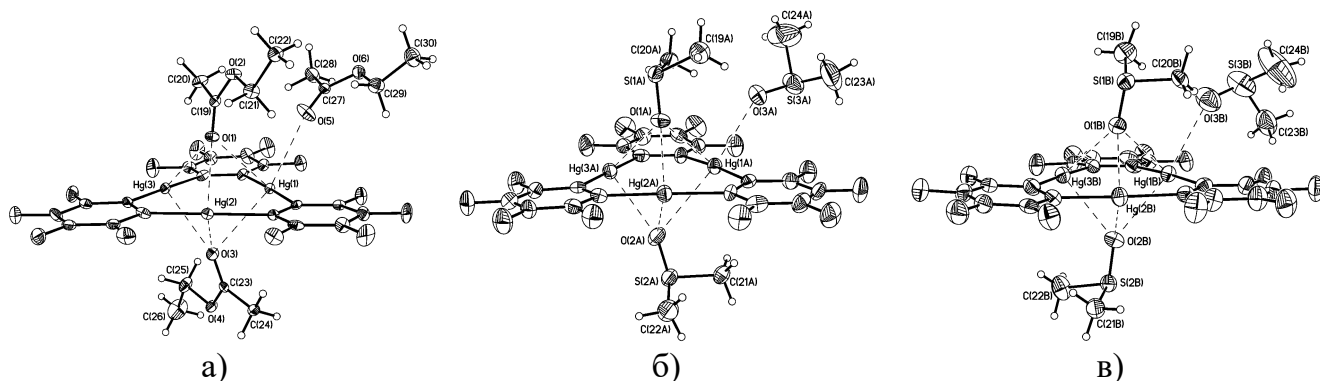


Рисунок 28. Строение в кристалле комплексов состава 1:3 макроцикла **L1** (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%): а) с этилацетатом (комплекс **29**); б) и в) два кристаллографически независимых комплекса с ДМСО (комплексы **30А** и **30В** соответственно).

Таблица 14. Геометрические характеристики комплексов состава 1:3 макроцикла **L1** с этилацетатом (**29**) и ДМСО (**30**) (все обозначения как в Таблице 13).

Соединение	29 (этилацетат)	30А (ДМСО)	30В (ДМСО)
Hg-C	2.060(8)-2.080(7) <2.07>	2.071(7)-2.096(7) <2.09>	2.074(7)-2.102(7) <2.08>
C-Hg-C	175.5(3)-176.7(3) <176.2>	176.1(2)-177.5(3) <176.8>	175.9(2)-177.2(3) <176.8>
Hg...O1(η^3)	2.898(5), 2.963(5), 2.879(5) <2.91>	2.778(5), 2.818(4), 2.786(4) <2.79>	2.783(5), 2.793(5), 2.808(5) <2.79>
d ₁ (Hg ₃ ...O1)	2.04	1.89	1.89
Hg...O2(η^3)	2.975(5), 2.884(5), 2.848(5) <2.90>	3.120(5), 2.836(5), 2.759(5) <2.91>	2.947(4), 2.842(6), 2.823(5) <2.87>
d ₂ (Hg ₃ ...O2)	2.01	2.01	1.98
Hg...O3(η^1)	2.881(5)	2.819(5)	2.991(6)
C/S=O1,2(η^3)	1.204(8), 1.218(8)	1.519(5), 1.502(5)	1.515(5), 1.503(5)
C/S=O3(η^1)	1.207(9)	1.471(5)	1.499(6)
$\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$	66, 71, 34	76, 75, 9	77, 81, 17

Расстояния Hg-O в бипирамидальном фрагменте имеют большой разброс значений (2.759(5)-3.120(5) Å, ср. 2.85 Å для **30A**, 2.783(5)-2.947(4) Å, ср. 2.83 Å для **30B**, Таблица 14). Следует отметить, что в обоих независимых аддуктах одно расстояние Hg-O в бипирамидальном фрагменте, расположенное в транс положении к η^1 -координированной молекуле ДМСО, заметно длиннее остальных (3.120(5) Å в **30A** и 2.947(4) Å в **30B**). Без учета этих максимальных расстояний среднее значение координационной связи Hg-O для ДМСО, участвующих в η^3 -координации с макроциклом, равно 2.80 Å, что заметно меньше чем в других комплексах **26-29** с кислородсодержащими основаниями Льюиса. Это наблюдение согласуется с имеющимися в литературе данными о льюисовой основности ряда растворителей [119]. Согласно этим данным ДМСО и ГМФА обладают наибольшей основностью, однако в случае комплексообразования с ГМФА нельзя исключить влияние стерических факторов на расстояния Hg-O. Кроме того, по-видимому, именно большая основность (донорная способность) ДМСО приводит к образованию вполне устойчивого комплекса **30**, который в отличие от **29** не меняет свой состав при высушивании в вакууме при комнатной температуре. Как и в комплексе **28** с ГМФА, для η^3 -координированных молекул ДМСО наблюдается небольшое удлинение связи S=O, по сравнению с 1.497 Å в некоординированных сульфоксидах [71]. Следует отметить, что молекулы ДМСО в бипирамидальном фрагменте в обоих независимых комплексах **30** находятся от плоскости макроцикла на разных расстояниях (1.89 и 2.0 Å) с разными длинами связей Hg-O (2.79 и 2.89 Å соответственно). Это различие в прочности связывания с атомами ртути проявляется и в разной длине кратных связей S=O (1.517 и 1.503 Å соответственно).

После наших публикаций с описанием способов координации нейтральных оснований Льюиса с трехртутным макроциклом **L1** появились сообщения других групп о синтезе и строении комплексов макроцикла **L1** с различными альдегидами и кетонами [120, 121, 122, 123]. Для создания более полной картины при описании координационных возможностей макроцикла **L1** по отношению к нейтральным основаниям Льюиса в дальнейшем обсуждении наряду с нашими данными будут привлекаться и результаты других авторов (в основном работы группы проф. F.P.Gabbai). Всем соединениям, кристаллические структуры которых определены в

работах других авторов, приписан буквенный код, соответствующий коду соединения в КБСД.

Комплексы макроцикла **L1** с ацетальдегидом, ацетоном, ацетофеноном и бензофеноном описаны в работах [120, 121]. При кристаллизации из соответствующего растворителя были получены комплексы трех разных составов (Рисунок 29): комплексы с ацетальдегидом (**MUPWUP**) и бензофеноном (**MUPXIE**) имеют состав 1:1 и пирамидальное строение (аналогично комплексам **22** и **23**); комплекс с ацетофеноном (**MUPXEA**) имеет состав 1:2 и бипирамидальное строение (аналогично комплексам **24** и **26-28**); комплекс с ацетоном (**MUPXAW**) имеет состав 1:3 и бипирамидальное строение с дополнительной η^1 -координацией (аналогично комплексам **29** и **30**). Кристаллы комплексов **MUPXEA** и **MUPXAW**, содержащие соответственно две и три молекулы кетона на одну молекулу макроцикла, быстро разрушаются на воздухе с частичной потерей координированных молекул растворителя. Конечные продукты в обоих случаях представляют собой стабильные аддукты состава 1:1 (по данным элементного анализа). В дальнейшем пирамидальный комплекс состава 1:1 с ацетоном (**PABLUA**) был получен при кристаллизации макроцикла **L1** из 1,2-дихлорэтана в присутствии ацетона. В комплексах с кетонами η^3 -координация через атом кислорода карбонильной группы со всеми атомами ртути макроцикла характеризуется расстояниями Hg-O в интервале значений 2.81-3.06 Å (Таблица 15). Следует отметить, что интервалы значений для расстояний Hg-O в пирамидальных фрагментах всех комплексов перекрываются и их средние значения близки друг другу. Для данного ряда комплексов отсутствует явная зависимость между длиной Hg-O контакта и основностью гостевой молекулы. С другой стороны, эти расстояния в целом заметно длиннее, чем в комплексах с амидами, ГМФА и ДМСО, что согласуется с меньшей основностью альдегидов и кетонов. Еще одна интересная особенность обнаруживается при сравнении двух комплексов с ацетоном, **MUPXAW** и **PABLUA**: стехиометрический состав комплексов не оказывает заметного влияния на расстояния Hg-O в пирамидальном фрагменте. Несмотря на достаточно большой разброс расстояний Hg-O в пирамидальных фрагментах в обоих комплексах (2.814(6)-2.978(6) <2.88> Å в **MUPXAW** и 2.810(12)-2.983(12) <2.87> Å в **PABLUA**), интервалы значений и их средние величины фактически совпадают. Как и в

описанных выше комплексах **32** и **33** состава 1:3, в комплексе **MUPXAW** одно расстояние Hg-O в бипирамидальном фрагменте, расположенное в *транс* положении к η^1 -координированной молекуле ацетона, заметно длиннее остальных. Можно предположить, что это общее свойство отражает способность диффузного атома ртути легко поляризоваться при приближении электрононасыщенного атома, и как следствие возникает больший вклад электростатического отталкивания в диаметрально противоположном направлении (в *транс* позиции).

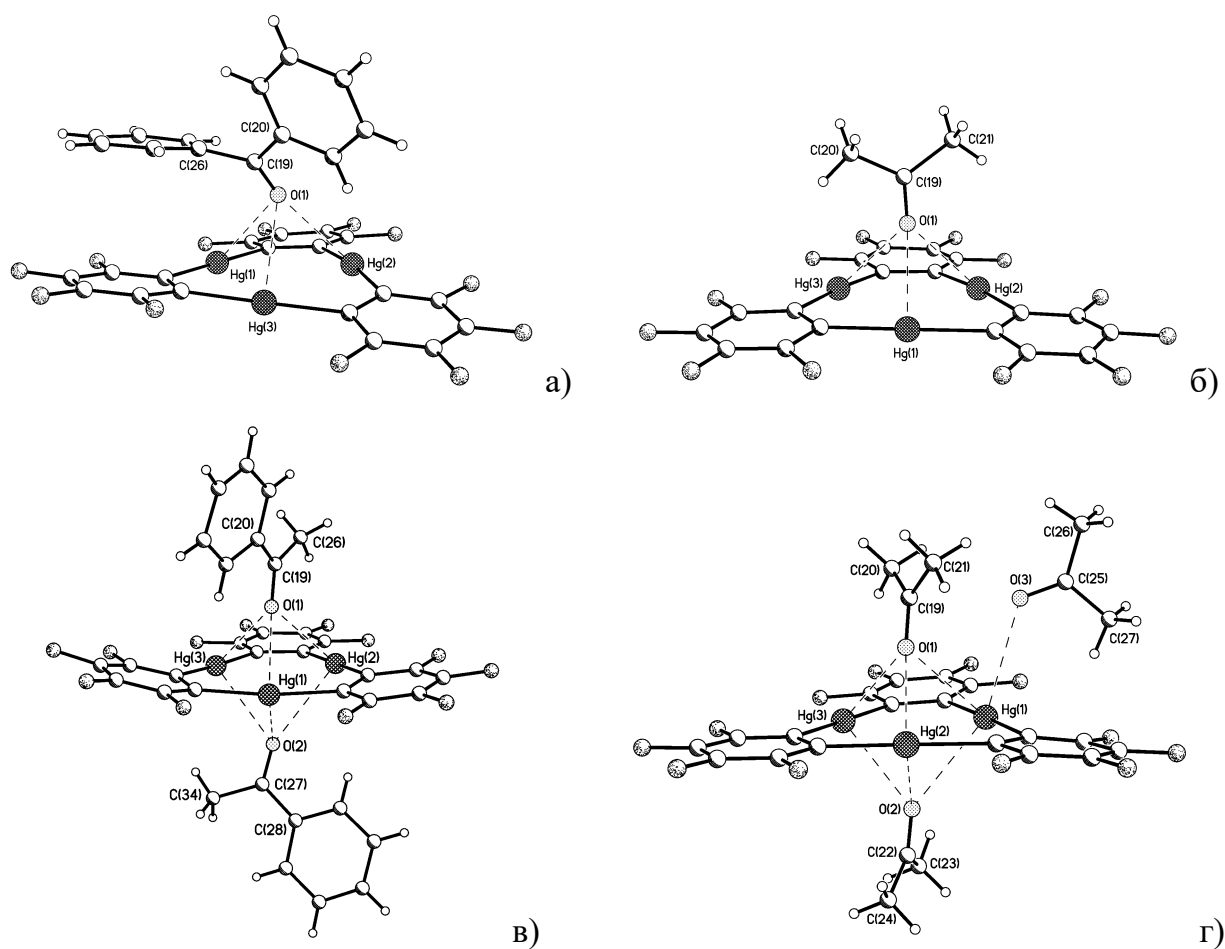


Рисунок 29. Структура в кристалле комплексов макроцикла **L1** с кетонами (литературные данные): а) пирамидальный комплекс с бензофеноном (**MUPXIE**); б) пирамидальный комплекс с ацетоном (**PABLUA**); в) бипирамидальный комплекс с ацетофеноном (**MUPXEA**); г) комплекс состава 1:3 с ацетоном (**MUPXAW**).

Таблица 15. Геометрические характеристики в пирамидальных фрагментах комплексов с кетонами (все обозначения как в Таблице 13).

Соединение	MUPWUP	MUPXIE	MUPXEA	MUPXAW	PABLUA
Состав	1:1	1:1	1:2	1:3	1:1
Гость	ацетальдегид	бензофенон	ацетофенон	ацетон	ацетон
Hg...O1(η^3)	2.912(13), 2.965(8), 2.965(8) <2.95>	2.953(5), 2.888(5), 3.047(5) <2.96>	2.910(14), 2.873(16), 2.883(14) <2.89>	2.905(6), 2.858(6), 2.814(6) <2.86>	2.810(12), 2.822(12), 2.983(12) <2.87>
d ₁ (Hg...O1)	2.11	2.13	1.98	1.97	2.00
Hg...O2(η^3)			2.841(13), 3.056(14), 2.956(15) <2.95>	2.978(6), 2.813(6), 2.899(6) <2.90>	
d ₂ (Hg...O2)			2.16	2.02	
Hg...O3(η^1)				3.088(8)	
ϕ , град.	66	51	81, 63	82, 80, 18	85

В комплексах с кетонами длины карбонильных связей C=O фактически не меняются при координации с макроциклом по сравнению с длиной карбонильной связи в кетонах (1.196 Å [71]). Отклонение вектора карбонильной C=O связи в пирамидальных фрагментах от перпендикуляра к плоскости макроцикла меняется в широких пределах от 5 до 39°. Максимальное отклонение (39°) от перпендикулярного расположения наблюдается в структуре MUPXIE (Рисунок 29а) и обусловлено возникновением дополнительного стэкинг взаимодействия между одним из фенильных заместителей координированной молекулы бензофенона и одним из тетрафторфениленовых колец макроцикла (межплоскостное расстояние 3.35 Å). Циклические фрагменты параллельны друг другу (двугранный угол между плоскостями 0.7°), кратчайшие расстояния C_H...C_F 3.39-3.53 Å, расстояние между их центроидами равно 3.69 Å. Аналогичное взаимодействие с очень близкими геометрическими характеристиками реализуется в структуре комплекса состава 1:3 с бензонитрилом (**25**, Рисунок 24г). В этом комплексе одна из трех

координированных с макроциклом молекул нитрила расположена почти параллельно плоскости макроцикла так, что фенильный заместитель образует сокращенные контакты с одним из тетрафторфениленовых колец макроцикла. В бипирамидальном комплексе с ацетофеноном (**MUPXEА**, Рисунок 29в) фенильные заместители не участвуют в дополнительном стэкинг взаимодействии с макроциклом и расположены почти перпендикулярно к его плоскости (двугранные углы между плоскостью макроцикла и плоскостями Ph колец составляют 78 и 73°). Таким образом, наличие ароматических заместителей в гостевой молекуле может приводить к реализации $\pi\cdots\pi$ взаимодействий с участием перфторфениленовых колец макроцикла. Эти взаимодействия могут играть роль в стабилизации конкретной кристаллической структуры, однако имеют второстепенное значение при формировании молекулярного комплекса по отношению к кооперативной координации льюисовоосновного атома со всеми атомами ртути макроцикла.

В кристаллических упаковках всех комплексов составов 1:2 и 1:3, содержащих бипирамидальный фрагмент, т.е. комплексов, в которых отсутствует свободная от координации с льюисовоосновным атомом плоскость макроцикла, трудно выделить какой-либо специфический тип ассоциации соседних молекулярных комплексов. Соседние макроциклические молекулы в кристалле объединяются только за счет слабых стэкинг контактов между периферийными частями своих перфторфениленовых фрагментов. Образующееся изотропное распределение молекул имеет только одну особенность, объединяющую почти все эти структуры, а именно расположение макроциклических молекул в параллельных плоскостях. Непараллельное расположение макроциклов наблюдается только в трех структурах **25**, **28** и **MUPXEА**, причем эти отклонения от параллельности не имеют принципиального характера (двугранные углы между средними плоскостями соседних макроциклов в этих структурах составляют соответственно 11.3°, 27.3° и 5.4°).

Особенности кристаллических структур пирамидальных комплексов **MUPWUP**, **MUPXIE** и **PABLUА** во многом аналогичны упаковкам нитрильных комплексов. Так комплекс **MUPWUP** с ацетальдегидом изоструктурен (с учетом различия в температуре проведения эксперимента, Таблица 16) комплексу **22** с акрилонитрилом. Соответственно совпадает и строение лестничнообразных

упаковок в этих двух структурах (Рисунок 25б). Также близкое совпадение наблюдается в структурах с ацетоном (**PABLUA**) и бутиронитрилом (**23**), включая строение центросимметричных димеров и их расположение в кристалле (Рисунок 25а). Можно отметить, что димер в структуре **PABLUA** имеет чуть менее компактное строение: расстояние между средними плоскостями макроциклов в димере 3.39 Å, расстояние между их центрами 4.06 Å, межмолекулярные контакты Hg...Hg 3.512 Å. Для сравнения аналогичные контакты Hg...Hg в структуре **23** составляют 3.372(2) Å.

Таблица 16. Сравнение кристаллографических параметров для пирамидальных комплексов с нитрилами и кетонами.

Соединение	22	MUPWUP	23	PABLUA	25	MUPXIE
Гость	C_2H_3CN	CH_3CHO	C_3H_7CN	$(CH_3)_2CO$	$3(C_6H_5CN)$	$(C_6H_5)_2CO$
Пр. гр.	$P2_1/m$	$P2_1/m$	$P-1$	$P-1$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
T, K	293	110	228	110	153	110
a, Å	7.241(3)	6.908(2)	10.137(4)	10.601(2)	19.258(13)	9.9401(7)
b, Å	15.812(7)	15.665(4)	10.294(4)	10.910(2)	13.559(9)	19.677(2)
c, Å	9.894(5)	9.727(2)	12.142(5)	11.259(2)	14.263(10)	14.306(1)
α , град.	90	90	104.23(3)	77.88(3)	90	90
β , град.	102.14(4)	100.265(7)	99.40(3)	71.68(3)	106.34(5)	91.475(1)
γ , град.	90	90	95.91(3)	68.17(3)	90	90
V, Å ³	1107.4(9)	1035.7(4)	1198.0(8)	1141.1(4)	3574(4)	2797.3(4)
Z	2	2	2	2	4	4

Для структур **MUPXIE** (пирамидальный комплекс 1:1 с бензофеноном) и **25** (комплекс с бензонитрилом состава 1:3), несмотря на их существенные различия и по составу и по параметрам элементарных ячеек (Таблица 16), также обнаруживается близкая аналогия кристаллических упаковок. В обеих упаковках важную роль играют стэкинг взаимодействия с участием фенильных заместителей гостевых молекул. Так в структуре **MUPXIE** один из фенильных заместителей молекулы бензофенона образует внутримолекулярные укороченные контакты с одним из тетрафторфениленовых колец макроцикла и одновременно участвует в дополнительной межмолекулярной координации с одним из атомов ртути

соседнего макроцикла (расстояния Hg...C 3.52-3.90 Å, расстояние от атома ртути до центра этого кольца 3.44 Å, Рисунок 30). В результате образуется бесконечный стопочный мотив подобный наблюдавшемуся в структуре **25** (Рисунок 26).

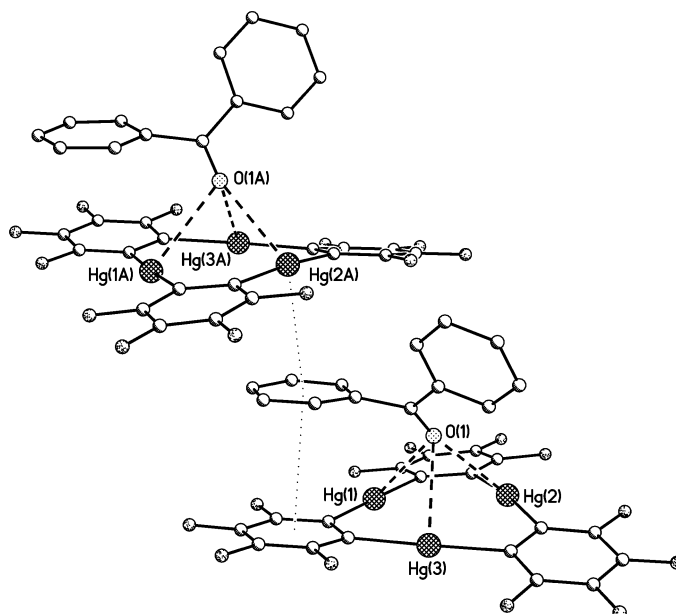


Рисунок 30. Фрагмент кристаллической упаковки в структуре **MUPXIE**, иллюстрирующий участие фенильного заместителя бензофенона в формировании стопочного мотива.

На примере описанных комплексов с нитрильными и карбонильными соединениями продемонстрирована принципиальная способность макроцикла **L1** связывать нейтральные молекулы. Состав и строение комплексов существенно зависят от природы координирующей молекулы и условий кристаллизации. В отличие от сэндвичевых и многопалубных сэндвичевых структур характерных для анионов, молекулярные комплексы макроцикла **L1** с монофункциональными основаниями Льюиса в кристаллическом состоянии представляют собой изолированные (островные) соединения двух основных структурных типов: пирамидальные (полусэндвичевые) состава 1:1 и бипирамидальные состава 1:2. Для всех соединений характерно присутствие как минимум одного общего фрагмента, в котором нуклеофильный центр гостевой молекулы симметрично связан со всеми атомами ртути макроцикла. Выгодность такой η^3 -координации обусловлена кооперативным характером взаимодействия. Кооперативное связывание C=O или C≡N группировок несколькими льюисово-кислотными центрами макроцикла, способствующее эффективной активации карбонильной и

нитрильной групп к реакциям нуклеофильного присоединения, представляет значительный интерес с точки зрения возможности применения в органическом синтезе и катализе. На примере комплексов с бензонитрилом, диметилсульфоксидом, этилацетатом и ацетоном, имеющих состав 1:3, показано, что координационные возможности полиртутьсодержащего макроцикла могут быть существенно расширены за счет дополнительной η^1 -координации с каждым из атомов ртути. Комплексы с дополнительной η^1 -координацией часто неустойчивы и легко разлагаются вплоть до комплексов состава 1:1, имеющих пирамидальное строение. Однако можно предположить, что такие комплексы могут образовываться в растворе (чаще всего в растворе самого лиганда) и при условии отсутствия стерических препятствий могут существовать комплексы с двумя основными лигандами в бипирамидальном фрагменте и несколькими (вплоть до шести) дополнительными лигандами. Примеры таких необычных структур будут рассмотрены в следующих параграфах.

Донорно-акцепторные связи между нуклеофильным центром гостевой молекулы и атомами ртути макроцикла относятся к слабым взаимодействиям, характеризующимся относительно широким диапазоном расстояний Hg-Y (Y = N, O). Причем на длину контакта могут повлиять незначительные эффекты (например, особенности межмолекулярных контактов в конкретной кристаллической упаковке), часто не способные изменить более жесткие валентные связи. Тем не менее, накопленные к настоящему времени многочисленные данные о строении молекулярных комплексов макроцикла **L1** с нитрильными и карбонильными соединениями позволяют использовать усредненные величины и обсуждать значимые отличия в родственных рядах. Основные результаты сводятся к следующему:

- 1) Пирамидальная координация нитрилов симметричная (разница в длинах связей Hg-N меньше 0.1 Å и отклонение вектора связи C≡N от перпендикуляра к плоскости макроцикла составляет 2-7°). Это согласуется с цилиндрической симметрией нитрильной группировки и наличием у атома азота единственной неподеленной пары электронов, которая равноценно участвует в координации со всеми атомами ртути макроцикла.

2) Пирамидальная координация группировок E=O (E = C, S, P) менее симметрична (разница в длинах связей Hg-O достигает 0.2 Å и отклонение вектора связи E=O от перпендикуляра к плоскости макроцикла достигает 20° и более). Это объясняется присутствием у атома кислорода двух неподеленных пар электронов, которые не могут равноценно участвовать в координации с тремя атомами ртути макроцикла.

3) Расстояния Hg...N/O в пирамидальных фрагментах слабо зависят от стехиометрии комплексов. Например, средние значения расстояний Hg...O для η^3 -координированных молекул ацетона в пирамидальном комплексе состава 1:1 и в комплексе состава 1:3 составляют 2.87 и 2.88 Å соответственно. Тем не менее, можно отметить небольшое, но статистически значимое различие расстояний Hg...O для двух η^3 -координированных карбонильных молекул в бипирамидальных комплексах (расстояния в одном пирамидальном фрагменте в среднем на 0.05 Å меньше расстояний во втором пирамидальном фрагменте). Во всех комплексах состава 1:3 одна из шести связей Hg-O в бипирамидальном фрагменте, расположенная в *транс* позиции к η^1 -координированному атому кислорода всегда заметно длиннее остальных. Эти небольшие различия в длинах связей хорошо согласуются с наибольшей устойчивостью пирамидальных комплексов состава 1:1.

4) Наблюдается зависимость расстояний Hg...O в пирамидальных фрагментах от льюисовой основности (донорной способности) нуклеофила. Средние значения расстояний увеличиваются в ряду ДМСО (2.80 Å) – амиды (2.85 Å) – кетоны (2.90 Å) в соответствии с уменьшением донорного числа этих молекул (по отношению к SbCl₅ в 1,2-дихлорэтаноле, число Гутмана [119]) ДМСО (29.8 ккал/моль) – амиды (26.6-27.8 ккал/моль) – кетоны (17.0-17.1 ккал/моль).

5) В случае наиболее донорных молекул η^3 -координация с макроциклом приводит к незначительному перераспределению длин связей в гостевой молекуле, в частности наблюдается удлинение связей E=O (E = C, S, P) для амидов, ДМСО и ГМФА. При этом строение макроцикла не меняется: все углы при атомах ртути C-Hg-C близки к 180°, длины связей Hg-C равны сумме ковалентных радиусов атомов углерода и ртути, а небольшие отклонения периферийных частей макроциклов от общего планарного строения не имеют систематического характера и обусловлены упаковочными эффектами.

б) Пирамидальные комплексы, в которых одна плоскость макроцикла свободна от координации с гостевой молекулой, способны образовывать устойчивые супрамолекулярные синтоны в кристалле: центросимметричные стэкинг димеры, в которых комплексы попарно сближены свободными сторонами макроциклов и объединены друг с другом за счет межмолекулярных контактов Hg...Hg и Hg...л; либо трансляционные лестничные упаковки, в которых молекулярные комплексы образуют бесконечные ступенчатые цепи за счет межмолекулярных контактов Hg...F и Hg...л.

Наличие в гостевой молекуле, кроме основного координирующего центра (донорного гетероатома), дополнительного центра координации с атомами ртути макроцикла (например, ароматической π -системы фенильного заместителя) приводит к существенным изменениям супрамолекулярной организации комплексов. В этом случае на кристаллическую упаковку оказывает влияние возможность дополнительной координации с макроциклом, например, за счет стэкинг взаимодействий арен-фторарен. Дополнительная координация с макроциклом оказывает влияние на устойчивость комплексов и их кристаллических упаковок, как, например, в случае комплекса с тремя молекулами бензонитрила, который оказывается намного стабильней бипирамидального комплекса с ацетонитрилом.

Как уже сказано, донорно-акцепторные связи между нуклеофильным центром гостевой молекулы и атомами ртути макроцикла относятся к слабым взаимодействиям и чаще всего не приводят к заметным изменениям в строении молекул, участвующих в комплексообразовании. В частности, при координации с макроциклом длины связей $C\equiv N$ (в нитрилах) или $C=O$ (в альдегидах и кетонах) не отличаются от своих стандартных значений. Небольшое удлинение связей $E=O$ ($E = C, S, P$) наблюдается при координации амидов (комплексы **26** и **27**), ДМСО (**30**) и ГМФА (**28**), которые обладают наибольшей донорной способностью [119]. Тем не менее, для всех комплексов макроцикла **L1** с кислородсодержащими основаниями Льюиса по данным ИК-спектроскопии наблюдается заметный сдвиг полосы валентных колебаний $\nu(E=O)$ в сторону меньших частот относительно некоординированного основания Льюиса (Таблица 17). Таким образом,

координация с макроциклом сопровождается ослаблением связи E=O, что представляет интерес для органического синтеза и катализа.

Из-за относительной слабости молекулярных комплексов макроцикла **L1** с нейтральными основаниями Льюиса, данные об их свойствах в растворе почти отсутствуют. Доступна лишь информация о спектрах ЯМР ^{199}Hg [110,118]. В частности, в спектрах ЯМР ^{199}Hg комплексов **26-28** и **30** в ТГФ наблюдается сдвиг Hg-резонанса в слабое поле относительно сигнала исходного макроцикла, причем величина низкополевого сдвига возрастает с увеличением льюисовой основности (донорной способности) нуклеофила. Однако спектры ЯМР ^{199}Hg нитрильных комплексов **22-25** и комплекса с этилацетатом **29** не отличаются от спектра самого макроцикла в ТГФ, что обусловлено диссоциацией комплексов и вытеснением координированного лиганда более основными молекулами ТГФ. Добавление избытка лиганда приводит к небольшому (9-10 м.д.) низкополевному сдвигу Hg-резонанса, т.е. комплексы могут существовать в растворе только в присутствии избытка лиганда. Данные о спектральных характеристиках комплексов с альдегидами и кетонами в растворе отсутствуют [120, 121, 122, 123].

Таблица 17. Данные ИК-спектроскопии для комплексов макроцикла **L1** с нейтральными кислородсодержащими основаниями Льюиса.

Соединение	$\nu(\text{E}=\text{O}), \text{cm}^{-1}$		$\Delta\nu(\text{E}=\text{O}), \text{cm}^{-1}$	Ссылка
	в комплексе	в лиганде		
L1 •(η^3 -MeCHO) (MUPWUP) ¹⁾	1706	1726	20	[120]
L1 •(η^3 -Me ₂ CO) (PABLUA) ¹⁾	1683	1716	33	[121]
L1 •(η^3 -MeCOPh) ₂ (MUPXEА) ¹⁾	1680	1686	6	[120]
L1 •(η^3 -Ph ₂ CO) (MUPXIE) ¹⁾	1647	1650	3	[120]
L1 •(η^3 -MeCOOEt) ₂ (η^1 -MeCOOEt) (29) ^{2,3)}	1678	1742	64	[118]
L1 •(η^3 -HCONMe ₂) ₂ (26) ³⁾	1646	1675	29	[118]
L1 •(η^3 -MeCONMe ₂) ₂ (27) ³⁾	1605	1648	43	[110]
L1 •(η^3 -(Me ₂ N) ₃ PO) ₂ (28) ³⁾	1138	1209	71	[118]
L1 •(η^3 -Me ₂ SO) ₂ (η^1 -Me ₂ SO) (30) ³⁾	1001	1050	49	[118]

¹⁾ спектр снят в таблетках КВг; ²⁾ спектр снят для комплекса состава 1:1; ³⁾ спектр снят в вазелиновом масле.

1.2.4. Комплексы с нитросоединениями

В работах наших коллег показано, что макроцикл **L1** проявляет высокую каталитическую активность в межфазном нитровании ряда ароматических соединений (метил- и диметилнафталины, аценафтен, антрацен, пирен) разбавленной азотной кислотой в присутствии нитрита натрия как инициатора и хлорида натрия как промотора [124]. Исследование кинетики межфазного нитрования аценафтена, катализируемого макроциклом **L1**, показало, что наибольшие скорости процесса наблюдаются при использовании бензол-нитробензольной смеси в качестве органической фазы (добавка макроцикла увеличивает начальную скорость нитрования аценафтена более чем на три порядка). Если бензол-нитробензольную смесь заменить на бензол, в котором ртутный макроцикл плохо растворяется, то процесс сильно замедляется, и на кинетической кривой появляется индукционный период. Эти данные объясняются увеличением растворимости макроцикла **L1** в органической фазе за счет его координации с атомами кислорода нитрогруппы, что подтолкнуло к исследованию комплексообразования макроцикла **L1** с нитросоединениями. Кроме того интерес к строению этих комплексов обусловлен существенным отличием координационных возможностей нитрогруппы от монодентатных нитрильной или карбонильной групп. В настоящем разделе описано кристаллическое строение комплексов макроцикла **L1** с нитрометаном, нитробензолом, 5-нитроаценафтенем и 1-нитропиреном [125].

Комплексы состава 1:1 с нитрометаном (**31**) и нитробензолом (**32**) легко образуются при перекристаллизации макроцикла **L1** из соответствующего нитросоединения как растворителя, и представляют собой бесцветные кристаллические вещества, стабильные на воздухе. Строение комплексов **31** и **32** в кристалле аналогично строению пирамидальных комплексов с нитрилами и с карбонильными соединениями с одним важным отличием – в комплексах **31** и **32** в координации с макроциклом принимают участие сразу два атома кислорода нитрогруппы (Рисунок 31, Таблица 18), т.е. молекула нитросоединения ведет себя как бидентатное основание Льюиса, а атомы кислорода нитрогруппы образуют два типа связей с макроциклом.

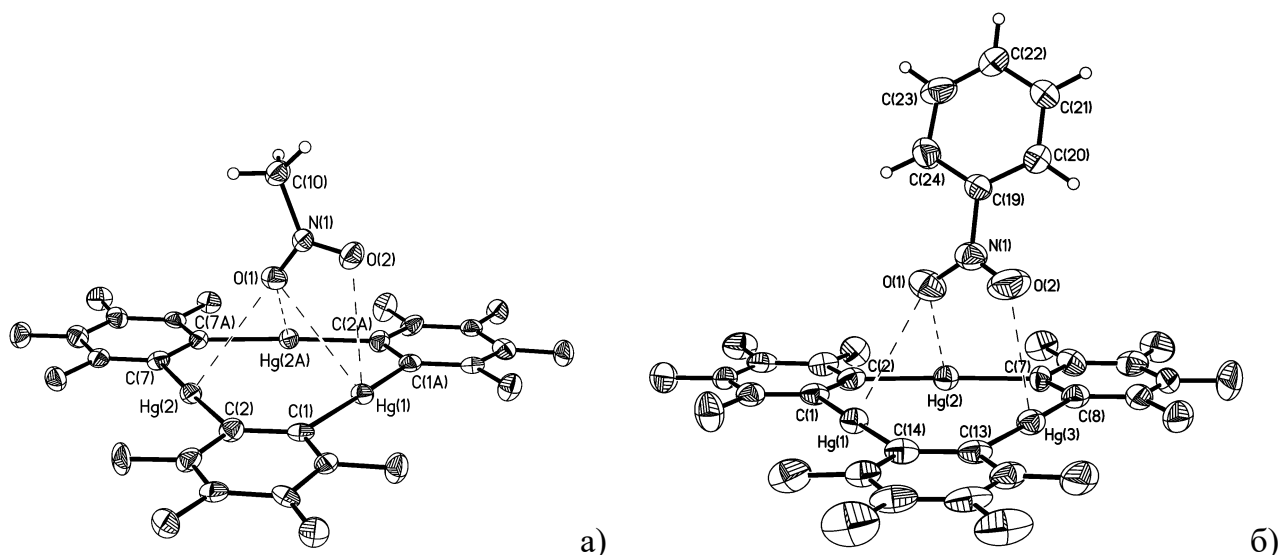


Рисунок 31. Строение пирамидальных комплексов состава 1:1 макроцикла **L1** с а) нитрометаном (комплекс **31**) и б) нитробензолом (комплекс **32**).

Таблица 18. Геометрические характеристики комплексов с нитрометаном **31** и нитробензолом **32**.

Соединение	31 (нитрометан)	32 (нитробензол)
Hg-C	2.061(8)-2.081(8) <2.07>	2.062(6)-2.080(7) <2.07>
C-Hg-C	172.7(4)-176.7(3) <175.3>	175.3(3)-176.9(3) <176.1>
Hg-O(1)	3.010(7)-3.078(8) <3.03>	2.953(5), 3.254(5)
Hg-O(2)	3.037(9)	2.858(6)
d(Hg ₃ ...O1,2)	2.23, 3.08	2.49, 2.82
N-O1,2	1.243(12), 1.211(12)	1.235(7), 1.211(9)
φ	90.0	69.3

φ – двугранный угол между плоскостью нитрогруппы и средней плоскостью макроцикла.

В комплексе **31** один из атомов кислорода нитрогруппы O(1) кооперативно η³-координирован со всеми тремя атомами ртути макроцикла и находится от них примерно на одинаковых расстояниях (Hg(1)-O(1) 3.078(8) Å, Hg(2)-O(1) 3.010(7) Å, ср. 3.03 Å). Второй атом кислорода нитрогруппы O(2) η¹-координирован только с одним атомом ртути примерно на таком же расстоянии (Hg(1)-O(2) 3.037(9) Å). Все расстояния Hg-O в этом комплексе заметно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов ртути и кислорода (1.75 + 1.55 = 3.3 Å). С другой стороны эти расстояния заметно больше расстояний Hg-O в пирамидальных фрагментах комплексов с

карбонильными соединениями (ср. 2.90 Å), что свидетельствует о менее прочной координации нитрогруппы с макроциклом и согласуется с существенно меньшей донорной способностью нитрометана (донорное число по Гутману 2.7 ккал/моль, для сравнения донорное число ацетона 17.0 ккал/моль [119]). Неэквивалентность расположения двух атомов кислорода нитрогруппы относительно макроцикла проявляется в существенном отличии расстояний от атомов O(1) и O(2) до плоскости макроцикла (2.23 и 3.08 Å соответственно). Комплекс **31** в кристалле находится в частном положении на плоскости симметрии, проходящей через атом Hg(1), середину связи C(7)-C(7A) и все неводородные атомы молекулы нитрометана. В результате плоскости нитрогруппы и макроцикла в этом комплексе строго перпендикулярны.

Координированная молекула нитробензола в комплексе **32** также является бидентатным льюисовым основанием и образует два типа связей Hg-O с макроциклом (Рисунок 316). Однако, несмотря на общее подобие, в координации нитрогруппы в комплексах **31** и **32** имеется важное отличие: атом кислорода O(1) координирован только с двумя атомами ртути макроцикла, причем расстояния Hg(1)-O(1) 3.254(5) Å и Hg(2)-O(1) 2.953(5) Å заметно различаются. Третье расстояние Hg(3)...O(1) 3.636(5) Å приближается к верхнему пределу для суммы ван-дер-ваальсовых радиусов ртути и кислорода (2.1 + 1.55 = 3.65 Å) и не может свидетельствовать о наличии специфического взаимодействия между этими атомами. Второй атом кислорода O(2) нитрогруппы, как и в комплексе **31**, координирован только с одним атомом ртути макроцикла с заметно укороченным контактом Hg(3)-O(2) 2.858(6) Å. Остальные внутримолекулярные расстояния Hg...O превышают 4.2 Å и не отвечают связывающим взаимодействиям. Расстояния от атомов кислорода нитрогруппы до плоскости макроцикла в комплексе **32** заметно симметричнее, чем в комплексе **31**, и составляют 2.49 и 2.82 Å соответственно для O(1) и O(2). Плоскость нитрогруппы образует с плоскостью макроцикла угол 69.3°, а плоскость ароматического кольца образует с плоскостью макроцикла угол 65.3°. Молекула нитробензола имеет существенно неплоское строение: двугранный угол между плоскостью нитрогруппы и плоскостью фенильного кольца составляет 21.1°. Следует отметить, что в кристаллической

структуре самого нитробензола эта молекула имеет почти плоское строение (соответствующий межплоскостной угол составляет 1.8° [126]).

Координация нитрогруппы с атомами ртути макроцикла в соединениях **31** и **32** приводит к небольшой по абсолютной величине, но повторяющейся в обоих соединениях, дифференциации длин связей N-O. Связь N-O(1) с атомом кислорода, участвующим в поликоординации с макроциклом (с тремя атомами ртути в **31** и двумя атомами ртути в **32**), удлиняется в среднем до 1.24 \AA , а связь N-O(2) с атомом кислорода, участвующим в координации только с одним атомом ртути, незначительно укорачивается в среднем до 1.21 \AA . Для сравнения длины связей N-O в структурах свободных нитрометана [127] и нитробензола [126] выровнены и составляют в среднем 1.22 \AA . Как видно, изменения в длинах связей N-O в соединениях **31** и **32** очень небольшие, а с учетом относительно высокой величины погрешности их определения (Таблица 18) довольно сложно делать определенные выводы о влиянии координации с макроциклом на строение нитросоединений. Также и строение макроциклов в комплексах **31** и **32** остается без изменений. Можно лишь отметить небольшое отклонение от линейного строения фрагмента C(1)-Hg(1)-C(1A) (валентный угол равен $172.7(4)^\circ$) в структуре **31**, что может быть связано с одновременной координацией атома Hg(1) сразу с двумя атомами кислорода нитрогруппы.

Несмотря на заметные отличия бидентатной координации нитрогруппы в комплексах **31** и **32** от монодентатной координации нитрильных или карбонильных групп с макроциклом **L1**, строение всех комплексов состава 1:1 имеет много общего, и особенно явно аналогия проявляется в их супрамолекулярной ассоциации в кристалле. Так кристаллическая структура комплекса **31** с нитрометаном продолжает ряд изоструктурных (см. Таблицу 16, Рисунок 25) пирамидальных комплексов **22** (с акрилонитрилом) и MUPWUP (с ацетальдегидом), для которых характерна лестничная упаковка. Соседние комплексы **31** в лестничнообразной цепи (Рисунок 32а) объединены за счет слабых межмолекулярных контактов Hg...F ($3.20 - 3.26 \text{ \AA}$) и Hg...C ($3.54 - 3.63 \text{ \AA}$). Плоскости соседних макроциклов в цепи параллельны с межплоскостным расстоянием 3.27 \AA (параллельный сдвиг макроциклов составляет 5.92 \AA). В кристаллической структуре **32** пирамидальные комплексы образуют характерные

димерные ассоциаты (Рисунок 32б). Однако, в отличие от centrosymметричных димеров в кристаллических структурах с бутиронитрилом (**23**) и ацетоном (PABLUA), в структуре **32** комплексы в димере связаны поворотной осью второго порядка и макроциклы находятся в заслоненной ориентации. Несмотря на это, в димере комплекса **32** реализуется такой же набор сокращенных контактов, как и в centrosymметричных димерах **23** и PABLUA: расстояние между средними плоскостями макроциклов в димере 3.37 Å, параллельный сдвиг макроциклов относительно друг друга 3.00 Å, межмолекулярные контакты Hg...Hg 3.4675(7) Å и Hg...C 3.536(6)-3.779(6) Å.

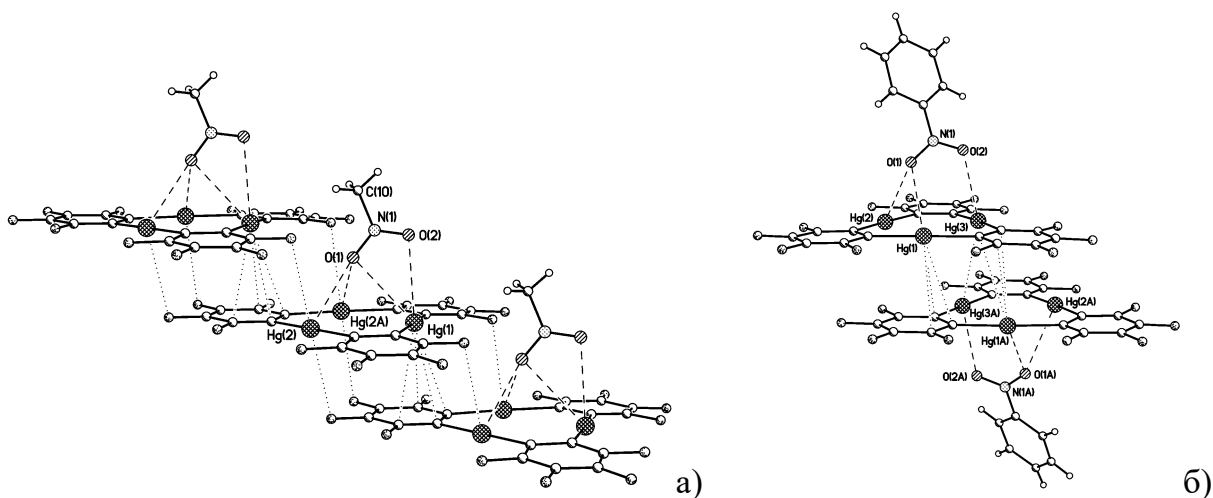


Рисунок 32. Ассоциация пирамидальных комплексов макроцикла **L1** с нитросоединениями в кристаллах: а) лестничная упаковка в структуре **31** и б) димерный ассоциат в структуре **32** (пунктиром показаны кратчайшие межмолекулярные контакты).

Комплекс состава 1:1 с 5-нитроаценафтоном (**33**) и комплекс состава 1:3 с 1-нитропиреном (**34**) получаются при кристаллизации макроцикла **L1** с соответствующим нитросоединением из CH_2Cl_2 или из смеси ТГФ/MeOH. Причем состав образующихся кристаллических соединений не зависит от исходного соотношения реагентов [125]. Кристаллические структуры этих соединений принципиально отличаются от комплексов макроцикла **L1** с нитрометаном и нитробензолом.

В кристалле комплекс **33** имеет тот же состав, что и пирамидальные комплексы **31** и **32**, но в отличие от них представляет собой многопалубную сэндвичевую структуру (Рисунок 33). Ароматические кольца нитроаценафтена ориентированы параллельно макроциклам (двугранный угол между этими плоскостями составляет

2.4°) и их плоскость расположена примерно на одинаковых расстояниях от соседних макроциклов в стопке. Соседние макроциклы в стопке трансляционно связаны и находятся в заслоненной конформации с параллельным сдвигом на 5.44 Å, расстояние между плоскостями соседних макроциклов составляет 6.39 Å. Плоскость ароматических колец нитроаценафтена фактически параллельна плоскостям соседних макроциклов (двугранные углы между ними одинаковы и составляют 2.4°), расстояния от центроида ароматических колец нитроаценафтена до плоскостей соседних макроциклов составляет 3.08 и 3.31 Å. Плоскость нитрогруппы образует с плоскостью ароматических колец нитроаценафтена двугранный угол 33.7° и с плоскостью ртутного макроцикла угол 34.2°. Оба атома кислорода участвуют в координации каждый с ближайшим макроциклом. Атом O(1) находится примерно над центром макроцикла и связан со всеми тремя атомами ртути, однако большой разброс и значения длин этих контактов указывают на относительную слабость координации (расстояния Hg(1)-O(1) 3.069(5), Hg(2)-O(1) 3.174(5), Hg(3)-O(1) 3.345(5) Å, ср. 3.20 Å). Атом O(2) координирован с единственным ртутным атомом соседней молекулы макроцикла (O(2)-Hg(3A)_{1+x,y,z} 3.075(5) Å). Молекула 5-нитроаценафтена расположена между соседними макроциклами таким образом, что, помимо координационных связей Hg-O с атомами кислорода нитрогруппы, каждый макроцикл образует несколько укороченных контактов Hg...C и C...C с ароматической частью гостевой молекулы (см. Таблицу 19). Подобные стэкинг взаимодействия характерны для стопочных упаковок макроцикла **L1** с ароматическими молекулами (более подробно этот тип комплексов рассмотрен в разделе 1.2.6.). Учитывая многочисленность укороченных контактов, отвечающих стэкинг взаимодействию между перфторфениленовыми фрагментами макроциклов и ароматическими кольцами 5-нитроаценафтена, и относительную слабость координационных взаимодействий Hg-O, сложно оценить какой тип взаимодействия в большей степени соответствует образованию комплекса **33**.

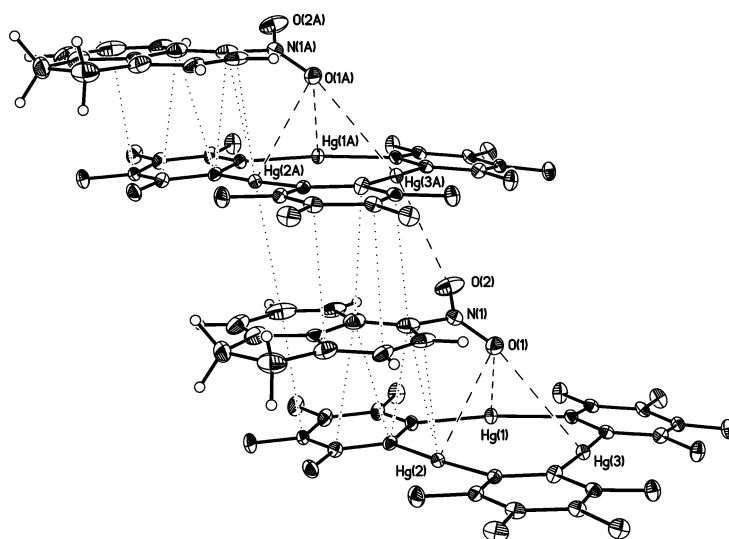


Рисунок 33. Фрагмент кристаллической структуры комплекса **33**, иллюстрирующий образование стопочной упаковки чередующихся молекул макроцикла **L1** и молекул 5-нитроаценафтена (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%). Для простоты на рисунке пунктиром обозначены только самые короткие межмолекулярные контакты $C_F \dots C_H$ 3.280(9)-3.438(10) Å и $Hg \dots C_H$ 3.193(7)-3.319(8) Å.

Таблица 19. Геометрические характеристики комплексов с 5-нитроаценафтенном (**33**) и с 1-нитропиреном (**34**).

Соединение	33 (5-нитроаценафтен)	34 (1-нитропирен)
Hg-C	2.066(6)-2.083(6) <2.07>	2.049(6)-2.072(7) <2.06>
C-Hg-C	172.9(2)-177.6(2) <175.4>	175.3(3)-176.1(3) <175.7>
Hg-O(η^3)	3.069(5)-3.345(5) <3.20>	-----
Hg-O(η^1)	3.075(5)	2.862(6), 2.897(7), 3.568(11)
Hg...C _H	3.193(7)-3.319(8)	3.264(8)-3.507(9)
C _F ...C _H	3.280(9)-3.539(10)	3.301(10)-3.520(11)
C _H ...C _H	-----	3.344(11)-3.599(11)
d(Hg ₃ ...O(η^3))	2.43	-----
d(Hg ₃ ...O(η^1))	2.76	2.37, 2.27, 2.72
N-O	1.220(7), 1.193(7)	1.208(10)-1.301(13)
φ	34.2	16.8, 21.8, 30.5

φ – двугранный угол между плоскостью нитрогруппы и средней плоскостью макроцикла.

В кристаллической структуре **34**, содержащей в симметрически независимой части элементарной ячейки три молекулы 1-нитропирена и одну молекулу макроцикла **L1**, все полиароматические фрагменты и молекулы макроцикла находятся в параллельных плоскостях (двугранные углы между плоскостями находятся в интервале 2-4°), образуя слоистую упаковку. Следует отметить, что в кристаллической структуре **33** макроциклы из соседних стопок непараллельны и находятся под углом 34.9°. Две молекулы нитропирена в структуре **34** связаны с макроциклом за счет монодентатной координации одного из атомов кислорода нитрогруппы с одним из атомов ртути. Расстояния Hg(2)-O(1) 2.862(6) Å и Hg(3)-O(3) 2.897(7) Å, отвечающие этой координации, заметно короче координационных связей Hg-O в комплексах **31-33** с нитросоединениями. Атом кислорода O(6) третьей молекулы нитропирена образует более длинный контакт Hg(3)-O(6) 3.568(11) Å, который незначительно сокращен по сравнению с ван-дер-ваальсовым контактом для атомов ртути и кислорода (2.1 + 1.55 = 3.65 Å). Существенную роль в формировании кристаллической структуры **34** играют стэкинг взаимодействия как между π системами полиароматических молекул, так и с участием ртутных макроциклов. Если рассматривать эти взаимодействия как основные, в структуре можно выделить стопочные мотивы вдоль оси *b* кристалла. В этих стопках между двумя трансляционно связанными молекулами макроцикла расположены три молекулы нитропирена. Все молекулы в стопке объединены большим числом межмолекулярных укороченных контактов Hg...C_H, C_F...C_H и C_H...C_H. Атомы кислорода O(1) и O(3) участвуют в монодентатной координации с атомами ртути двух макроциклов из соседних стопок, объединяя их в трехмерную кристаллическую структуру. Эти два варианта описания кристаллической структуры **34**, в зависимости от выбора основных структурообразующих взаимодействий (координационные связи Hg-O или Hg- π и π - π стэкинг взаимодействия) представлены на Рисунке 34. Учитывая многочисленность стэкинг взаимодействий, и то, что именно они объединяют все независимые молекулы нитропирена и молекулу макроцикла в общую стопочную структуру, позволяет сделать вывод о второстепенной роли координационных связей Hg-O в формировании кристалла **34**.

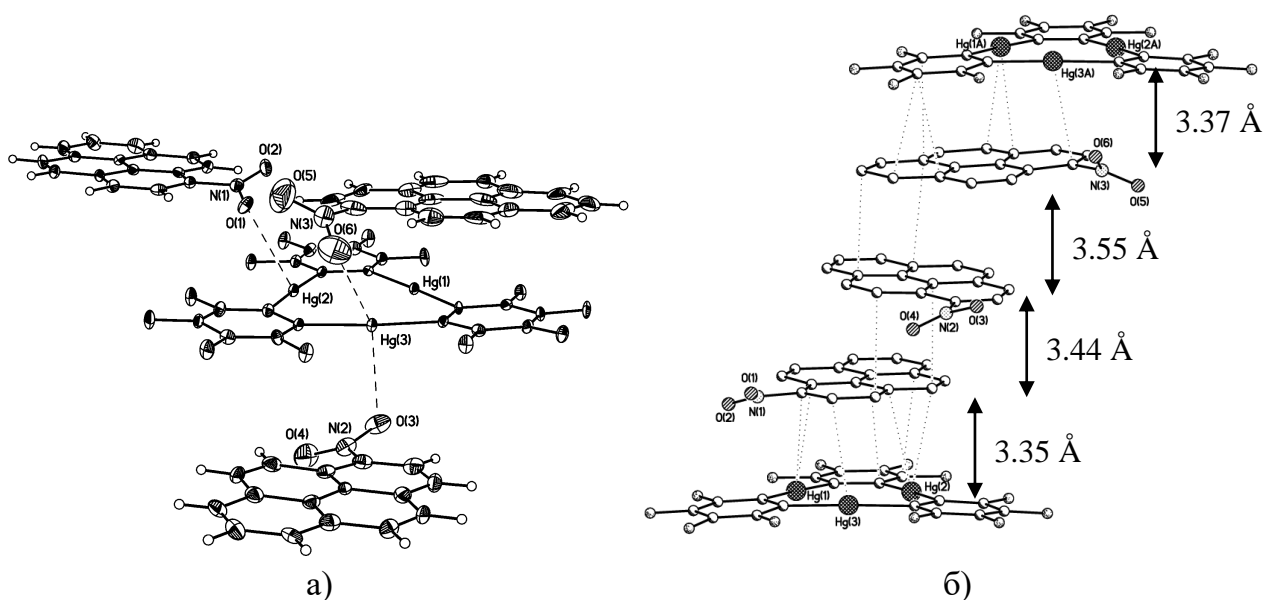


Рисунок 34. Два способа описания кристаллической структуры **34**: а) координация трех молекул 1-нитропирена с молекулой макроцикла **L1** за счет монодентатной координации нитрогрупп с атомами ртути (тепловые эллипсоиды с вероятностью 30%); б) фрагмент стопочной упаковки, образованной за счет Hg- π и π - π стэкинг взаимодействий (атомы водорода не показаны). Для простоты на рисунке обозначены только самые короткие межмолекулярные контакты C...C 3.301(10)-3.439(10) Å. Двойные стрелки показывают межплоскостные расстояния между соседними молекулами в стопке.

Таким образом, строение комплексов макроцикла **L1** с нитросоединениями **31-34** в совокупности с данными о строении комплексов с нитрильными и карбонильными соединениями, подтверждает общую тенденцию к формированию изолированных молекулярных комплексов, содержащих в качестве основного структурного мотива пирамидальный фрагмент с кооперативной η^3 -координацией нуклеофильного центра со всеми атомами ртути макроцикла. Присутствие в молекуле гостя дополнительного центра координации с макроциклом, а именно ароматической π -системы фенильного заместителя, как в комплексах с ацетофеноном (**MUPXEА**) и нитробензолом (**32**), не влияет на способность основного координирующего центра (донорного гетероатома) к кооперативной η^3 -координации со всеми атомами ртути макроцикла. Увеличение числа фенильных фрагментов в расчете на один макроцикл, как в комплексах с тремя молекулами бензонитрила (**25**) или бензофеноном (**MUPXIE**), может привести к существенным изменениям в супрамолекулярной организации комплексов за счет стэкинг взаимодействий арен-фторарен, но не способно изменить основную η^3 -координацию нуклеофильного центра с макроциклом. Однако, увеличение размера

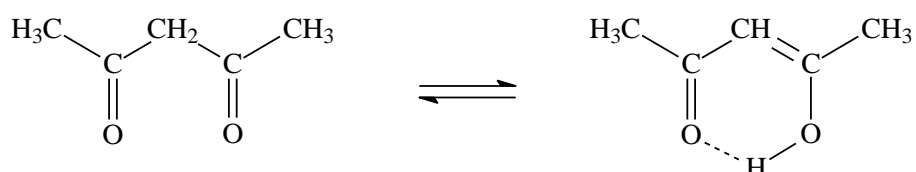
ароматической системы, как в комплексах с 5-нитроценафтенем (33) и особенно с 1-нитропиреном (34), способно полностью изменить строение комплексов, уменьшая вклад координационных взаимодействий нуклеофильных гетероатомов с атомами ртути. Доминирующий тип межмолекулярных взаимодействий в этом случае включает Hg- π и π - π стэкинг взаимодействия между макроциклом и π системой полиароматической части гостевой молекулы. Это приводит к принципиально иному способу построения кристаллических упаковок не из изолированных молекулярных комплексов, а с образованием стопочных структур (многопалубные сэндвичи).

1.2.5. Комплексы с нейтральными бифункциональными основаниями Льюиса

Как показано в предыдущем разделе, наличие в гостевой молекуле альтернативных центров координации с макроциклом приводит к большому разнообразию типов образующихся комплексов. В связи с этим представляло интерес изучить строение продуктов взаимодействия макроцикла **L1** с нейтральными бифункциональными основаниями Льюиса: соединения с активной метиленовой группой, кетенолы, а также диенофилы, содержащие в своем составе две карбонильные группы. Помимо структурного интереса, выбор этих групп органических лигандов определялся также особенностями их химических свойств. Соединения, содержащие активную метиленовую группу, можно представить общей формулой $R_2-CH_2-R_1$, где R_1 и $R_2 = COMe, COOEt, CN, COPh, COCF_3$ и т.д. Метиленовая группа в данных соединениях располагается между двумя акцепторными группами, за счет чего кислотность протонов в метиленовой группе увеличивается в сравнении с алканами. В некоторых соединениях она настолько сильна, что метиленовая группа может терять один из протонов, приводя к другой таутомерной форме соединения, например в случае β -дикетенов. Комплексообразование акцепторных групп R_1 и R_2 с ртутным макроциклом **L1** позволит еще больше усилить их акцепторные свойства и, как следствие, вызовет увеличение кислотности протонов метиленовой группы, что представляет интерес для использования в органическом синтезе и катализе. Еще одно особое свойство этого ряда соединений заключается в существовании равновесия их кетонной и енольной форм. Кето-енольные равновесия играют важную роль в органической химии, определяя химическое поведение таутомерных систем. Поэтому поиски подходов, которые бы позволили сдвигать такие равновесия в сторону той или другой таутомерной формы, представляют большой интерес. Одним из путей решения этой важной задачи является использование специфических супрамолекулярных взаимодействий типа гость-хозяин для селективного связывания кетонной или енольной формы. Поскольку эти формы должны отличаться друг от друга по льюисовой основности атомов кислорода, можно было предположить, что эти отличия скажутся на относительной стабильности комплексов разных таутомеров с ртутным макроциклом, а, следовательно, и на селективности их связывания. Учитывая

сказанное, представляло интерес изучить комплексообразование и строение образующихся комплексов при взаимодействии макроцикла **L1** с такими соединениями, как ацетилацетон (АА), ацетоуксусный эфир (АЭ), малоновый эфир (МЭ) и малондинитрил (МН) [128, 129]. Полученные результаты обсуждаются ниже.

Как известно жидкий ацетилацетон (АА) состоит из 80% енольной формы и 20% кетонной формы [130].



В растворах соотношение енол/кетон может меняться в зависимости от растворителя, концентрации и температуры. В газовой фазе содержание енола достигает 97.6%, а в кристалле при 110К молекулы АА находятся только в енольной форме [131]. Следует добавить, что были получены и структурно охарактеризованы стабильные соединения включения, содержащие енольную форму АА и органические молекулы с гидроксильными группами [132]. Известно также, что АА может давать стабильные комплексы с ионами металлов, образуя так называемые еноляты АА.

Иная картина наблюдалась нами в реакции макроцикла **L1** с ацетилацетоновой таутомерной системой [128]. Оказалось, что в этом случае происходит селективное связывание макроциклом менее устойчивой кето-формы АА с образованием комплекса **35** (Рисунок 35). Реакция АА с двукратным избытком **L1** в CH_2Cl_2 приводит к комплексу **35** с выходом 99%. Реакция **L1** с АА в отсутствие растворителя также приводит к образованию **35** с выходом 95%. Это означает, что макроцикл количественно смещает кето-енольное равновесие в сторону кетонной формы АА, которая стабилизируется за счет координации с ртутными центрами макроцикла. По-видимому, движущей силой этого процесса является значительно большая льюисовая основность карбонильного атома кислорода в кето-форме АА, чем в его енольной форме, карбонильный атом кислорода которой вовлечен в

образование прочной внутримолекулярной водородной связи с енольной гидроксильной группой.

Состав и строение комплекса **35** принципиально отличается от всех описанных выше комплексов макроцикла **L1** с монофункциональными нейтральными основаниями Льюиса. В кристаллическом состоянии комплекс **35** имеет сэндвичевое строение состава 2:1, т.е. на одну молекулу АА приходится два макроцикла (Рисунок 35). Такое строение становится возможным благодаря наличию в кетонной форме АА двух эквивалентных карбонильных групп, каждая из которых способна симметрично координировать через атом кислорода ртутный макроцикл с образованием пирамидального фрагмента (аналогично описанному для пирамидальных и бипирамидальных комплексов макроцикла **L1** с карбонильными соединениями).

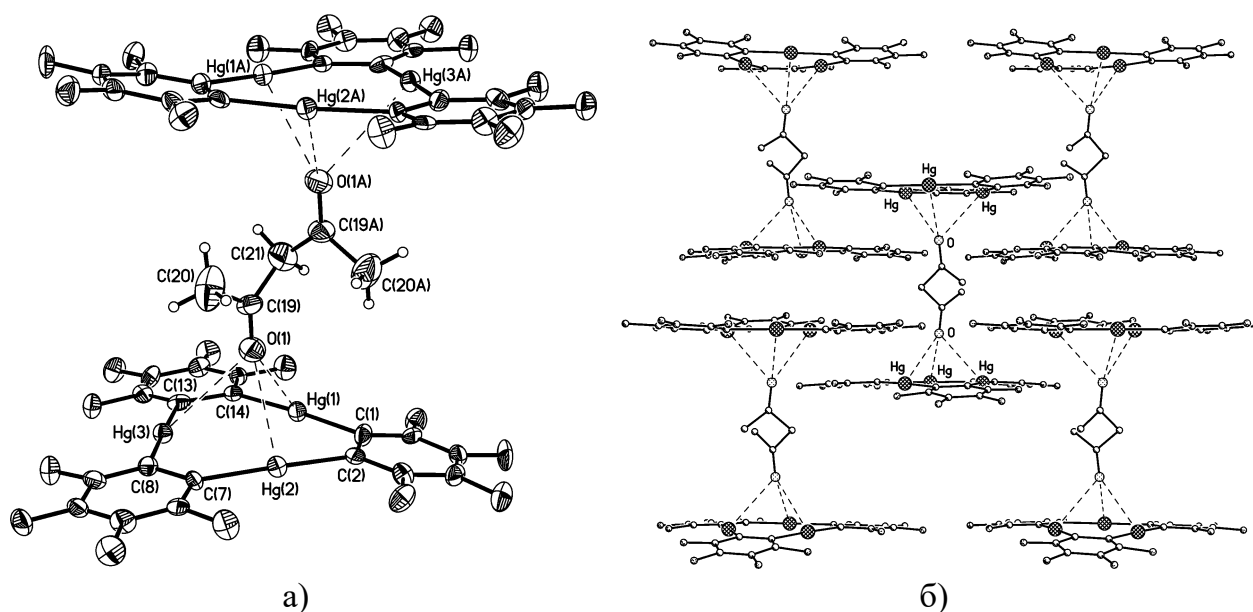


Рисунок 35. а) Строение сэндвичевого комплекса **35** с ацетилацетоном (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%); б) фрагмент кристаллической упаковки, иллюстрирующий расположение соседних комплексов.

В кристалле комплекс **35** находится в частном положении на оси второго порядка, проходящей через атом С(21). Молекула кетонной формы АА расположена между двумя взаимно параллельными плоскостями двух макроциклов (двугранный угол между их плоскостями 0.2°) и связана с ними через атомы кислорода карбонильных групп со всеми атомами ртути ближайшей молекулы **L1**. Расстояния Hg-О составляют 2.989(10), 3.020(10) и 3.198(9) $\langle 3.07 \rangle$ Å, что

существенно короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов ртути и кислорода, но длиннее чем в пирамидальных фрагментах комплексов с ацетоном (2.810(12)-2.983(12) <2.87> Å в 1:1 комплексе **PABLUA** и 2.814(6)-2.978(6) <2.88> Å в комплексе 1:3 **MURXAW**). Векторы связей C(19)-O(1) и C(19A)-O(1A) практически перпендикулярны плоскостям макроциклов (отклонение от нормали составляет 7°). Длины связей C(19)-O(1) 1.197(15) Å и C(19)-C(21) 1.55(2) Å в комплексе **35** типичные для двойной связи C=O и одинарных связей C-C. Значение угла C(19)-C(21)-C(19A) составляет 107(2)°, указывая на то, что атом C(21) находится в sp³ гибридном состоянии. Молекула AA в комплексе имеет неплоское строение, двугранный угол между плоскостями карбонильных групп (O(1)C(19)C(20)C(21) и O(1A)C(19A)C(20A)C(21)) составляет 83(1)°. Ориентация карбонильных групп соответствует трансoidalной конформации, торсионный угол O(1)-C(19)-C(19A)-O(1A) равен 163(2)°. Все эти данные однозначно свидетельствуют, что молекула AA в комплексе действительно присутствует в кетонной форме.

Структурные данные подтверждаются ИК-спектром комплекса в твердом состоянии (вазелиновое масло), в котором отсутствуют полосы валентных колебаний карбонильной группы в енольной форме AA. В ИК-спектре комплекса присутствует сильная полоса валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$ при 1679 см⁻¹, смещенная в сторону меньших частот относительно $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ 1727 см⁻¹ и $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$ 1707 см⁻¹ полос для некоординированной кетонной формы AA [128].

Геометрические параметры макроцикла **L1** не меняются при образовании комплекса с AA. Значения валентных углов C-Hg-C в макроцикле (175.5(4)-178.3(4)°) близки к 180°, длины связей Hg-C имеют обычные значения.

В комплексе **35** расстояние между параллельными плоскостями макроциклов составляет 8.75 Å, макроциклы параллельно сдвинуты относительно друг друга на 1.89 Å, а их взаимная ориентация промежуточная между заслоненной и заторможенной (торсионный угол Hg-X-X(A)-Hg(A), где X – центроид соответствующего макроцикла, в среднем равен 35°). Следует отметить, что строение сэндвичевого комплекса **35** аналогично строению сэндвичевых комплексов макроцикла **L1** с анионами, а именно комплексы $[(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3]_2(\text{BH}_3\text{CN})^- \cdot [\text{PPN}]^+$ (**10**), $[(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3]_2(\text{NO}_3)^- \cdot [\text{PPN}]^+$ (**14**) и $[(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3]_2(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})^{2-} \cdot 2[\text{PPN}]^+$ (**21**), в которых реализуется параллельное

расположение макроциклов. Причем наибольшее подобие наблюдается для комплекса с нитропруссид анионом **21**, в котором расстояние между параллельными макроциклами 8.63 Å фактически совпадает с расстоянием в **35**. Однако, анионные комплексы **21** в кристалле формируют лестничные стопки (Рисунок 22в), тогда как упаковка нейтральных сэндвичевых комплексов **35** (Рисунок 35б) в большей степени соответствует упаковкам анионных комплексов **10** (Рисунок 9в) и **14** (Рисунок 12г), в которых соседние комплексы проникают друг в друга своими макроциклическими фрагментами. Тем не менее, основным межмолекулярным взаимодействием, объединяющим сэндвичевые комплексы в кристалле, остается стэкинг взаимодействие между фениленовыми кольцами соседних макроциклов. Сэндвичевые комплексы в структуре **35** сближаются свободными от координации с АА сторонами, однако их боковой сдвиг относительно друг друга настолько велик (7.85-8.39 Å), что каждое фениленовое кольцо макроцикла образует укороченные стэкинг контакты только с одним фениленовым кольцом другого макроцикла соседнего комплекса. При этом во взаимодействии участвуют все шесть атомов углерода каждого фениленового кольца (расстояния С...С лежат в интервале значений 3.33-3.47 Å, расстояния между центроидами шестичленных циклов составляют 3.38-3.42 Å). В результате каждый макроцикл сэндвича участвует в стэкинг взаимодействии с тремя соседними макроциклами трех других сэндвичевых комплексов. Поэтому в кристаллической структуре **35** невозможно выделить стопочный мотив упаковки.

Таким образом, обнаружена уникальная способность макроцикла **L1** селективно связывать кето-форму ацетилацетона с образованием сэндвичевого комплекса. Комплекс **35** является первым примером структурно охарактеризованного комплекса, содержащего кето-форму АА. Найденный подход к стабилизации кето-формы АА может быть распространен на другие кето-енольные равновесия, в которых кето-форма является минорным таутомером. Сэндвичевое строение комплекса **35** демонстрирует способность нейтральных бифункциональных оснований Льюиса координировать одновременно две молекулы макроцикла, приводя к аддуктам состава 2:1. Дальнейшие исследования подтвердили общность этого явления, хотя комплексы других составов и различного строения также

способны образовываться в кристаллическом состоянии. Несколько примеров таких комплексов рассмотрены ниже.

Комплекс **36** макроцикла **L1** с ацетоуксусным эфиром (АЭ) получен медленным упариванием раствора макроцикла и АЭ в CH_2Cl_2 [129]. Комплекс представляет собой бесцветное кристаллическое вещество устойчивое на воздухе. Структурное исследование свидетельствует об образовании комплекса состава 1:1, имеющего пирамидальное строение (Рисунок 36). Координированная молекула АЭ в комплексе находится в кето-форме и связана с атомами ртути макроцикла обеими карбонильными группами. Карбонильный атом кислорода O(1) сложноэфирной группы кооперативно координирован со всеми тремя ртутными центрами макроцикла (расстояния Hg-O составляют 3.052(7), 2.856(6), 3.037(7) $\langle 2.98 \rangle$ Å). Для сравнения в комплексе **29** с тремя молекулами этилацетата η^3 -координация карбонильного атома кислорода сложноэфирной группы характеризуется в среднем более короткими расстояниями Hg-O 2.848(5)-2.975(5) $\langle 2.90 \rangle$ Å. В комплексе **36**, помимо η^3 -координации карбонильного атома кислорода сложноэфирной группы, атом кислорода O(2) кетонной группы взаимодействует с единственным атомом ртути Hg(2) с наиболее коротким расстоянием Hg(2)-O(2) 2.781(8) Å. Следует отметить, что два самых коротких расстояния Hg-O в комплексе **36** соответствуют образованию хелатного шестичленного цикла с атомом Hg(2). В целом η^3, η^1 -координация АЭ с макроциклом описывается как бидентатная и аналогична наблюдавшемуся в комплексе **31** с нитрометаном.

Молекула АЭ в комплексе имеет неплоское строение, двугранный угол между плоскостями карбонильных групп (O(1)C(19)C(20)O(3) и O(2)C(21)C(20)C(22)) составляет 60.9°. Ориентация карбонильных групп ближе к цисоидной конформации, торсионный угол O(1)-C(19)-C(21)-O(2) равен 43.9°. Плоскость карбонильной группы, атом кислорода которой участвует в η^3 -координации, почти перпендикулярна плоскости макроцикла (угол 83.4°), вторая карбонильная группа образует с плоскостью макроцикла угол 43.9°. Соответственно векторы связей C(19)-O(1) и C(21)-O(2) образуют с плоскостью макроцикла углы 73.1 и 45.2°. Длины связей C(19)-O(1) 1.182(12) Å и C(21)-O(2) 1.195(12) Å близки к длинам обычных связей C=O в сложных эфирах (1.196 Å) и кетонах (1.210 Å) [71], а связи C(19)-C(20) 1.508(14) Å и C(20)-C(21) 1.499(15) Å соответствуют длине типичной

одинарной связи Csp^3-Csp^2 1.51 Å. Таким образом, молекула АЭ в комплексе **36** находится в кето-форме.

В кристалле молекулы комплекса **36** попарно сближены свободными плоскостями макроциклов с образованием centrosимметричных димеров (Рисунок 36б), характеризующихся укороченными межмолекулярными контактами $Hg \cdots Hg$ 3.4597(6) Å и $Hg \cdots C$ 3.55(1)-3.76(1) Å. В каждом из димеров взаимно параллельные плоскости макроциклов расположены на расстоянии 3.43 Å, параллельный сдвиг макроциклов относительно друг друга составляет 1.57 Å. Строение димеров в структуре **36** близко совпадает со строением centrosимметричных димеров в кристаллических структурах комплексов с бутиронитрилом (**23**) и ацетоном (PABLUA).

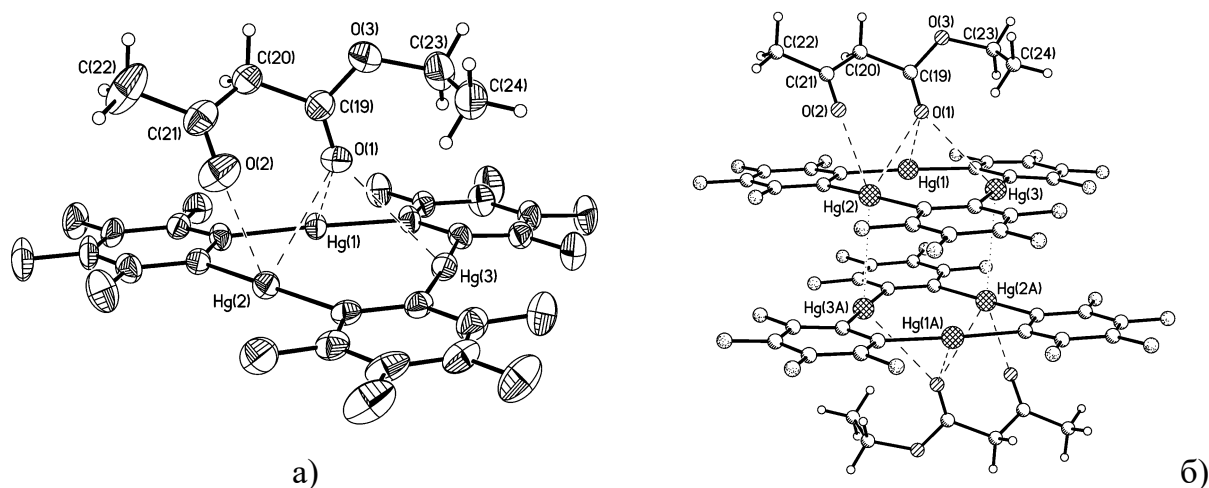


Рисунок 36. а) Строение пирамидального комплекса $\{[(o-C_6F_4Hg)_3](AЭ)\}$ (**36**) (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%); б) centrosимметричный димер в кристалле.

Таким образом, наличие в молекуле АЭ двух карбонильных групп не приводит к образованию сэндвичевой структуры, как это наблюдается в комплексе с АА. Оба карбонильных атома кислорода в молекуле АЭ в комплексе **36** координированы с одним и тем же макроциклом с образованием пирамидального комплекса состава 1:1.

Комплекс **37** макроцикла **L1** с малоновым эфиром (МЭ) образуется с выходом 80% в условиях перекристаллизации ртутного макроцикла из МЭ в качестве растворителя. Как и в случае комплекса с АЭ, комплекс **37** имеет состав 1:1, однако его строение в кристалле существенно отличается (Рисунок 37) [129]. В кристалле образуются стопки, представляющие собой многопалубные сэндвичи. В этих

многопалубных сэндвичей чередующиеся молекулы **L1** и МЭ занимают частные положения на осях симметрии второго порядка. Взаимная ориентация трансляционно связанных соседних макроциклов в стопке соответствует заслоненной конформации, их параллельный сдвиг относительно друг друга составляет 3.35 Å. В результате такого большого сдвига многопалубные сэндвичи в кристалле соединения **37** приобретают лестничнообразную структуру. Плоскости ртутных макроциклов взаимно параллельны, межплоскостное расстояние составляет 7.16 Å. В каждом сэндвичевом фрагменте оба карбонильных атома кислорода молекулы МЭ η^3 -координированы со всеми атомами ртути ближайшего макроцикла, аналогично координации молекулы АА в сэндвичевом комплексе **35**. Соответствующие расстояния Hg-O в **37** составляют 2.982(5), 3.017(6) и 3.044(6) <3.01> Å, что в среднем несколько меньше чем в комплексе **35** (<3.07> Å). Можно предположить, что это укорочение расстояний Hg-O в η^3 -фрагменте в **37** обусловлено образованием дополнительного слабого контакта с атомом кислорода этокси группы (расстояние Hg(2)-O(2A)_{1-x,y,1.5-z} 3.415(6) Å). Рассматривая этот контакт как связывающее взаимодействие, координацию молекулы МЭ с каждым макроциклом в структуре **37** можно рассматривать как бидентатную η^3 - η^1 -координацию, аналогично пирамидальному комплексу **36** с АЭ.

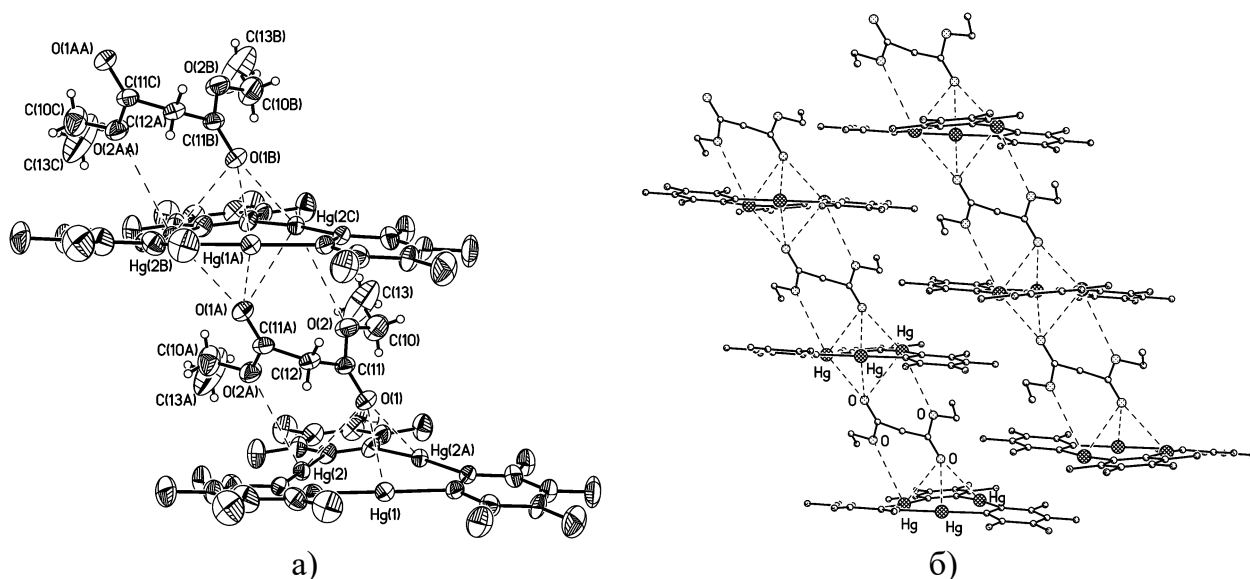


Рисунок 37. а) Фрагмент многопалубной сэндвичевой структуры в кристалле комплекса **37** макроцикла **L1** с малоновым эфиром (МЭ) (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%); б) взаимное расположение соседних многопалубных сэндвичей в кристалле **37**.

Таблица 20. Геометрические параметры комплексов **35-37** с бифункциональными основаниями Льюиса.

Соединение	35 (АА)	36 (АЭ)	37 (МЭ)
Hg-C	2.044(10)-2.079(10) <2.07>	2.057(9)-2.070(8) <2.06>	2.066(8)-2.070(8) <2.07>
C-Hg-C	175.5(4)-178.3(4) <176.9>	174.6(3)-177.3(4) <175.7>	174.0(3)-177.5(5) <175.2>
Hg...O1(η^3)	2.989(10), 3.020(10), 3.198(9) <3.07>	3.052(7), 2.856(6), 3.037(7) <2.98>	3.017(6), 3.044(6), 2.982(5) <3.01>
d ₁ (Hg ₃ ...O1)	2.28	2.16	2.19
Hg...O2(η^1)		2.781(8)	3.415(6)
d ₂ (Hg ₃ ...O2)		2.55	2.99
C=O1, C=O2	1.197(15)	1.182(12), 1.195(12)	1.203(9)
ϕ 1, ϕ 2	83	73, 45	59

ϕ – угол между вектором связи C=O и плоскостью макроцикла

Векторы связей C(11)-O(1) и C(11A)-O(1A) заметно отклоняются от перпендикуляров к плоскостям макроциклов и образуют с ними угол 31° , а плоскость карбонильной группы O(1)C(11)C(12)O(2) образует с плоскостью макроцикла двугранный угол 64° . Расстояния C(11)-O(1) и C(11A)-O(1A) равны 1.203(9) Å и сравнимы с длиной типичной двойной связи C=O в сложных эфирах (см. выше). Молекула МЭ в комплексе имеет неплоское строение, двугранный угол между плоскостями карбонильных групп (O(1)C(11)C(12)O(2) и O(1A)C(11A)C(12)O(2A)) составляет 84° . Ориентация карбонильных групп соответствует трансoidalной конформации, торсионный угол O(1)-C(11)-C(11A)-O(1A) равен 168° . Таким образом, молекула МЭ в комплексе **37**, находится в кетонной форме и ее строение аналогично строению АА в комплексе **35**. Строение сэндвичевого фрагмента в стопочной структуре **37** имеет много общего со строением сэндвичевого комплекса **35**. Основное отличие между ними заключается в заметном параллельном сдвиге макроциклов в **37** (3.35 Å), что сопровождается сильным отклонением карбонильной группы от перпендикуляра к плоскости макроцикла (31°) и уменьшением межплоскостного расстояния (7.16 Å). Несмотря

на эти отличия, кристаллические упаковки сэндвичевых комплексов **35** и многопалубных стопок **37** во многом схожи (Рисунки 35б и 37б, соответственно). Из-за сокращения межплоскостного расстояния в **37** параллельные стопки располагаются со сдвигом примерно на половину высоты сэндвичевого фрагмента так, что только один макроцикл соседней стопки находится между макроциклами сэндвичевого фрагмента.

Комплекс **38** макроцикла **L1** с малонодинитрилом (МН) получен медленным упариванием раствора макроцикла и МН в CH_2Cl_2 [129]. В кристаллическом состоянии комплекс имеет состав 1:1 и представляет собой многопалубный сэндвич, в котором чередующиеся молекулы антикрауна и МН находятся в частных позициях на осях симметрии второго порядка (Рисунок 38). Таким образом, многопалубные стопки в структурах **37** и **38** имеют схожее строение. Плоскости макроциклов в структуре **38** взаимно параллельны, ориентация соседних макроциклов в стопке соответствует заслоненной конформации. Расстояние между плоскостями макроциклов в сэндвичевых фрагментах увеличено и составляет 9.14 Å, параллельный сдвиг макроциклов относительно друг друга равен 1.08 Å, т.е. значительно меньше, чем в соединении **37**. Каждый динитрильный лиганд в комплексе связан через атомы азота своими цианидными группами со всеми тремя атомами ртути ближайшей молекулы антикрауна. Расстояния Hg-N составляют 3.164(7), 3.203(7), 3.210(7) <3.19> Å, что заметно больше, чем соответствующие расстояния в пирамидальных и бипирамидальных комплексах с нитрилами **22-24** (2.87(1)-2.99(1) <2.93> Å), но короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов ртути и азота. Еще одно отличие от координации нитрилов заключается в заметном отклонении на 29° вектора связи $\text{C}\equiv\text{N}$ в комплексе **38** от перпендикуляра к плоскости макроцикла. Валентные углы C(10)–C(11)–N(1) и C(10)–C(11A)–N(1A) при атомах углерода цианидных групп составляют 173.2(8)°, а валентный угол C(11)–C(10)–C(11A) при метиленовом атоме углерода равен 115.8(8)°.

В кристаллической упаковке многопалубных стопок **38** (Рисунок 38б) проявляются общие мотивы характерные для упаковки многопалубных стопок в структуре **37** и сэндвичевых комплексов в структуре **35**. Как и в **37**, кристаллическая упаковка **38** состоит из параллельных стопок. Однако из-за

увеличенного межплоскостного расстояния в **38** параллельные стопки располагаются со сдвигом примерно на $1/3$ высоты сэндвичевого фрагмента так, что в пространстве между макроциклами сэндвичевого фрагмента последовательно располагаются два макроцикла из соседних стопок, аналогично кристаллической структуре **35**.

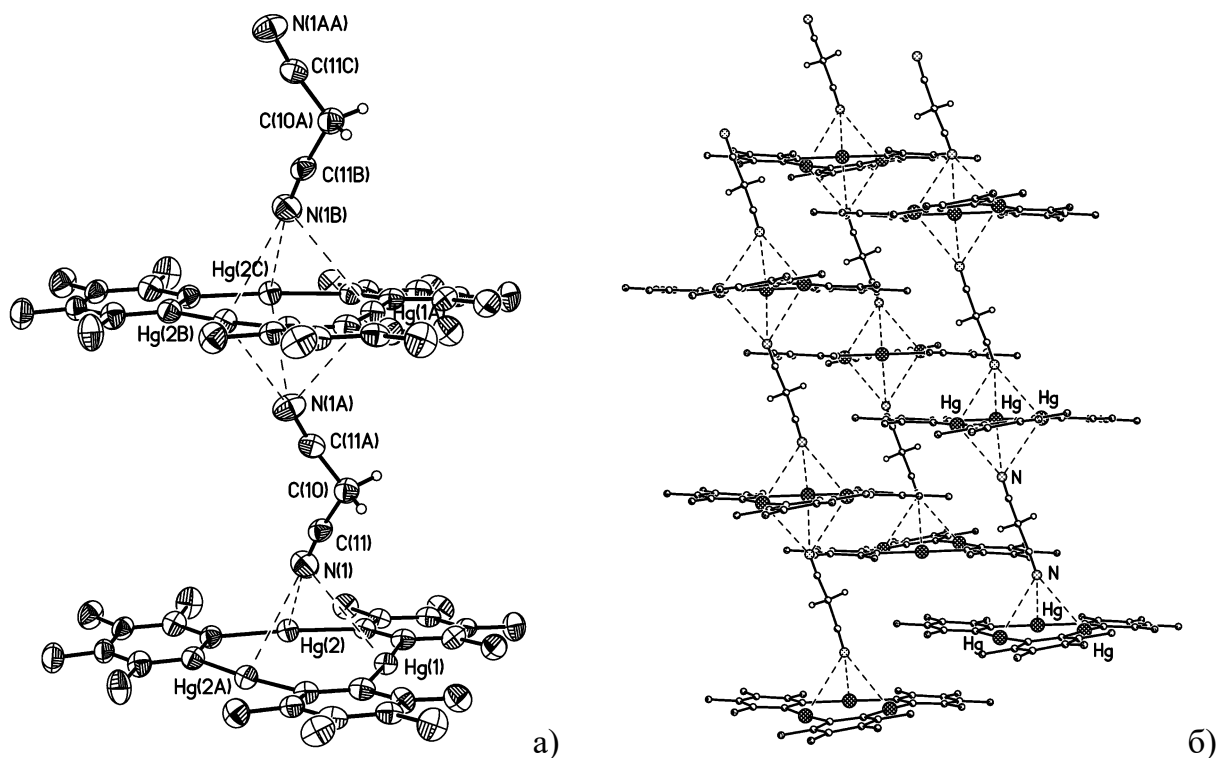


Рисунок 38. а) Фрагмент многопалубной сэндвичевой структуры в кристалле комплекса **38** макроцикла **L1** с малодинитрилом (МН) (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%); б) взаимное расположение соседних многопалубных сэндвичей в кристалле **38**.

Следует отметить, что в большинстве описанных комплексов макроцикла **L1** с бифункциональными основаниями Льюиса образуется сэндвичевый фрагмент и только в одном случае (комплекс с ацетоуксусным эфиром, **36**) образуется пирамидальная структура. Можно предположить, что причиной этому является строение органических лигандов. В отличие от АЭ, молекулы ацетилацетона, малонового эфира и малодинитрила симметричны относительно центральной метиленовой группы, что, по-видимому, и является определяющим фактором в образовании симметричного сэндвичевого фрагмента в кристаллических структурах.

Таким образом, показано, что бифункциональные основания Льюиса могут образовывать комплексы с макроциклом **L1**. При этом оба основных атома кислорода или азота участвуют в координации с атомами ртути макроцикла. Координация лиганда может осуществляться как с одним макроциклом (комплекс **36**), так и с двумя соседними макроциклами (комплексы **35**, **37**, **38**), приводя к образованию сэндвичевых комплексов или многопалубных сэндвичевых структур стопочного строения. Образование сэндвичевых фрагментов не наблюдается в случае комплексов с монофункциональными основаниями Льюиса и является характерной особенностью лигандов, содержащих два электронодонорных атома.

В продолжение исследования координационных свойств макроцикла **L1** по отношению к нейтральным основаниям Льюиса, содержащим более одного нуклеофильного центра, нами структурно охарактеризованы комплексы с *n*-бензохиноном (БХ) и малеиновым ангидридом (МА). Синтезированные комплексы могут быть использованы в изучении процесса активации диенофила в реакции Дильса-Альдера. Известно, что реакция Дильса-Альдера между 1,3-диенами и олефинами, содержащими сопряженную карбонильную или тиокарбонильную группу, катализируется кислотами Льюиса [133, 134]. Известно также, что ключевой стадией подобных реакций является образование промежуточного комплекса между кислотой Льюиса и C=O или C=S группой диенофила, что ведет к активации его C=C связи и последующему взаимодействию с 1,3-диеном. Катализ подобных реакций мультидентантными кислотами Льюиса должен приводить к большему увеличению скорости реакции Дильса-Альдера за счет кооперативного эффекта. Все это служит основанием для успешного применения ртутного макроцикла **L1** для активации диенофила в катализе реакции Дильса-Альдера.

Комплекс **39** получен реакцией *n*-бензохинона (БХ) с двойным эквивалентом **L1** в растворе CH₂Cl₂ при комнатной температуре [135]. Комплекс выпадает из раствора немедленно после смешения растворов **L1** и БХ. При использовании эквимолярного соотношения реагентов так же получается комплекс **39**. Выделенный комплекс представляет собой бледно-желтое кристаллическое вещество. В кристаллическом состоянии комплекс **39** имеет сэндвичевое строение состава 2:1, т.е. на одну молекулу БХ приходится два макроцикла (Рисунок 39а).

Комплекс находится в кристалле в частном положении на центре инверсии (расположен в центре шестичленного цикла БХ) и имеет сэндвичную структуру, где молекула диенофила расположена между взаимно параллельными плоскостями двух макроциклов. Каждая из двух эквивалентных карбонильных групп БХ η^3 -координирована с ртутным макроциклом с расстояниями Hg-O 2.922(9), 2.972(9), 2.944(9) \AA $\langle 2.95 \rangle$ \AA . Среднее значение длины этих координационных связей совпадает со значением длин связей Hg-O в пирамидальных комплексах с ацетальдегидом $\langle 2.95 \rangle$ \AA и бензофеноном $\langle 2.96 \rangle$ \AA (см. Таблицу 15). Плоскость координированной молекулы БХ в комплексе **39** перпендикулярна плоскости макроцикла **L1** (двугранный угол составляет 89.1°). Однако, векторы связей C(19)-O(1) и C(19A)-O(1A) отклоняются от нормали к плоскости макроцикла на 13.8° . Как результат, параллельный сдвиг макроциклов относительно друг друга составляет 1.13 \AA . Взаимная ориентация макроциклов в сэндвичевом комплексе соответствует заторможенной конформации, межплоскостное расстояние равно 9.37 \AA .

В кристалле сэндвичевые комплексы **39** формируют бесконечные стопки (Рисунок 39б) за счет укороченных межмолекулярных контактов Hg...Hg и Hg...C между макроциклическими молекулами соседних комплексов (Hg(1)...Hg(2B)_{1-x,-y,1-z} 3.447(1) \AA , Hg...C 3.44-3.76 \AA). Расстояние между плоскостями соседних макроциклов в стопке составляет 3.36 \AA , параллельный сдвиг относительно друг друга равен 2.40 \AA . Соседние макроциклы в стопке объединены центром инверсии и их взаимная ориентация соответствует заторможенной конформации. Строение этого фрагмента в кристаллической структуре **39** аналогично строению centrosymmetric димеров в структурах некоторых пирамидальных комплексов (например, комплексы с бутиронитрилом **23**, ацетоном **PABLUA**, ацетоуксусным эфиром **36**). Параллельное расположение макроциклов в сэндвичевых комплексах **39** и между соседними молекулами приводит к формированию в кристаллической упаковке изотропного распределения колончатых стопок, ориентированных вдоль диагонального направления [1 0 1]. Параллельные стопки располагаются со сдвигом примерно на 1/3 высоты сэндвичевого комплекса так, что в пространстве между макроциклами сэндвича последовательно располагаются два макроцикла из соседних стопок.

Формирование стопочных упаковок характерно для сэндвичевых комплексов макроцикла **L1** с анионами. Однако из-за присутствия в этих структурах объемных противоионов контакты между анионными стопками фактически отсутствуют. Формирование взаимопроникающих стопочных упаковок (как для сэндвичевых комплексов, так и для многопалубных сэндвичевых структур) характерно для комплексов макроцикла **L1** с нейтральными бифункциональными основаниями Льюиса.

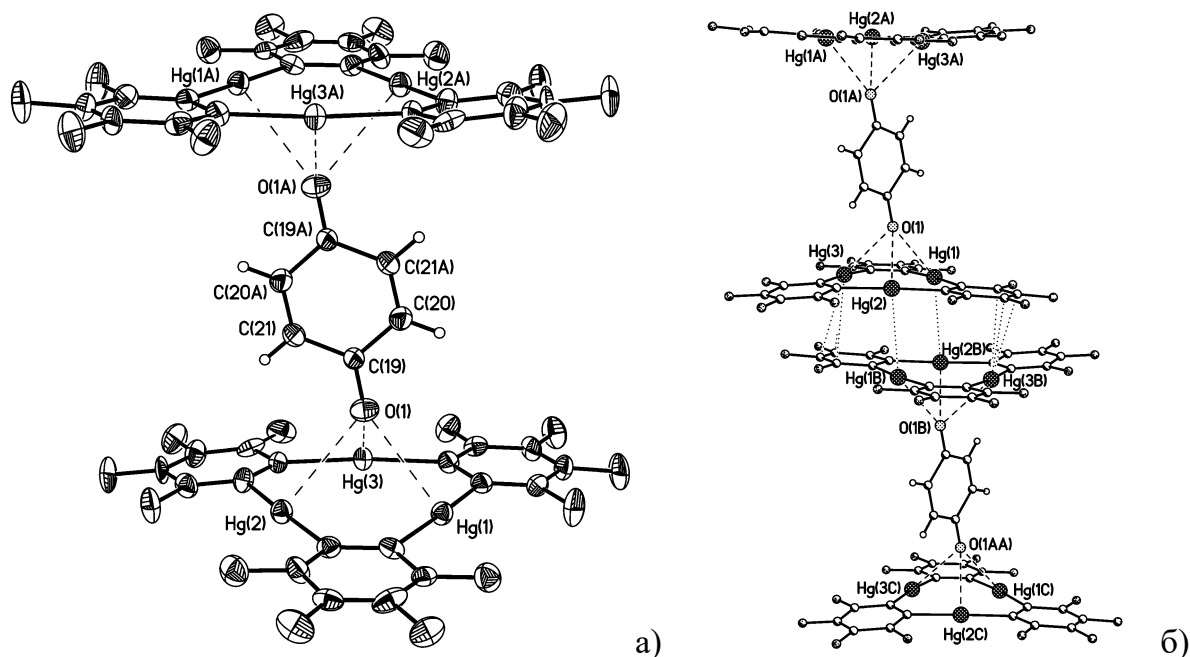


Рисунок 39. а) Структура сэндвичевого комплекса **39** с *n*-бензохиноном в представлении атомов тепловыми эллипсоидами с вероятностью 30% (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%); б) стопочная упаковка сэндвичевых комплексов в кристалле (показаны только наиболее короткие межмолекулярные контакты Hg...C 3.44-3.56 Å).

Комплекс **40** получен взаимодействием эквимольных растворов малеинового ангидрида (МА) и **L1** в диэтиловом эфире при 20°C, а также взаимодействием **L1** с пятикратным избытком МА в растворе хлористого метилена. Выделенный комплекс представляет собой бесцветное кристаллическое вещество. В кристаллическом состоянии комплекс **40**, как и комплекс **39** с БХ, имеет сэндвичевое строение (Рисунок 40), однако состав этих комплексов и способ координации молекулы диенофила с макроциклами в них совершенно разные. Комплекс **40** в кристалле находится в частном положении на центре инверсии и содержит две координированные молекулы МА, расположенные между двумя взаимно параллельными плоскостями макроциклов, т.е. имеет состав 2:2. Каждая

молекула МА координирована через атомы кислорода обеих карбонильных групп с двумя макроциклами разными способами: атом кислорода O(2) η^3 -связан со всеми атомами ртути одного макроцикла (расстояния Hg-O в этом пирамидальном фрагменте составляют 2.950(6), 3.122(6), 2.919(6) \AA), а атом O(3) образует только одну связь Hg(3A)-O(3) 2.981(6) \AA с другой молекулой макроцикла. Плоскости пятичленных циклов молекул МА параллельны между собой (расстояние между их плоскостями 2.71 \AA с кратчайшим межатомным расстоянием O(1)...O(1A) 3.00 \AA) и почти перпендикулярны плоскостям макроциклов (двугранный угол равен 83.9°). Карбонильные группы C(19)-O(2) и C(19A)-O(2A) также перпендикулярны плоскостям макроциклов (отклонение от перпендикуляра составляет 4.8°). Векторы связей C(22)-O(3) и C(22)-O(3A) образуют с плоскостями координированных макроциклов угол 47.2°.

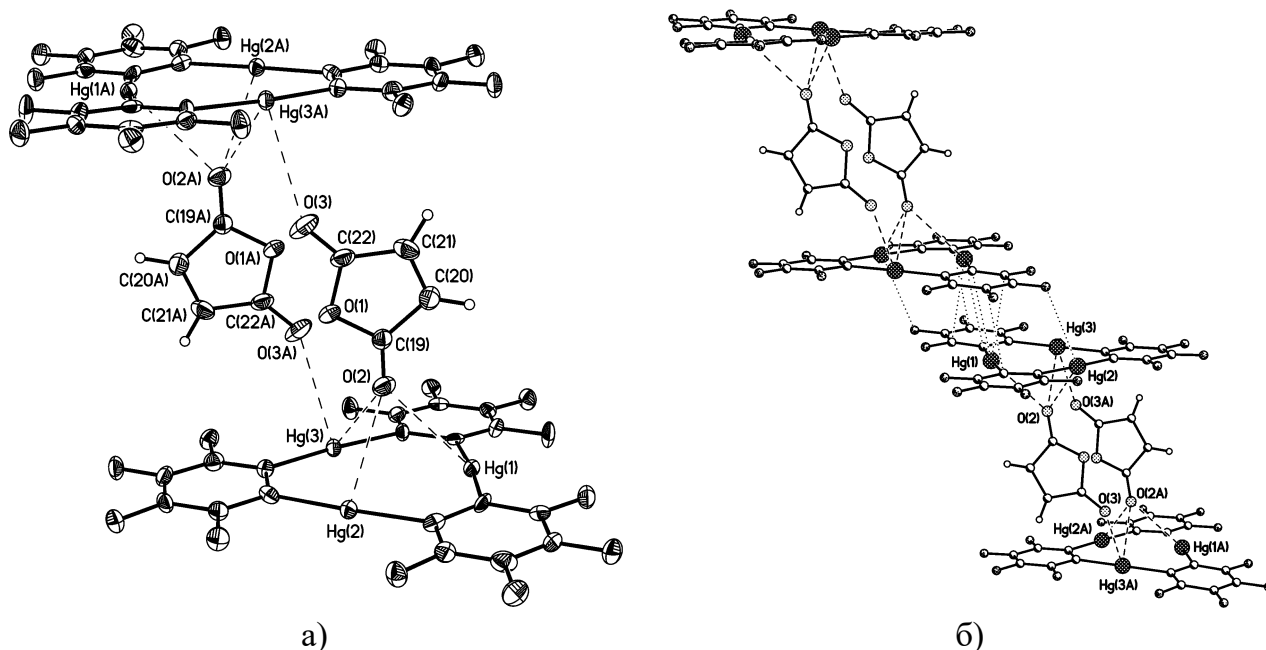


Рисунок 40. а) Строение сэндвичевого комплекса **40** с малеиновым ангидридом (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%); б) лестничная упаковка сэндвичевых комплексов в кристалле (показаны только наиболее короткие межмолекулярные контакты Hg...C, Hg...F и C...C).

В сэндвичевом комплексе **40** расстояние между средними плоскостями макроциклов составляет 8.91 \AA , параллельный сдвиг макроциклов относительно друг друга составляет 4.42 \AA . В кристалле **40** трудно выделить стопочную упаковку сэндвичевых комплексов из-за незначительной степени перекрытия плоскостей

макроциклических молекул соседних комплексов. Между ближайшими макроциклами отсутствуют укороченные контакты Hg...Hg (самое короткое межмолекулярное расстояние Hg(1)...Hg(1)_{1-x,y,z} 4.326(1) Å) и они сильно сдвинуты по отношению друг к другу на 5.04 Å (расстояние между средними плоскостями этих макроциклов составляет 3.35 Å). Такое расположение соседних комплексов в кристалле приводит к лестничной упаковке с относительно небольшим числом укороченных контактов Hg...F 3.22-3.32 Å, Hg...C 3.42-3.63 Å и C...C 3.26-3.55 Å (Рисунок 40б).

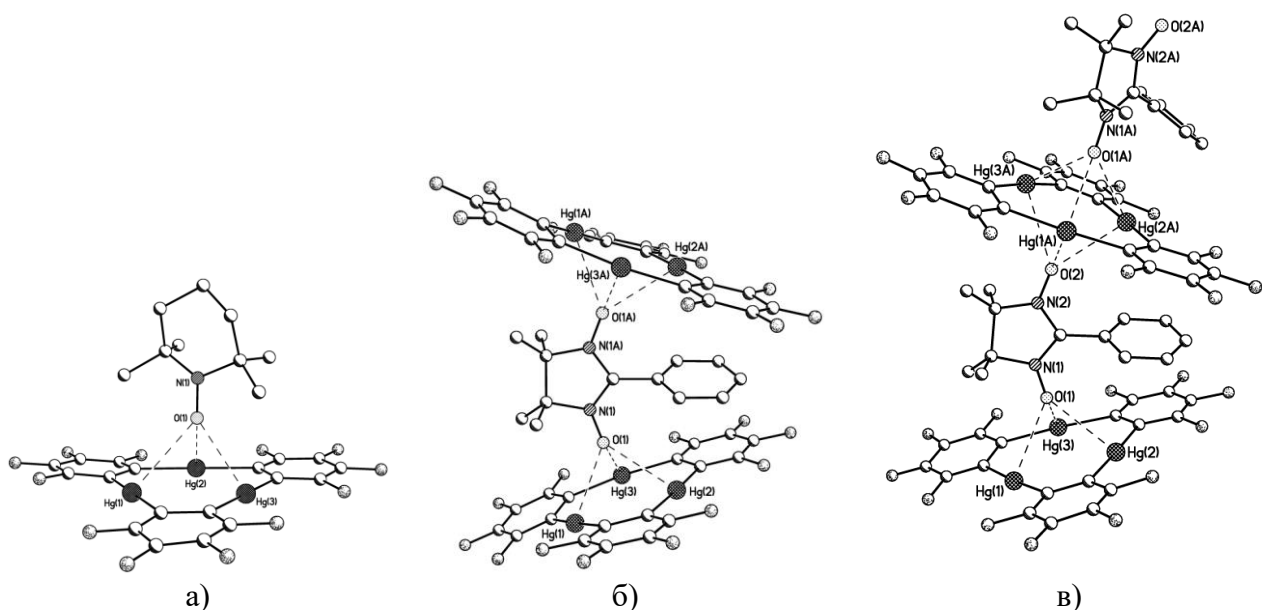
В завершение описания комплексов макроцикла **L1** с бифункциональными нейтральными основаниями Льюиса необходимо остановиться на строении комплексов этого макроцикла с нитроксильными радикалами, 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (TEMPO) и 2-фенил-4,4,5,5-тетраметил-2-имидазолин-3-оксид-1-оксил (NIT-Ph) [136]. Эти устойчивые органические радикалы, как и карбонильные соединения, содержат электрононасыщенный атом кислорода доступный для координации с льюисовокислотными центрами макроцикла. Однако электронное состояние атома кислорода нитроксильной группы формально отличается от состояния атома кислорода карбонильной группы. Поэтому представляет интерес сопоставить строение комплексов макроцикла **L1** с карбонильными соединениями и нитроксильными радикалами.

Пирамидальный комплекс CAWDUA состава 1:1 макроцикла **L1** с TEMPO (независимо от соотношения реагентов) получен их взаимодействием в растворе хлористого метилена. Взаимодействие макроцикла **L1** с NIT-Ph в растворе хлористого метилена после медленного испарения растворителя приводит к образованию кристаллов двух типов – розовые кристаллы состава 2:1 для комплекса сэндвичевого строения CAWFAI и фиолетовые кристаллы комплекса CAWFEM, имеющего состав 1:1 и многопалубное строение. Строение комплексов с нитроксильными радикалами (Рисунок 41) принципиально не отличается от полученного для комплексов с карбонильными соединениями. Молекула TEMPO, имеющая один активный атом кислорода (монофункциональное основание Льюиса), взаимодействуя с ртутным макроциклом вполне ожидаемо образует пирамидальный комплекс (один из наиболее характерных типов координации монофункциональных оснований Льюиса с карбонильной группой). Молекула NIT-

Ph с двумя эквивалентными нитроксильными группами образует комплексы двух типов, сэндвичевый и многопалубный, каждый из которых характерен и для других бифункциональных оснований Льюиса. Несмотря на общее сходство с выше описанными сэндвичевыми и многопалубными комплексами, строение сэндвичевых фрагментов в комплексах **CAWFAI** и **CAWFEM** имеет ряд отличительных особенностей. В обоих комплексах сэндвичевые фрагменты имеют клиновидное строение (двугранный угол между плоскостями макроциклов 38.3 и 33.3° соответственно) и векторы связей N-O почти перпендикулярны плоскостям координированных макроциклов (углы составляют 82.2 и 86.9° соответственно). Характерно, что несмотря на аналогичное расположение двух активных атомов кислорода в молекулах NIT-Ph и малеинового ангидрида (МА), в сэндвичевом комплексе **40** макроциклы параллельны друг другу и векторы связей C=O неравноценны по отношению к координированным макроциклам (одна из карбонильных групп заметно отклоняется от перпендикуляра к плоскости макроцикла). Следует отметить, что и во всех остальных сэндвичевых фрагментах комплексов с карбонильными соединениями карбонильные группы обычно отклоняются от перпендикуляра к плоскости координированного макроцикла. Можно предположить, что отклонение карбонильной группы от перпендикулярного расположения к макроциклу определяется несоответствием симметрии двух неподделенных пар атома кислорода и трехчленного макроцикла. Тогда как в комплексах с нитроксильными радикалами это несоответствие частично снимается за счет присутствия дополнительного неспаренного электрона. Аналогично, в случае комплексов с нитрильными соединениями (комплексы **22-25**) цилиндрическая симметрия нитрильной группировки способствует равноценной координации со всеми атомами ртути макроцикла и близкому к перпендикулярному расположению к плоскости макроцикла.

Все расстояния Hg-O в комплексах с нитроксильными радикалами укладываются в интервал значений 2.85-3.14 <2.96> Å, что близко совпадает со значениями в комплексах с карбонильными соединениями. Координация с макроциклом не приводит к изменениям в строении органических радикалов, все связи N-O соответствуют значениям в некоординированных молекулах ТЕМРО и NIT-Ph [136]. Строение макроциклов в комплексах также не меняется, все длины

связей Hg-C $\langle 2.08 \rangle$ Å и валентные углы C-Hg-C $\langle 176 \rangle^\circ$ близки к своим обычным значениям.



Hg(1)-O(1) 3.141(12),
 Hg(2)-O(1) 2.989(12),
 Hg(3)-O(1) 2.889(11),
 O(1)-N(1) 1.306(18)

Hg(1)-O(1) 2.877(6),
 Hg(2)-O(1) 2.975(6),
 Hg(3)-O(1) 2.846(6),
 O(1)-N(1) 1.277(9)

Hg(1)-O(1) 3.02(2), Hg(2)-O(1)
 2.97(2), Hg(3)-O(1) 2.90(2),
 Hg(1A)-O(2) 2.91(2), Hg(2A)-O(2)
 2.97(2), Hg(3A)-O(2) 2.99(2),
 O(1)-N(1) 1.28(3), O(2)-N(2)
 1.27(3)

Рисунок 41. Строение комплексов макроцикла **L1** с нитроксильными радикалами: а) пирамидальный комплекс с TEMPO (CAWDUA); б) сэндвичевый комплекс с NIT-Ph (CAWFAI); в) многопалубный сэндвичевый комплекс с NIT-Ph (CAWFEM) [136].

Таким образом, продемонстрирована способность бифункциональных оснований Льюиса связывать две макроциклические молекулы с образованием сэндвичевых аддуктов. Очевидна аналогия с анионными комплексами, для которых также характерно формирование сэндвичевых либо многопалубных структур. Образование пирамидальных структур для бифункциональных оснований Льюиса нехарактерно и описано только на одном примере комплекса с ацетоуксусным эфиром, асимметрия которого, по-видимому, и является причиной координации обеих групп с одним макроциклом.

1.2.6. Комплексы с ароматическими соединениями

Хорошо известно, что донорными свойствами могут обладать не только гетероатомы, обладающие неподеленной парой электронов, но и π -электронные системы органических молекул. Наиболее широко распространенными соединениями, в которых реализуются донорные свойства π -электронных систем лигандов, являются π -комплексы переходных металлов. Менее типичны π -комплексы для непереходных и постпереходных металлов, однако и для этих элементов известны π -комплексы с циклическими и ациклическими ненасыщенными молекулами. В частности, для соединений двухвалентной ртути описаны π -комплексы, в которых реализуется достаточно прочное взаимодействие между катионами Hg(II) и ароматическими фрагментами. В этих комплексах арены обычно координированы с атомом ртути по η^2 -типу с расстояниями Hg...C_{арен} в интервале 2.3-2.7 Å. Например, при образовании комплекса с переносом заряда между трифторацетатом ртути и гексаметилбензолом обнаружена η^2 -координация арена с атомом Hg(II) с расстояниями Hg-C 2.56 и 2.58 Å [137]. В результате существенного увеличения положительного заряда на атоме ртути в HgCl₂ при взаимодействии с хлоридами алюминия или галлия в среде замещенных ароматических растворителей получена серия комплексов, в которых арены η^1 - или η^2 -координированы с атомом ртути. В этих структурно охарактеризованных комплексах расстояния Hg-C составляют 2.27-2.75 Å [138]. Сравнимые расстояния Hg-C 2.41-2.77 Å найдены при координации HgX₂ (X = Cl, Br) с ацетиленовыми фрагментами дианионных платиновых комплексов [139, 140]. Заметно более слабые Hg- π взаимодействия наблюдаются в нейтральных комплексах ртутьорганических производных с ареновыми лигандами. Эти слабые контакты в основном относятся к внутримолекулярным взаимодействиям и реализуются на расстояниях Hg-C 3.05-3.38 Å [48]. В большей степени такие взаимодействия, в том числе и межмолекулярные, характерны для перфторированных производных ртутьорганических соединений, в которых кислотные свойства атома ртути существенно усилены [29]. Установлено, что макроцикл **L1** также способен связывать такие слабые основания, как ароматические соединения. Важный вклад в развитие этого направления супрамолекулярной химии ртутного макроцикла **L1**

сделан группой проф. F.P.Gabbaï. Ниже мы приводим обзор литературных данных о кристаллическом строении аддуктов, образованных за счет координации макроцикла **L1** с электрононасыщенной π -системой гостевой молекулы. Далее будут представлены результаты собственных структурных исследований для данного класса соединений.

1.2.6.1. Обзор литературы

Первый комплекс макроцикла **L1** с ароматическим соединением получен при взаимодействии с бензолом [141]. Макроцикл растворим в кипящем бензоле и при охлаждении и медленном испарении растворителя с количественным выходом образуется кристаллическое вещество **L1**•(C₆H₆), комплекс **ABELUO**, строение которого представлено на Рисунке 42. В кристалле формируются параллельные друг другу стопки, состоящие из чередующихся молекул макроцикла и бензола. Стопки имеют компактное строение с коротким расстоянием 3.24 Å между плоскостями взаимно параллельных молекул макроцикла и бензола. Соответственно, расстояние между плоскостями соседних макроциклов в стопке составляет 6.48 Å, а их взаимная ориентация соответствует заторможенной конформации. В стопках отсутствует боковое смещение макроциклов и бензола относительно друг друга. Симметрия стопки (пр. гр. *R*-3с) приводит к эквивалентной η^2 -координации каждой связи С-С молекулы бензола с одним из шести атомов ртути двух соседних макроциклов и в результате связывание молекулы бензола в комплексе описывается авторами как $\mu_6\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ координация. Длины контактов Hg...C_{бензол} 3.408 и 3.457 Å свидетельствуют о слабости каждого из этих взаимодействий, однако их многочисленность приводит к высокой устойчивости аддукта. По данным ТГА потеря бензола начинается выше 70°C. Предполагается, что комплекс стабилизирован за счет донирования электронной плотности с π -орбиталей бензола на вакантные *br* орбитали атомов ртути. Такой направленный характер донорных связей в комплексе с бензолом подтверждается данными ЯМР спектроскопии в твердом состоянии, согласно которым барьер переориентации молекулы бензола на 60° составляет 52(4) кДж/моль [142]. Каждая стопка в структуре симметрично окружена шестью параллельными стопками, причем макроциклы из соседних стопок не образуют

стэкинг контактов между собой. Все кратчайшие межмолекулярные расстояния между стопками в структуре ABELUO соответствуют обычным ван-дер-ваальсовым контактам F...F (2.97-2.99 Å), F...C (2.97-3.18 Å) и F...H (2.69 Å).

В дальнейших работах этих авторов было продемонстрировано, что аналогичные стопочные упаковки реализуются в кристаллических структурах комплексов макроцикла **L1** и с другими ароматическими молекулами: нафталин [143], бифенил [143], трифенилен [143], флуорен [144], пирен [145], фенантрен [146]. Во всех случаях стопки состоят из чередующихся молекул макроцикла и полиарена, плоскости которых почти всегда параллельны или близки к параллельному расположению. Единственное исключение наблюдается в структуре с бифенилом, который сам имеет неплоское строение (угол между плоскостями фенильных колец 30.4°). Тем не менее, и в этом случае сохраняется стопочная упаковка. Между чередующимися молекулами макроцикла и полиарена в этих стопках реализуется большое число укороченных контактов Hg...C в интервале значений 3.20-3.55 Å, которые соответствуют вторичному Hg...π взаимодействию и чаще всего по η²-типу. Кроме того, по мере увеличения размера полиароматической системы гостевой молекулы увеличивается вклад стэкинг взаимодействий типа арен-фторарен с участием перфторфениленовых колец макроциклов. Стопки имеют компактное строение с примерно одинаковыми расстояниями 3.3 Å между плоскостями ароматической молекулы и двух ближайших макроциклов, а также незначительным параллельным сдвигом всех фрагментов стопки относительно друг друга. Такой сдвиг приводит к образованию угла между направлением распространения стопки и перпендикуляром к плоскостям макроциклов (угол наклона стопки). В отличие от вертикальной стопочной упаковки комплекса с бензолом (угол наклона стопки равен 0), во всех структурах с полиароматическими молекулами стопки имеют наклонное строение. Во всех стопках с полиароматическими молекулами соседние макроциклы связаны трансляционно, их взаимная ориентация соответствует заслоненной конформации. Для удобства геометрические характеристики стопочных упаковок в этих и других сокристаллах с различными ароматическими молекулами собраны в Таблице 21.

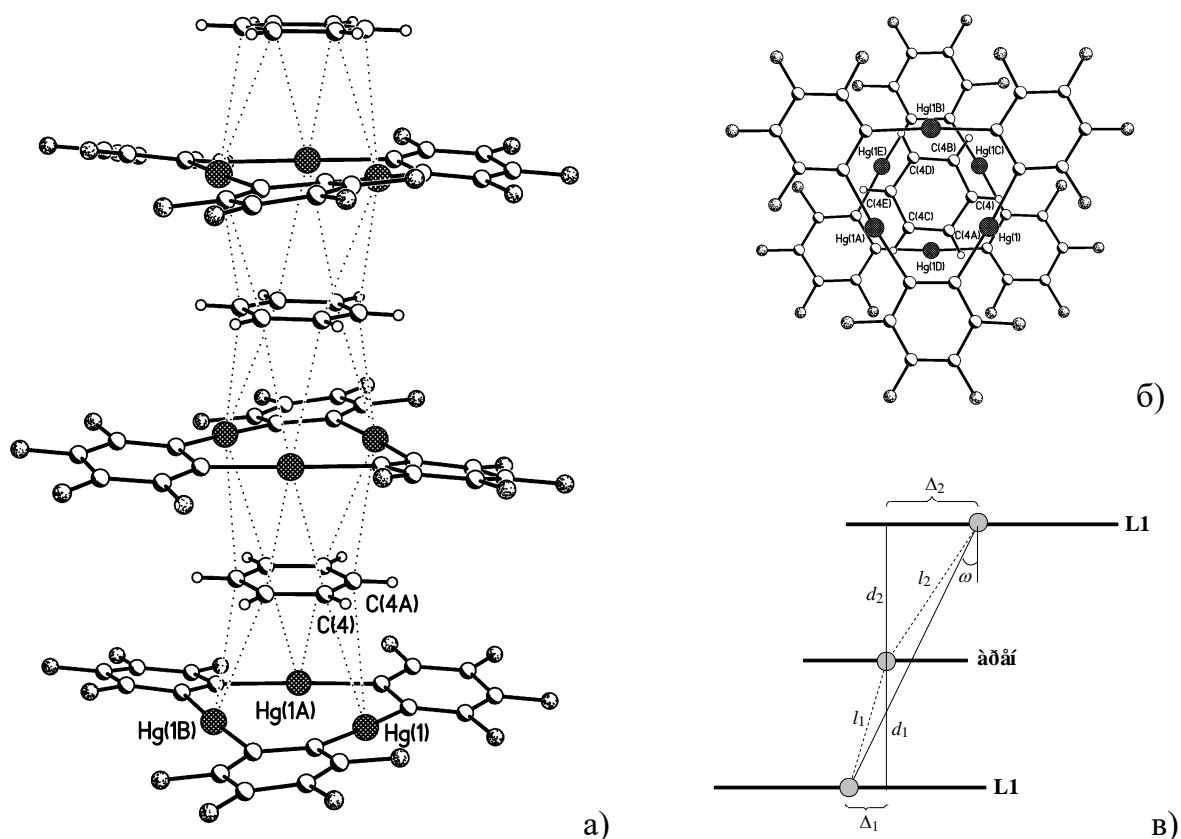


Рисунок 42. а) Фрагмент стопочной упаковки в кристаллической структуре комплекса макроцикла **L1** с бензолом, **ABELUO** [141]; б) взаимная ориентация макроциклов и гостевой молекулы в сэндвичевом фрагменте в структуре **ABELUO**; в) схематичное изображение сэндвичевого фрагмента в стопочных структурах макроцикла **L1** с ароматическими молекулами.

Таблица 21. Геометрические характеристики стопочных упаковок комплексов с ароматическими молекулами (по литературным данным). Все обозначения соответствуют схеме на Рисунке 42в.

Ароматическая молекула	Hg...C, Å	α^{**} , град.	d_1, l_1, Δ_1 , Å	d_2, l_2, Δ_2 , Å	D, L, Δ , Å	ω^{**} , град.	θ^{**} , град.	Ссылка
Бензол (ABELUO)	3.41-3.46	0.0	3.24, 3.24,	3.24, 3.24,	6.48, 6.48,	0.0	0.0	[141]
Нафталин (MOXMIV)	3.25-3.54	5.0	3.28, 3.63,	3.35, 4.27,	6.63, 7.02,	19.1	38.3	[143]
Фенантрен (GERCUC)	3.28-3.55	1.7	3.24, 3.77,	3.30, 3.35,	6.53, 6.67,	11.6	0.0	[146]
Трифенилен (MOXMOV)	3.46-3.54	0.6	3.40, 3.91,	3.40, 3.91,	6.79, 7.21,	19.5	39.1	[143]
			1.94	1.94	2.41			

Пирен (WUZCID)	3.35-3.55	2.7	3.34, 3.75, 1.70	3.41, 3.87, 1.83	6.75, 7.05, 2.02	16.7	33.2	[145]
Бифенил (MOXMER)	3.35-3.51	3.4	3.29, 3.81, 1.92	3.29, 3.81, 1.92	6.57, 7.31, 3.20	25.9	0.0	[143]
Флуорен* (NIBXUS)	3.27-3.49	1.0	3.31, 3.50, 1.14	3.33, 3.56, 1.26	6.64, 7.05, 2.35	19.5	35.3	[144]
	3.20-3.53	2.3	3.28, 4.19, 2.61	3.35, 3.44, 0.78	6.63, 7.05, 2.39	19.8	35.3	
Толуол (OHUBEY)	3.19-3.40	3.5	3.38, 3.63, 1.32	3.38, 3.81, 1.76	6.77, 7.42, 3.04	24.2	48.5	[147]
<i>o</i> -Ксилол (OHUBIC)	3.22-3.47	3.1	3.23, 3.28, 0.57	3.27, 4.00, 2.30	6.51, 6.95, 2.43	20.5	36.9	[147]
<i>m</i> -Ксилол (OHUBOI)	3.24-3.46	4.2	3.33, 3.41, 0.73	3.44, 3.87, 1.77	6.77, 7.22, 2.51	20.3	40.5	[147]
<i>p</i> -Ксилол (OHUBUO)	3.19-3.48	5.4	3.38, 3.60, 1.24	3.42, 3.61, 1.16	6.80, 7.14, 2.18	17.8	35.3	[147]
Мезитилен (OHUCAV)	3.44-3.51	0.7	3.40, 3.41, 0.22	3.46, 4.52, 2.91	6.87, 7.38, 2.70	21.5	43.0	[147]
1-хлорнафталин VINQOT	3.25-3.41	1.5	3.26, 4.58, 3.22	3.28, 3.66, 1.62	6.54, 6.89, 2.17	18.4	37.0	[148]
1-бромнафталин* VINQUZ	3.42-3.46	1.9	3.32, 3.45, 0.94	3.33, 4.76, 3.40	6.65, 7.55, 3.57	28.2	42.2	[148]
	3.39-3.53	3.1	3.38, 3.57, 1.15	3.40, 4.32, 2.67	6.78, 7.55, 3.32	26.1	42.2	
1-иоднафталин VINRAG	3.33-3.51	1.8	3.33, 3.49, 1.04	3.36, 4.95, 3.63	6.69, 7.55, 3.50	27.6	55.2	[148]

* два кристаллографически независимых стопочных фрагмента;

** α – двугранный угол между плоскостями макроцикла и ароматической молекулы, средняя плоскость ароматической молекулы проведена через все неводородные атомы, расстояние между этими плоскостями при ненулевом значении межплоскостного угла определялось как расстояние от плоскости макроцикла до центроида ароматической молекулы (рассчитан для всех неводородных атомов); ω – угол наклона стопки; θ – угол между плоскостями макроциклов в соседних стопках.

Комплексы макроцикла **L1** с ароматическими молекулами проявляют способность к фосфоресценции в твердом состоянии при комнатной температуре [29]. Эффект обусловлен влиянием тяжелых атомов ртути, способствующих переходу арена в возбужденное триплетное состояние. При этом цвет фосфоресценции зависит от природы ароматического углеводорода, что перспективно с точки зрения использования данного макроцикла в качестве сенсора для аренов. Так, например, комплексы с пиреном, нафталином и бифенилом дают красное, голубое и зеленое свечение соответственно.

При комплексообразовании с ароматическими молекулами отсутствуют значимые изменения в строении как ртутного макроцикла, так и координированного с ним арена. Основываясь на этом факте, сделан вывод, что помимо вторичных Hg...π взаимодействий между электрононасыщенными ароматическими молекулами и атомами ртути существенный вклад в энергию стабилизации этих аддуктов вносят электростатические и дисперсионные силы [29, 142].

Для того чтобы проследить влияние стерических факторов на возможность координации макроцикла **L1** с ароматическими молекулами и их способность образовывать стопочные упаковки, было изучено строение аддуктов с толуолом, *o*-ксилолом, *m*-ксилолом, *p*-ксилолом и мезитиленом [147]. Оказалось, что все эти комплексы в кристаллическом состоянии имеют состав 1:1 и представляют собой стопки чередующихся молекул макроцикла и метилзамещенного арена, плоскости которых почти параллельны (двугранные углы между плоскостями составляют 0.7-5.4°). Молекула арена в стопках расположена примерно на одинаковых расстояниях от двух соседних макроциклов, которые находятся в заслоненной ориентации по отношению друг к другу. Во всех структурах стопки имеют наклонное строение с углом между направлением роста стопки и перпендикуляром к плоскостям макроциклов 18-24°. Наклон стопки возникает из-за параллельного сдвига арена относительно макроциклов, что проявляется в неэквивалентности расстояний между их центроидами. Наибольшая разница наблюдается в комплексе с мезитиленом, в котором расстояние между центроидами замещенного арена и ближайшего макроцикла составляет 3.41 Å, а расстояние до центроида второго макроцикла 4.52 Å. Учитывая столь большое смещение относительно второго

макроцикла, в оригинальной работе это соединение описывается как молекулярный комплекс состава 1:1, в котором молекула мезитилена расположена над центром макроцикла и координирована с тремя атомами ртути тремя незамещенными атомами углерода ароматического кольца на расстояниях 3.443(8), 3.445(8), 3.506(8) Å. При этом взаимодействие со вторым макроциклом рассматривается как дополнительное и реализуется только с одним атомом ртути с расстоянием 3.443(8) Å. Таким образом, увеличение числа метильных заместителей в арене, другими словами возрастание стерической нагруженности в ароматической молекуле гостя, приводит к нарушению регулярности стопочной упаковки и в пределе может привести к ее разрушению. Тем не менее, во всех структурно изученных комплексах можно выделить стопочные фрагменты, образованные за счет укороченных контактов между атомами ртути макроцикла и ароматическими молекулами с расстояниями Hg-C 3.2-3.5 Å, которые отвечают вторичным π взаимодействиям. Также отмечается, что ароматические молекулы в комплексах ориентированы случайным образом относительно плоскости макроцикла, что подразумевает слабость донорных взаимодействий между заполненными π орбиталями ароматической системы и вакантными π орбиталями атомов ртути, и вклад менее направленных электростатических и дисперсионных сил [147].

Описано строение ряда комплексов макроцикла **L1** с 1-галогеннафталинами [148]. Интерес к этим соединениям, прежде всего, обусловлен их фотофизическими свойствами, и, в частности, способностью к флуоресценции с высоким квантовым выходом за счет комбинированного влияния внутреннего и внешнего эффектов тяжелого атома. Однако, со структурной точки зрения эти комплексы представляют интерес для выявления предпочтительного центра координации с ртутным макроциклом при наличии различных электрононасыщенных фрагментов в гостевой молекуле – ароматическая π -система нафталина и атом галогена. Например, во всех комплексах с фенилзамещенными основаниями Льюиса (комплексы с бензонитрилом **25**, ацетофеноном **MUPXEA**, нитробензолом **32**) координация с ртутным макроциклом осуществляется по гетероатому. При увеличении числа фенильных заместителей (как в комплексе с бензофеноном **MUPXIE**) в координации одновременно участвуют и атом кислорода карбонильной группы и один из фенильных заместителей. При увеличении числа колец в

полициклической системе (как в комплексах с 5-нитроаценафтенем **33** и 1-нитропиреном **34**) координация с макроциклом полностью определяется взаимодействием атомов ртути с π системой полиароматической части гостевой молекулы. К сожалению, к настоящему времени отсутствуют данные о строении комплексов макроцикла **L1** с галоген замещенными бензолами. Поэтому имеющиеся данные о строении комплексов с галоген замещенными нафталинами позволяют получить более полную картину конкурентоспособности различных электрононасыщенных фрагментов в гостевой молекуле для координации с ртутными центрами макроцикла.

Кристаллические аддукты макроцикла **L1** с 1-хлорнафталином (**VINQOT**), с 1-бромнафталином (**VINQUZ**) и с 1-иоднафталином (**VINRAG**) имеют состав 1:1 и все они имеют стопочное строение аналогичное структуре с нафталином или другими полиароматическими молекулами (Рисунок 43, Таблица 21). Во всех комплексах реализуются укороченные расстояния Hg...C_{аром} в интервале значений 3.25-3.53 Å, что типично для вторичных Hg- π взаимодействий. Таким образом, для изученного ряда галоген замещенных нафталинов предпочтительным центром координации с ртутным макроциклом является ароматическая система бициклического фрагмента. Тем не менее, можно отметить, что по мере увеличения атомного номера галогена увеличивается вклад вторичных координационных взаимодействий Hg...Hal. Так в комплексе с 1-хлорнафталином гостевая молекула разупорядочена по двум положениям с равной заселенностью, причем атом хлора в обеих ориентациях расположен на периферии стопочного фрагмента и образует лишь по одному укороченному контакту с каждым из макроциклов (Hg...Cl 3.42(1) и 3.50(1) Å). В структуре комплекса с 1-бромнафталином присутствуют два кристаллографически независимых стопочных фрагмента, в которых ориентация гостевой молекулы относительно макроциклических молекул существенно различна. В одном фрагменте, как и в комплексе с 1-хлорнафталином, атом галогена расположен на периферии стопочного фрагмента и не координирован с макроциклами. Однако во втором фрагменте атом брома расположен над центром одного из двух соседних макроциклов с расстояниями Hg...Br 3.565(2), 3.809(2) и 3.843(2) Å. И только в комплексе с 1-иоднафталином атом галогена участвует в формировании стопочной упаковки наравне с π -системой нафталинового фрагмента. В этом случае гостевая

молекула 1-иоднафталина координирована с одним макроциклом за счет нескольких укороченных контактов $\text{Hg}\dots\text{C}_{\text{аром}}$ 3.33-3.51 Å с участием всех атомов ртути этого макроцикла, а с другим макроциклом за счет кооперативной координации атома иода с расстояниями $\text{Hg}\dots\text{I}$ 3.626(1), 3.814(1) и 3.836(1) Å. Обнаруженное в ряду комплексов макроцикла **L1** с 1-галогеннафталинами увеличение вклада вторичных координационных взаимодействий $\text{Hg}\dots\text{Hal}$ в формирование стопочных структур по мере движения вниз по группе галогенов согласуется с известным стремлением ртутных центров (мягкие кислоты Льюиса) к предпочтительной координации с более диффузными (мягкими) атомами иода. Важно отметить, что все расстояния $\text{Hg}\dots\text{Hal}$ в нейтральных комплексах с 1-галогеннафталинами в среднем на 0.4-0.5 Å больше расстояний в сэндвичевых комплексах **5-8** с галогенид анионами 3.09, 3.22 и 3.35 для Cl, Br и I соответственно (Таблица 2). Однако расстояния $\text{Hg}\dots\text{Hal}$ в комплексах с 1-галогеннафталинами остаются в пределах суммы ван-дер-ваальсовых радиусов ртути и соответствующего атома галогена ($R_{\text{Cl}} = 1.8$, $R_{\text{Br}} = 1.9$, $R_{\text{I}} = 2.1$ Å), хотя и приближаются к верхней границе, указывая на относительную слабость этих взаимодействий.

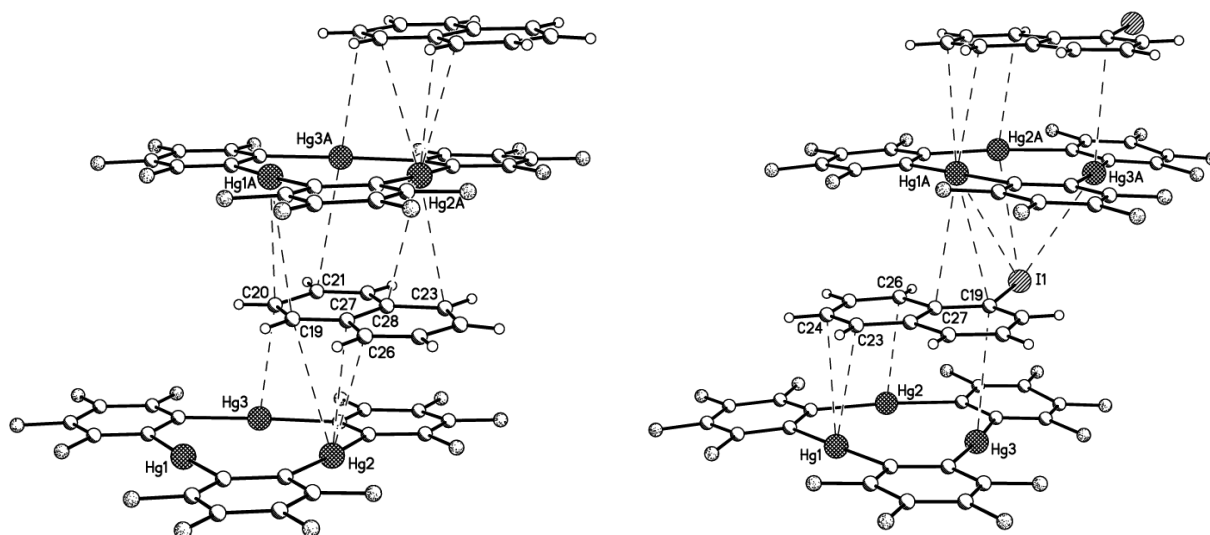


Рисунок 43. Строение стопочных аддуктов в кристаллах комплексов макроцикла **L1** с нафталином (**MOXIV**, слева) и 1-иоднафталином (**VIHRAG**, справа). Пунктиром показаны сокращенные контакты.

Образование стопочных структур наблюдается и в кристаллах комплексов макроцикла **L1** с различными гетероциклическими молекулами. В частности, с такими азотсодержащими полициклическими системами, как карбазол [149] и N-метилкарбазол [150], строение стопок полностью совпадает с описанным для полиароматических гостевых молекул. Более неожиданным оказалось образование таких же стопок или сэндвичевых фрагментов при взаимодействии макроцикла **L1** с тетраафульваленом и его производными [151, 152, 153]. Можно было ожидать, что атомы серы будут участвовать в координации с макроциклом за счет своих неподеленных пар электронов, однако в этих комплексах взаимодействие осуществляется преимущественно с участием π -системы дитиафульваленовых фрагментов (Рисунок 44а). Об этом свидетельствует параллельное расположение молекулы гостя с плоскостями соседних макроциклов (двугранный угол 7.4°), а также расстояние между плоскостями макроциклов в сэндвичевом фрагменте 6.55 \AA характерное для межплоскостных расстояний в стопочных упаковках с ароматическими молекулами (см. Таблицу 21). Эти данные демонстрируют высокое сродство макроцикла **L1** по отношению к системам с ярко выраженными π -донорными свойствами. Интересно отметить, что в реакции макроцикла **L1** с таким известным π -акцептором, как 7,7,8,8-тетрацианохинодиметан [151] образуется сэндвичевый комплекс, в котором координация осуществляется по терминальным электрононасыщенным нитрильным группам (расстояния Hg...N $3.10\text{-}3.13 \text{ \AA}$ близки к значениям $2.97\text{-}3.13 \text{ \AA}$ для η^3 -координации бензонитрила в комплексе **25**), а π -система не задействована в связывании с макроциклом и расположена перпендикулярно к его плоскости (Рисунок 44б). Что характерно, расстояние между плоскостями макроциклов в этом сэндвичевом комплексе составляет 12.5 \AA и существенно отличается от расстояний в стопочных упаковках с ароматическими молекулами (см. Таблицу 21).

В комплексах, образованных за счет взаимодействий между атомами ртути макроцикла и π -системой гостевой молекулы, отсутствует предпочтительность взаимной ориентации молекул гостя и макроцикла (т.е. взаимодействия ненаправленные). Это проявляется в том, что в тех случаях, когда в кристаллических структурах присутствуют более одной кристаллографически независимых молекул гостя, их ориентация относительно макроциклов в

сэндвичевых фрагментах произвольна. Кроме того расположение плоских стерически незатрудненных полиароматических молекул относительно двух макроциклов в сэндвичевых фрагментах в одной и той же стопочной упаковке также существенно различается, что свидетельствует об отсутствии направленности взаимодействий между молекулами. Ненаправленность этих взаимодействий указывает на преимущественно электростатическую и/или дисперсионную природу сил, стабилизирующих данные аддукты. Еще одно наблюдение, которое отмечается при анализе литературных данных, заключается в том, что с увеличением размера сопряженной π -системы гостевой молекулы возрастает прочность и предпочтительность ее координации с макроциклом. Так, при координации производных бензола основным центром координации является электрононасыщенный гетероатом, а при координации производных нафталина и других полициклических соединений (например, нитропирен или 1-галогеннафталины) образуются стопочные структуры за счет Hg... π взаимодействий. Кроме того, при кристаллизации комплексов с различными ароматическими молекулами часто отмечается, что при возрастании размера π -системы процесс выпадения кристаллов комплекса с макроциклом становится спонтанным и происходит немедленно после смешивания компонентов реакции (как, например, в случае комплексов с трифениленом [143] или пиреном [145]). Все эти факты определенно указывают на прямую зависимость прочности координации от размера π -системы гостевой молекулы, что свидетельствует о преимущественно дисперсионном характере взаимодействия с макроциклом. В этом случае, по-видимому, становится несущественным перечисление конкретных укороченных контактов Hg...C_{аром}, а следует рассматривать межплоскостное расстояние между макроциклом и π -системой, а также учитывать площадь перекрытия взаимодействующих молекул (об этом можно косвенно судить по величине бокового сдвига центроидов макроцикла и π -системы гостевой молекулы относительно друг друга). О преимущественно дисперсионном характере Hg... π взаимодействий говорит и тот факт, что для макроцикла **L1** описано образование комплексов с такими молекулами как коранулен и его производные [154, 155]. Несмотря на то, что эти молекулы имеют существенно неплоское чашеобразное строение, состав 1:1 и стопочное строение их комплексов с ртутным макроциклом

в кристаллическом состоянии аналогичны описанному для комплексов с плоскими полиароматическими молекулами. При этом прочность комплексов настолько высока, что обычно слабо искаженный плоский макроцикл **L1**, подстраиваясь под требования кристаллической упаковки, также приобретает чашеобразное строение (Рисунок 44в).

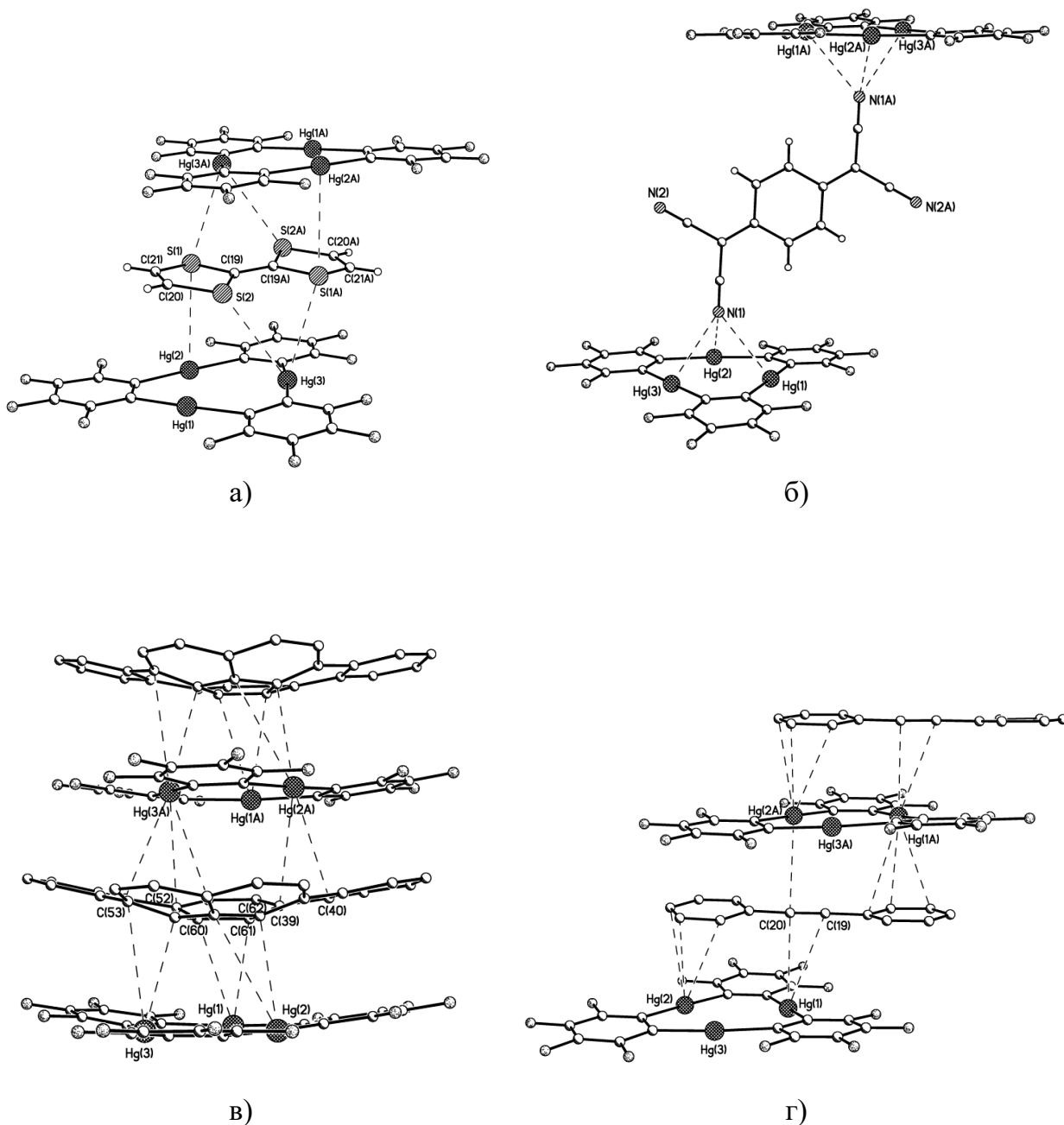


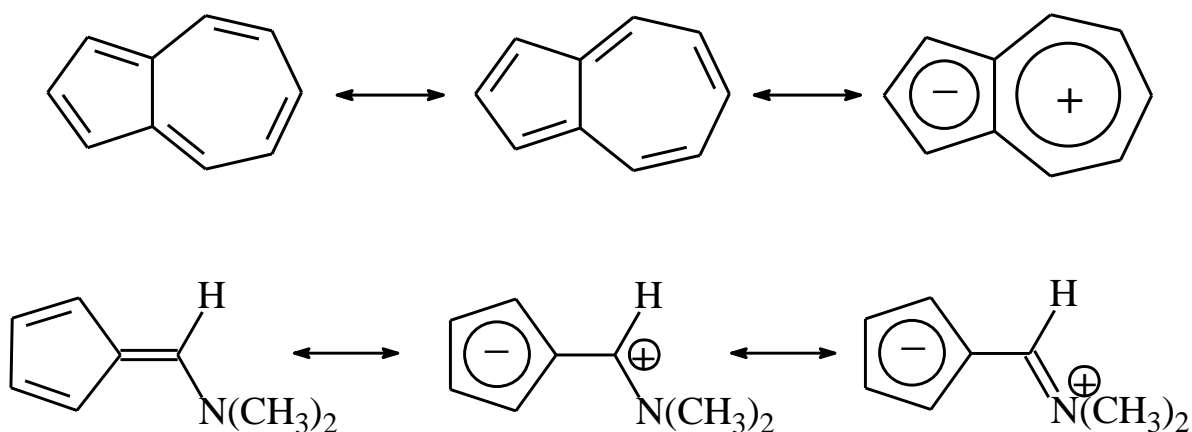
Рисунок 44. Строение сэндвичевых комплексов макроцикла **L1** с а) тетрафульваленом (**PAGLEP**) и б) 7,7,8,8-тетрацианохинодиметаном (**PAGLIT**). Фрагмент стопочной упаковки в кристаллах комплексов макроцикла **L1** с в) дибензокорануленом (**IXOBED**) и г) толаном (**HIXSUD**). Пунктиром показаны сокращенные контакты Hg...C менее 3.5 Å.

Помимо комплексов с циклическими ненасыщенными молекулами, в литературе есть примеры комплексов макроцикла **L1** с ациклическими π -системами, такими как полиины [156, 157] (Рисунок 44г). Однако, во всех примерах концевыми заместителями полииновой цепи являются фенильные группы, и координация с макроциклами во многом определяется взаимодействием с этими ароматическими фрагментами. Другими словами, атомы ртути макроцикла предпочтительно участвуют в дисперсионных взаимодействиях с легко поляризуемой делокализованной π -системой больших размеров, и в меньшей степени с более жесткими ацетиленовыми фрагментами.

*1.2.6.2. Структурное исследование комплексов макроцикла **L1** с небензоидными ароматическими молекулами*

Как показано в предыдущем разделе, макроцикл **L1** проявляет высокое сродство к ароматическим углеводородам бензольного ряда, что позволило выделить в индивидуальном состоянии и структурно охарактеризовать большое число комплексов. Все комплексы в кристаллическом состоянии имеют стопочное строение из чередующихся молекулы макроцикла и ароматической молекулы, объединенных за счет вторичных Hg... π связей и стэкинг π ... π взаимодействий. Представляло интерес изучить координационные свойства ртутного макроцикла по отношению к такой небензоидной системе, как циклопентадиенильное кольцо, ароматические свойства которого проявляются при наличии отрицательного заряда. Таким образом, можно ожидать дополнительной стабилизации комплексов за счет вклада электростатических взаимодействий между электрононенасыщенными атомами ртути и повышенной электронной плотностью на атомах углерода циклопентадиенильного фрагмента.

Как известно, в электронное строение молекул азулена и 6-(N,N-диметиламино)пентафульвена (ДМАПФ) значительный вклад вносят биполярные резонансные формы, несущие отрицательный заряд на пятичленном кольце [158, 159]. Поэтому можно было ожидать, что эти молекулы будут связываться с ртутным макроциклом прежде всего за счет координации с пятичленным кольцом.



Было показано, что азулен и ДМАПФ легко реагируют с макроциклом **L1** в хлористом метиле при 20°C с образованием комплексов **41** и **42** состава 1:1 [160]. Использование другого соотношения реагентов не приводит к изменению состава комплексов.

Комплекс **41** представляет собой синее кристаллическое вещество, стабильное на воздухе. Строение комплекса представлено на Рисунке 45. В кристалле образуются бесконечные стопки, представляющие собой полипалубные сэндвичи и состоящие из чередующихся молекул азулена и макроцикла. При этом пятичленное кольцо азулена расположено в пространстве между взаимно параллельными плоскостями центральных девятичленных Hg_3C_6 -колец ближайших макроциклов, в то время как остальные пять атомов углерода конденсированного семичленного кольца располагаются вне этого пространства (Рисунок 45б). Такое расположение азуленового гостя в комплексе является, по-видимому, следствием биполярной природы этой небензоидной ароматической системы, несущей, как уже отмечалось, частичный отрицательный заряд на пятичленном цикле.

Координированная молекула азулена в **41** сохраняет планарное строение и располагается почти параллельно плоскостям соседних макроциклов (межплоскостной угол 4.0°). Расстояния между плоскостью азулена и плоскостями макроциклов, рассчитанное как расстояние от центроида азулена до средней плоскости каждого макроцикла, мало отличаются друг от друга и составляют 3.20 Å (до макроцикла $\text{Hg}(1)\text{Hg}(2)\text{Hg}(3)$) и 3.27 Å (до макроцикла $\text{Hg}(1A)\text{Hg}(2A)\text{Hg}(3A)$). При этом боковой сдвиг центроида азулена относительно центроидов этих макроциклов составляет 1.56 и 2.57 Å соответственно. Сдвиг

самых макроциклов относительно друг друга составляет 2.28 Å, что приводит к лестничному строению стопок, образуемых в структуре **41**. Взаимная ориентация макроциклов в этих стопках соответствует заслоненной конформации.

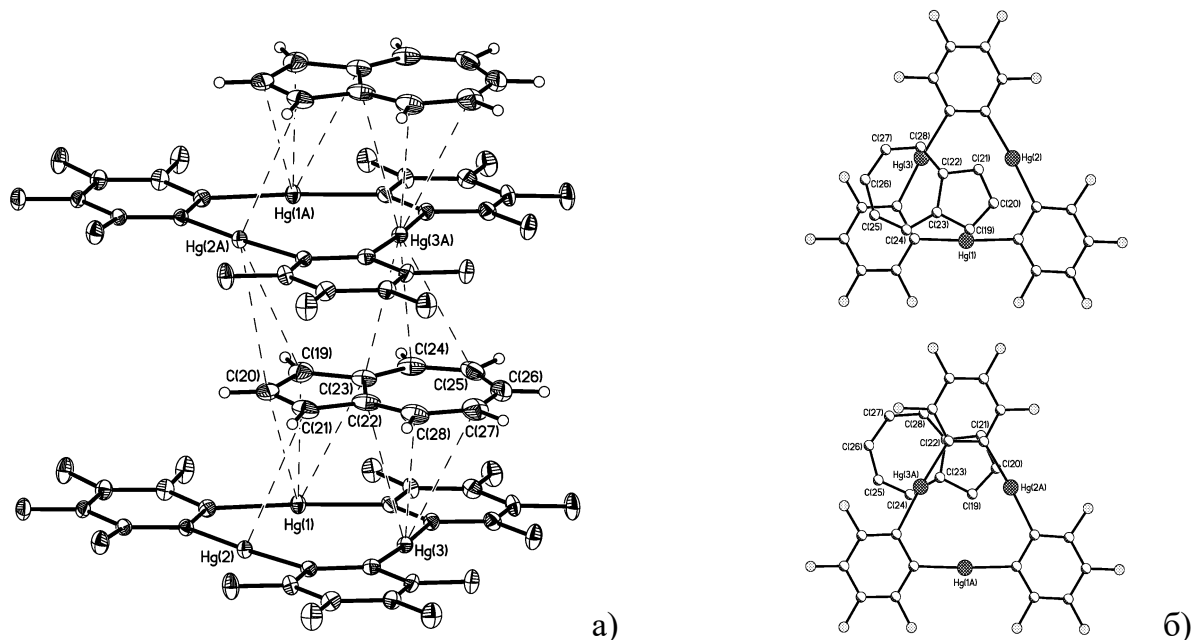


Рисунок 45. а) Фрагмент стопочной структуры комплекса **41** (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%); б) две проекции координированной молекулы азулена на плоскости ближайших макроциклов. Пунктиром показаны все укороченные контакты Hg...C в интервале 3.178(9)-3.584(9) Å.

Пятичленный цикл азуленового лиганда связан с молекулами макроцикла всеми своими атомами углерода, что указывает на предпочтительность координации именно с этим фрагментом. В семичленном кольце в координации с атомами ртути участвуют только ближайшие к пятичленному циклу атомы углерода. Все расстояния, отвечающие этим взаимодействиям, укладываются в интервал значений 3.178(9)-3.448(9) Å. При этом расстояния Hg(3)-C(27) 3.507(10) Å и Hg(3A)-C(25) 3.572(10) Å приближаются к предельным значениям для вторичных взаимодействий Hg...л и, по-видимому, в большей степени относятся к вынужденным контактам. Атом C(26) семичленного цикла не участвует во взаимодействии ни с одним из атомов ртути ближайших макроциклов. Таким образом, можно утверждать, что координация молекулы азулена с ртутным макроциклом осуществляется прежде всего за счет взаимодействий Hg...л с участием атомов углерода пятичленного цикла. При этом межплоскостные расстояния и длины укороченных контактов Hg-C (Таблица 22) укладываются в

интервалы значений, характерные для взаимодействий Hg...π с ароматическими молекулами бензольного ряда (Таблица 21). Это указывает на то, что вклад цвиттерионной резонансной структуры для молекулы азулена недостаточно велик, чтобы повлиять на прочность координации с макроциклом, однако достаточен, чтобы определить предпочтительность координации с пятичленным циклом.

Комплекс **42** представляет собой светло-желтое кристаллическое вещество, стабильное на воздухе. Строение комплекса представлено на Рисунке 46. В кристалле образуются бесконечные стопки, представляющие собой многослойные сэндвичи и состоящие из чередующихся молекул ДМАПФ и макроцикла. При этом пятичленное кольцо расположено в пространстве между взаимно параллельными плоскостями центральных девятичленных Hg₃C₆-колец ближайших макроциклов, в то время как остальная часть фульвенового лиганда располагается вне этого пространства (Рисунок 46б). Средние плоскости C₅-кольца и макроциклов почти параллельны друг другу (двугранный угол составляет 7.4°). Боковой сдвиг центроида C₅-кольца относительно центроидов соседних макроциклов фактически одинаков и заметно меньше, чем в структуре **41**, что приводит к более компактному строению стопки в структуре **42**. Главная отличительная особенность комплекса **42** заключается в том, что в этом аддукте расстояния от плоскостей обоих макроциклов до C₅-кольца гостевой молекулы существенно меньше, чем в комплексах с другими ароматическими молекулами, и составляют 3.16 и 3.17 Å. При этом в структуре **42** реализуются самые короткие контакты Hg-C (Hg(3)-C(23) 3.07(2) Å и Hg(3A)-C(22) 3.07(2) Å). Таким образом, в комплексе **42** реализуется наиболее прочная координация ароматической π-системы с ртутным макроциклом. Структурные результаты подтверждаются данными спектроскопии ЯМР ¹⁹⁹Hg, согласно которым комплекс **42** может существовать в растворе ТГФ и в отсутствии избытка лиганда [160]. Следует отметить, что для всех других аддуктов макроцикла **L1** с ароматическими молекулами, в том числе и для комплекса **41**, спектральные данные свидетельствуют о полной диссоциации комплексов в растворе. По-видимому, дополнительная стабилизация комплекса **42** происходит в результате возрастания вклада электростатического взаимодействия за счет локализации частичного отрицательного заряда на пятичленном кольце ДМАПФ.

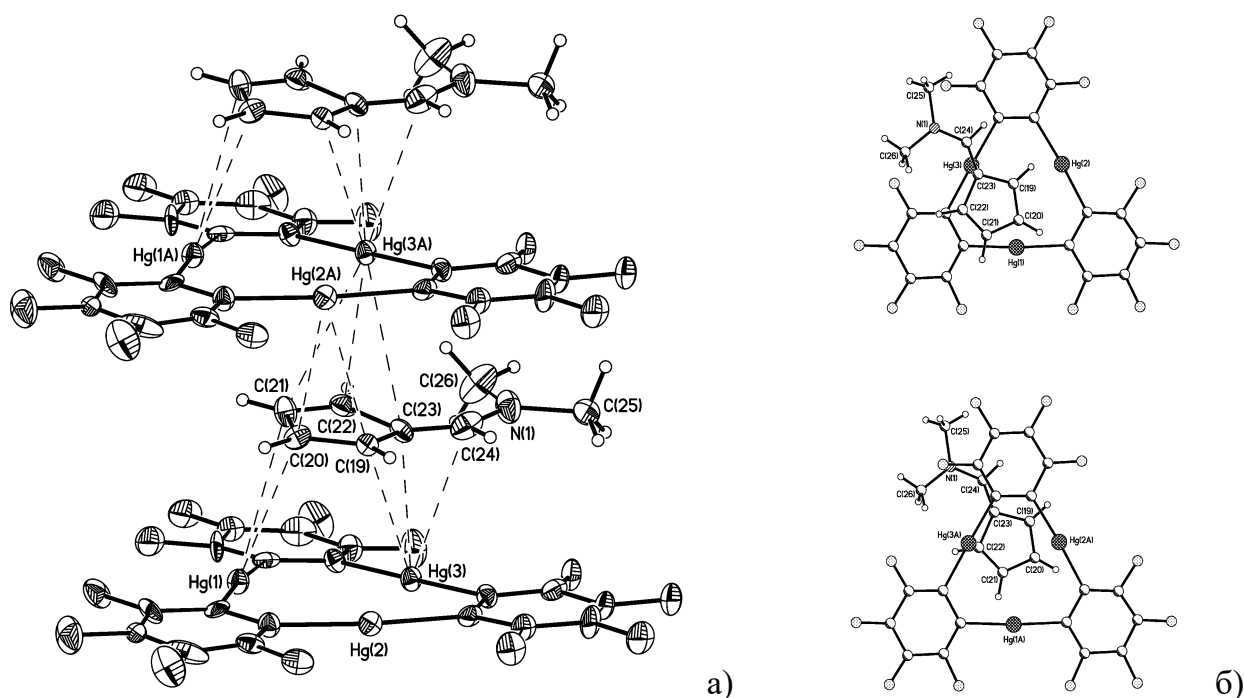


Рисунок 46. а) Фрагмент стопочной структуры комплекса **42** (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%); б) две проекции координированной молекулы ДМАПФ на плоскости ближайших макроциклов. Пунктиром показаны все укороченные контакты Hg...C в интервале 3.07(2)-3.58(2) Å.

Таблица 22. Основные геометрические характеристики комплексов **41** – **44***

Соединение	41	42	43	44
гость	(азулен)	(ДМАПФ)	(ферроцен)	(парациклофан)
Hg-C	2.054(7)-2.084(7) <2.07>	2.06(2)-2.09(2) <2.07>	2.044(14)-2.067(14) <2.06>	2.069(3)-2.076(3) <2.07>
C-Hg-C	175.7(3)-176.3(3) <175.9>	175.0(7)-178.4(7) <176.3>	174.3(7)-175.1(6) <174.8>	173.8(1)-177.1(1) <175.4>
Hg...C	3.178(9)-3.584(9) <3.41>	3.07(2)-3.58(2) <3.37>	3.189(10)-3.561(14) <3.35>	3.110(4)-3.557(4) <3.39>
α , град.	4.0	7.2	7.3	8.5
d_1, l_1, Δ_1 , Å	3.20, 3.56, 1.56	3.16, 3.31, 0.98	3.11, 3.13, 0.35	3.18, 3.20, 0.36
d_2, l_2, Δ_2 , Å	3.27, 4.16, 2.57	3.17, 3.32, 0.99	3.11, 3.13, 0.35	3.18, 3.20, 0.36
D, L, Δ , Å	6.47, 6.86, 2.28	6.32, 6.49, 1.47	9.41, 9.41, 0.0	9.17, 9.24, 1.14
ω , град.	19.4	13.1	-----	-----

* α – двугранный угол между плоскостью макроцикла и плоскостью ароматического цикла гостевой молекулы; параметры d, l, Δ, ω соответствуют обозначениям на Рисунке 42в.

Сравнение строения комплексов **41** и **42** позволяет заключить, что в молекуле ДМАПФ вклад биполярных резонансных форм с отрицательным зарядом на пятичленном кольце существенно больше, чем в молекуле азулена.

Молекулярное строение азулена и ДМАПФ при координации с ртутными макроциклами не отличается от строения этих органических молекул в свободном состоянии [159, 161, 162]. Также отсутствуют изменения и в строении самого макроцикла. Длины связей Hg-C в макроциклах в комплексах **41** и **42** имеют обычные значения, а валентные углы C-Hg-C близки к 180° (Таблица 22).

Таким образом, на примере комплексов **41** и **42** показано, что небензоидные ароматические системы способны образовывать комплексы с макроциклом **L1**. В кристаллическом состоянии эти соединения образуют стопочные упаковки, строение которых полностью аналогично описанному для комплексов с бензолом и его производными. π -Координация с атомами ртути макроцикла в комплексах **41** и **42** осуществляется в основном с участием атомов углерода пятичленного цикла органического лиганда и ее прочность возрастает с увеличением вклада отрицательно заряженной циклопентадиенильной формы этого фрагмента. Представляло интерес изучить способность к комплексообразованию с ртутным макроциклом циклопентадиенильного лиганда в составе его π -комплексов с переходными металлами, например, ферроценом. Известно, что ферроцен проявляет высокую активность в реакциях электрофильного замещения благодаря повышенной электронной плотности на атомах углерода ароматических η^5 -циклопентадиенильных лигандов. Все это позволяло ожидать, что макроцикл **L1** будет связывать ферроцен и другие металлоцены. Результаты данного исследования опубликованы нами [163] и одновременно американскими исследователями [164].

Комплекс **43** образуется при взаимодействии ферроцена с макроциклом **L1** при 20°C в диэтиловом эфире и представляет собой красно-оранжевые кристаллы, стабильные на воздухе. Строение комплекса показано на Рисунке 47. Комплекс в кристалле занимает частное положение на пересечении оси второго порядка и зеркальной плоскости (пр. гр. $C2/m$, атом железа находится в центре инверсии) и имеет уникальное строение сэндвичевого комплекса сэндвича. Молекула ферроцена располагается между взаимно-параллельными плоскостями двух

макроциклических «хозяев» и связан с каждым из них за счет донирования π -электронов η^5 -C₅H₅-лигандов на вакантные орбитали атомов Hg ближайшей молекулы **11**. Наиболее короткие расстояния Hg-C между η^5 -C₅H₅-кольцами ферроцена и молекулами макроцикла наблюдаются для атомов углерода связей C(10)-C(10C) и C(10A)-C(10B) циклопентадиенильных групп. Каждый из этих атомов углерода взаимодействует только с одним ртутным центром (Hg(2C), Hg(2) и Hg(2A), Hg(2B), соответственно). Все эти расстояния (Hg(2C)-C(10), Hg(2)-C(10C), Hg(2A)-C(10B) и Hg(2B)-C(10A) в комплексе составляют 3.189(10) Å, что существенно короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов ртути и углерода. Три оставшихся атома углерода каждого из η^5 -C₅H₅-лигандов ферроцена координированы с единственным ртутным центром ближайшей молекулы макроцикла (Hg(1) и Hg(1A), соответственно). В этом случае наиболее короткие контакты Hg-C (3.257(13) Å) реализуются для центральных атомов C(12) и C(12A) этих аллильных фрагментов. Два других атома углерода каждого из данных фрагментов (C(11), C(11C) и C(11B), C(11A), соответственно) образуют значительно более длинные контакты Hg-C (3.561(14) Å), которые приближаются к верхнему пределу для вторичных связей с участием атомов ртути и углерода. Тем не менее, можно утверждать, что все атомы углерода η^5 -C₅H₅-лигандов ферроцена вовлечены в связывание с атомами ртути макроциклов, и с другой стороны все атомы ртути каждого макроцикла участвуют в координации с Sr лигандами ферроцена.

Геометрия макроцикла и ферроцена мало меняется в результате комплексообразования. Плоскости циклопентадиенильных и ртутьуглеродных колец в соединении **43** почти параллельны друг другу (двугранный угол 7.3°). Расстояние от плоскости макроцикла до центроида Sr лиганда равно 3.11 Å. Это заметно меньше, чем в комплексах с гостевыми молекулами бензольного ряда (Таблица 21), и меньше, чем в комплексах **41** и **42**. При этом боковой сдвиг центроидов макроцикла и координированного с ним Sr кольца почти отсутствует и составляет 0.35 Å. Такое взаимное расположение приводит к тому, что все три атома ртути макроцикла образуют заметно укороченные контакты с атомами углерода Sr лиганда (3.189(10)-3.257(13) Å). Это показывает, что η^5 -координация циклопентадиенильного лиганда с переходным металлом не влияет на

координирующие свойства π -системы этого ароматического фрагмента по отношению к ртутному макроциклу **L1**. Однако, в отличие от всех описанных выше комплексов с плоскими ароматическими молекулами, комплекс с ферроценом имеет сэндвичевое строение. Взаимная ориентация молекул макроцикла в сэндвичевом комплексе **43** соответствует заторможенной конформации. Расстояние между параллельными макроциклами в комплексе составляет 9.41 Å, а боковой сдвиг их центроидов относительно друг друга отсутствует. Строение сэндвичевого комплекса **43** аналогично комплексам **35** с ацетилацетоном (межплоскостное расстояние 8.75 Å, боковой сдвиг 1.89 Å) и **39** с *n*-бензохиноном (межплоскостное расстояние 9.37 Å, боковой сдвиг 1.13 Å).

В кристалле **43** сэндвичевые комплексы образуют стопки, в которых молекулы обращены друг к другу внешними сторонами ртутных макроциклов (расстояние между средними плоскостями 3.35 Å, боковой сдвиг 2.16 Å, соседние макроциклы находятся в заторможенной конформации). Расположение соседних макроциклов в стопке таково, что атомы Hg2 образуют укороченные межмолекулярные контакты Hg...Hg (3.3905(9) Å), а атом Hg1 находится примерно над центром одного из фениленовых колец с расстояниями Hg...C (3.51-3.78(1) Å) и расстоянием до центроида этого кольца 3.37 Å (Рисунок 47б). Наиболее близкое совпадение наблюдается при сравнении с кристаллической структурой комплекса с *n*-бензохиноном (комплекс **39**). Для сравнения, комплексы **39** формируют бесконечные стопки (Рисунок 39б) за счет укороченных межмолекулярных контактов Hg...Hg 3.447(1) Å и Hg...C 3.44-3.76 Å между макроциклическими молекулами соседних комплексов. Расстояние между плоскостями соседних макроциклов в стопке составляет 3.36 Å, параллельный сдвиг относительно друг друга равен 2.40 Å. Соседние макроциклы в стопке объединены центром инверсии и их взаимная ориентация соответствует заторможенной конформации.

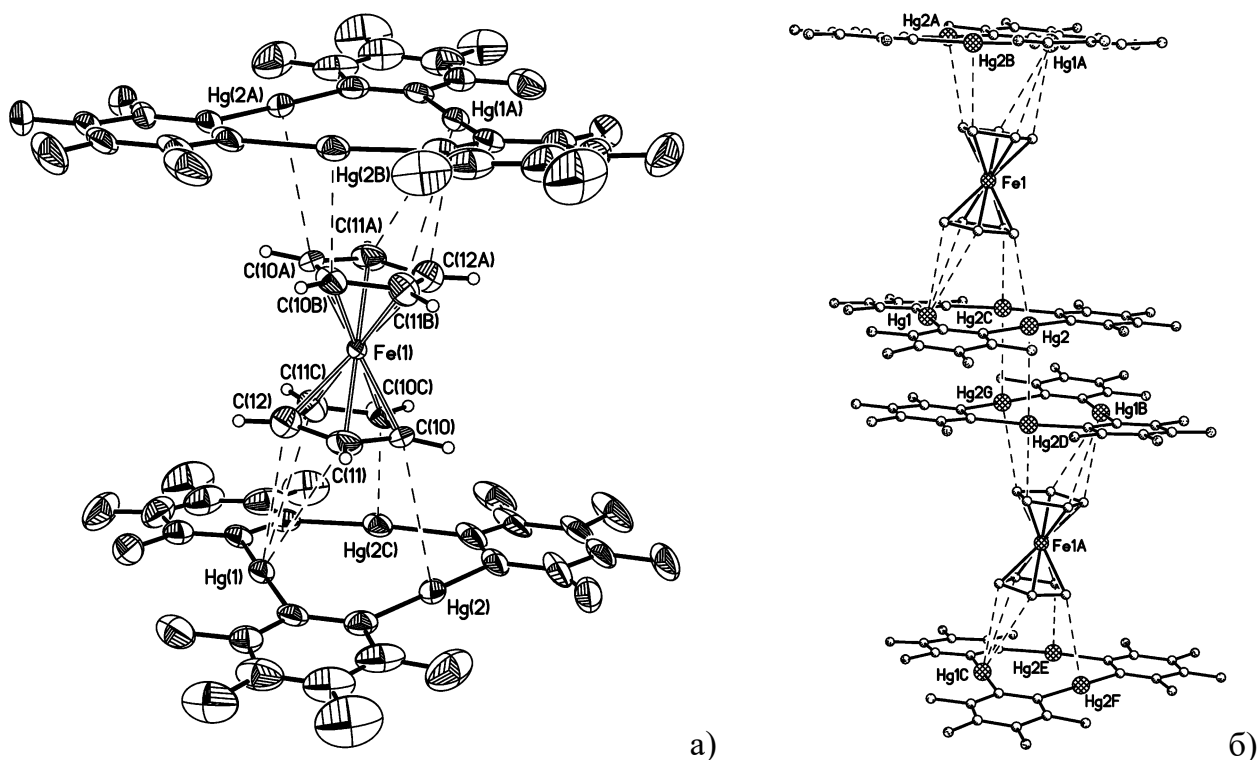


Рисунок 47. а) Структура сэндвичевого комплекса **43** с ферроценом; б) стопочная упаковка сэндвичевых комплексов в кристалле, пунктиром показаны только укороченные межмолекулярные контакты Hg...Hg 3.3905(9) Å.

Помимо комплекса **43** с ферроценом, в работе [164] был структурно охарактеризован комплекс макроцикла **L1** с никелоценом. Его строение полностью аналогично комплексу с ферроценом (изоструктурные кристаллы). Кроме того, описано строение серии аддуктов макроцикла **L1** с необычными аналогами ферроцена, пентафосаферроценом и пентаарсаферроценом [$\text{Cr}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-E}_5)$], где E = P или As [165] (Рисунок 48а,б). В этих соединениях одно из циклопентадиенильных колец заменено на циклический P₅ или As₅ лиганд. Поскольку гетероциклические лиганды являются изолобальными аналогами Cr лиганда, можно было ожидать для этих комплексов такой же π-координации с ртутным макроциклом, как и для ферроцена. Действительно, при координации пентаарсаферроцена с макроциклом **L1** почти параллельное расположение As₅ лиганда к плоскости макроцикла (двугранный угол 10.7°) и укороченные контакты Hg...As (3.3014(4)-3.4201(5) Å) с тремя из пяти атомов мышьяка гетероцикла свидетельствуют об участии π плотности кратных связей As-As во взаимодействии с атомами ртути (Рисунок 48б). Неожиданно, при координации пентафосаферроцена с макроциклом **L1** реализуется совершенно иной тип

комплекса с почти перпендикулярным расположением P₅ лиганда к плоскости макроцикла (двугранный угол 62.3°). Один из пяти атомов фосфора участвует в η³-координации с макроциклом с расстояниями Hg...P 3.2878(9)-3.5281(11) Å. Еще один атом фосфора гетероцикла образует укороченный контакт Hg...P 3.5265(10) Å с соседним макроциклом в centrosymmetric димере сэндвичевого строения (Рисунок 48а). В работе [165] продемонстрировано, что аналогичная координация пентафосаферроцена с макроциклом исключительно по неподеленным парам атомов фосфора осуществляется независимо от стерической нагруженности заместителей в циклопентадиенильном лиганде пентафосаферроцена (определено строение еще трех аддуктов такого же строения с [Cp^RFe(η⁵-P₅)], где Cp^R = C₅H_{5-n}ⁿBu_n, n=1-3). Таким образом, появление в гетероциклическом π-лиганде альтернативных центров координации с атомами ртути макроцикла может существенно изменить структуру образующихся аддуктов. В случае более электроотрицательных и менее диффузных атомов фосфора координация осуществляется исключительно по неподеленным парам атомов фосфора, а не по кратным связям P-P. Более того, координация по неподеленным парам атомов фосфора оказывается предпочтительней π-координации даже с циклопентадиенильным лигандом. Этот вывод подтверждается строением нескольких аддуктов макроцикла **L1** с трехпалубным сэндвичевым комплексом молибдена [(CpMo)₂(μ-η⁶:η⁶-P₆)] [166]. Эти аддукты в кристалле могут образовывать комплексы двух типов, цепочечные многопалубные структуры состава 1:1 и сэндвичевые комплексы состава 2:1. Однако взаимное расположение макроциклов и трехпалубного сэндвичевого комплекса молибдена во всех случаях сохраняется и связывание между ними реализуется за счет η³-координации двух атомов фосфора P₆ лиганда с двумя макроциклами с расстояниями Hg...P 3.195(3)-3.508(2) Å <3.36 Å>, а Cp лиганды не участвуют в координации с атомами ртути (Рисунок 48в).

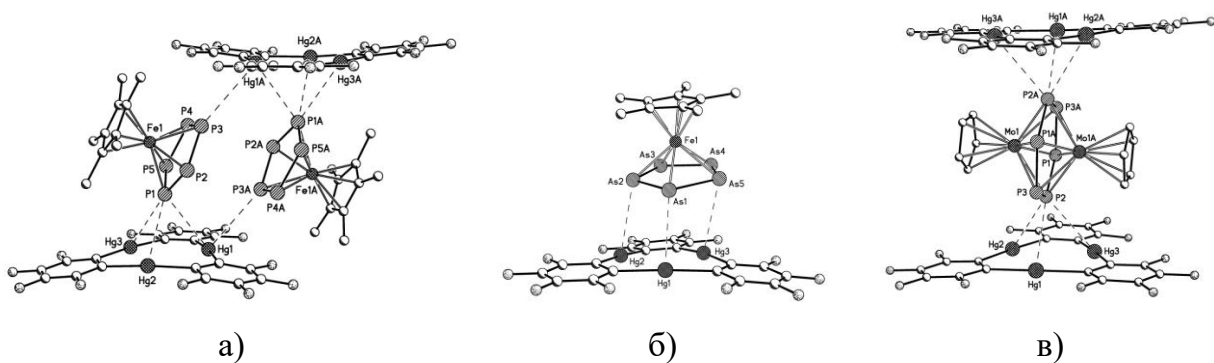


Рисунок 48. Структура аддуктов макроцикла **L1** с гетероциклическими аналогами металлоценов (согласно литературным данным [165, 166]): а) сэндвичевый димер для комплекса с $[\text{Cr}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**JOVVIB**); б) комплекс с $[\text{Cr}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ (**JOVVOH**); в) сэндвичевый комплекс с $[(\text{CrMo})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-P}_6)]$ (**ADAJAS**).

Как продемонстрировано на примере комплекса с ферроценом, изменение объема гостевой молекулы оказывает существенное влияние на состав и строение образующихся аддуктов при взаимодействии с макроциклом **L1**. Так, при комплексообразовании с плоскими ароматическими молекулами образуются стопочные структуры состава 1:1. А для металлоценов, имеющих трехмерную структуру, комплексообразование с ртутным макроциклом приводит к сэндвичевым комплексам состава 2:1. Этот результат дополнительно подтвержден нами на примере комплекса с [2.2]парациклофаном [167]. Как известно, [2.2]парациклофан представляет собой двухпалубную систему, в которой два бензольных кольца связаны по *пара* положениям двумя этиленовыми мостиками. Согласно прецизионным рентгенодифракционным данным и квантово-химическим расчетам в парациклофане наблюдается концентрация электронной плотности с внешней стороны бензольных фрагментов [168], что должно способствовать координации с ртутным макроциклом. Действительно, при медленном испарении раствора парациклофана с макроциклом **L1** в хлористом метиле образуется бесцветное кристаллическое вещество, состав и строение которого не зависит от соотношения исходных реагентов. Образующийся комплекс **44** имеет сэндвичевое строение (Рисунок 49). Молекула парациклофана располагается между взаимно параллельными плоскостями макроциклов (комплекс в кристалле находится в частном положении на центре инверсии) и координирована с каждым из них за счет вторичных Hg...π взаимодействий. Боковой сдвиг центроидов макроцикла и координированного с ним бензольного кольца почти отсутствует и составляет 0.36

Å. В результате каждый атом ртути макроцикла образует два относительно коротких контакта с одной из связей С-С бензольного кольца парациклофана. Таким образом, каждый бензольный фрагмент парациклофана связан с тремя атомами ртути координированного с ним макроцикла по $\eta^2:\eta^2:\eta^2$ типу. Шесть расстояний Hg-C лежат в интервале значений 3.110(4)-3.557(4) Å (среднее 3.39 Å). Следует отметить, что все эти расстояния короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов ртути и углерода и соответствуют типичным расстояниям в комплексах макроцикла **L1** с ароматическими молекулами (см. Таблицу 21). Расстояние Hg(1)-C(2) 3.110(4) Å в комплексе **44** заметно короче расстояний Hg-C в большинстве комплексов с другими ароматическими молекулами, однако самое короткое расстояние Hg-C 3.07 Å наблюдается в комплексе **42** с ДМАПФ. Как и во всех описанных выше комплексах макроцикла **L1** с ароматическими молекулами, координация не приводит к значимому изменению строения молекул гостя и хозяина. Как и в свободном парациклофане [168], бензольные кольца в комплексе **44** имеют конформацию уплощенной ванны (выход атомов C(1) и C(4) на 0.152 Å из плоскости остальных четырех атомов цикла). Длины связей С-С в парациклофане не меняются при координации с макроциклом. Валентные углы С-Hg-C в макроцикле составляют 173.8(1), 175.2(1) и 177.1(1)° и близки к 180°.

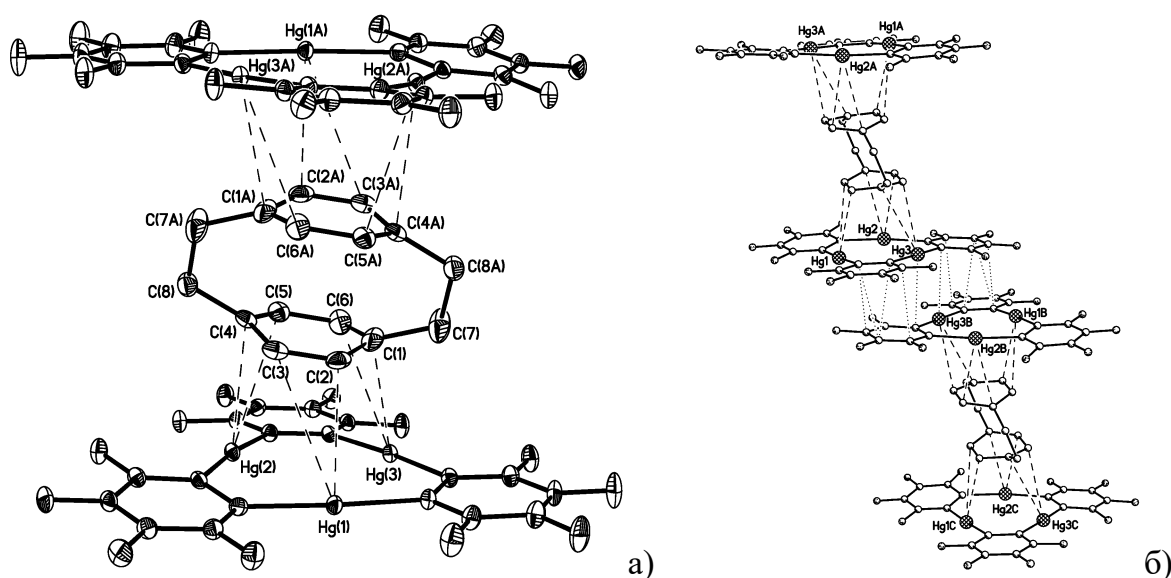


Рисунок 49. а) Строение сэндвичевого комплекса **44** с [2.2]парациклофаном; б) лестничная упаковка сэндвичевых комплексов в кристалле (показаны только наиболее короткие межмолекулярные контакты Hg...C, Hg...F и C...C).

Следует отметить, что аналогично комплексу с ферроценом в сэндвичевом комплексе **44** плоскости макроциклов и ароматических фрагментов гостевой молекулы незначительно отклоняются от параллельного расположения. Плоскость C(2)C(3)C(5)C(6) шестичленного цикла парациклофана образует двугранный угол 8.5° с плоскостью макроцикла. Взаимная ориентация молекул макроцикла в сэндвичевом комплексе **44** соответствует заторможенной конформации. Расстояние между параллельными макроциклами в комплексе составляет 9.17 \AA , а боковой сдвиг их центроидов относительно друг друга составляет 1.14 \AA (для сравнения в комплексе с ферроценом боковой сдвиг отсутствует). Несмотря на близкое совпадение строения сэндвичевых комплексов **43** и **44** их упаковка в кристалле заметно отличается. Комплексы **44** существенно сдвинуты относительно друг друга, что не позволяет выделить стопочный фрагмент, как это наблюдается в кристаллических структурах комплексов **39** и **43**. Расположение соседних комплексов в кристалле **44** (Рисунок 49б) подобно лестничной упаковке сэндвичевых комплексов **40** (Рисунок 40б), хотя строение самого сэндвичевого комплекса в этих двух структурах довольно сильно отличается (в сэндвичевом комплексе **40** макроциклы существенно сдвинуты относительно друг друга на 4.42 \AA). В лестничной упаковке в кристалле **44** расстояние между средними плоскостями соседних макроциклов составляет 3.42 \AA , а их боковой сдвиг относительно друг друга составляет 4.36 \AA (для сравнения, в структуре **40** эти величины составляют 3.35 и 5.04 \AA соответственно). Соседние макроциклы перекрываются попарно двумя перфторфениленовыми кольцами (расстояние между их центроидами 3.81 \AA , кратчайшие расстояния C...C укладываются в интервал значений 3.22 - 3.51 \AA). При этом реализуется небольшое число укороченных контактов Hg...C 3.38 - 3.65 \AA и Hg(3)...Hg(3)_{1-x,1-y,1-z} $3.917(1) \text{ \AA}$.

Таким образом, на основании структурных исследований большой серии комплексов макроцикла **L1** с ароматическими молекулами можно выявить следующие основные тенденции строения этих аддуктов в кристаллическом состоянии:

- 1) Если гостевая молекула имеет плоское или близкое к плоскому строение (двумерная ароматическая система), то реализуется стопочная упаковка чередующихся молекул ароматического соединения и макроцикла с примерно параллельным расположением их плоскостей. Межплоскостные расстояния между плоскими фрагментами гостевой молекулы и макроцикла в стопках варьируют в узком диапазоне значений 3.2-3.5 Å, а сами стопки имеют наклонное строение с углом между направлением роста стопки и перпендикуляром к плоскостям макроциклов 12-24° (наклон стопки образуется в результате параллельного сдвига ароматической молекулы гостя относительно соседних макроциклов). Единственное исключение из этого обширного семейства стопочных структур состава 1:1 – комплекс макроцикла **L1** с тетрагидрофульваленом (PAGLEP), имеющий сэндвичевое строение. Можно предположить, что изменение структурного типа комплекса в этом случае определяется конкурирующим влиянием координации по неподеленным парам атомов серы.
- 2) Взаимодействие атомов ртути макроцикла с π -системой гостевой молекулы во многом имеет дисперсионный характер, что подтверждается возрастанием прочности координации с увеличением размера делокализованной π -системы гостя. Взаимодействие также характеризуется вкладом кулоновских (электростатических) сил, что проявляется в предпочтительности координации с частично отрицательно заряженным ароматическим фрагментом в биполярных молекулах, как, например, в молекуле азулена или амина производном фульвена (ДМАПФ).
- 3) Если ароматические фрагменты в гостевой молекуле не находятся в одной плоскости, а разнесены в пространстве, образуя трехмерную молекулу (циклопентадиенильные лиганды в металлоценах или бензольные фрагменты в парациклофане), то при взаимодействии с макроциклом **L1** образуются

сэндвичевые комплексы состава 2:1. В этих комплексах макроциклические молекулы параллельны с межплоскостным расстоянием 9.2-9.4 Å. Строение комплексов аналогично строению сэндвичевых комплексов с бифункциональными нейтральными основаниями Льюиса. В кристаллах сэндвичевые комплексы образуют стопочные упаковки, отличающиеся величиной бокового сдвига соседних молекул макроцикла. Эта величина может меняться в широких пределах от 0 до 5 Å (при больших значениях упаковка описывается как лестничная). Однако во всех кристаллических структурах сэндвичевые комплексы параллельны друг другу, межплоскостное расстояние между макроциклами соседних комплексов составляет 3.3-3.4 Å. Следует отметить, что для нейтральных комплексов с бифункциональными основаниями Льюиса, помимо сэндвичевых комплексов, характерно образование и многопалубных стопочных структур (комплексы **37** и **38**) аналогичных комплексам с плоскими ароматическими молекулами.

- 4) Подавляющее число кристаллических структур комплексов с ароматическими молекулами состоит из стопок, расположенных под углом друг к другу (угол θ в Таблице 21). Есть всего несколько комплексов, в кристаллических структурах которых стопки параллельны: комплекс с бензолом (**ABELUO**), с бифенилом (**MOXMER**) и с фенантроном (**GERCUC**). Напротив, сэндвичевые комплексы в кристаллах всегда параллельны друг другу и упаковываются с вертикальным сдвигом, величина которого зависит от межплоскостного расстояния в сэндвичевом фрагменте. Это расстояние во всех комплексах кратно 3.0-3.5 Å, что соответствует стэкинг контакту соседних макроциклов. В комплексах с расстоянием между макроциклами в сэндвичевом фрагменте 6.5-7.1 Å (комплексы 1:1 с плоскими ароматическими молекулами с параллельным расположением стопок, сэндвичевые комплексы **37** и с тетрагидрофульваленом **PAGLEP**) сдвиг по вертикали соседних сэндвичевых фрагментов составляет половину высоты. А в комплексах с расстоянием между макроциклами в сэндвичевом фрагменте 8.8-9.4 Å (комплексы **35**, **38**, **39**, **40**, **43** и **44**) сдвиг по вертикали соседних сэндвичевых фрагментов составляет 1/3 высоты.

1.2.7. Комплексы с краун-эфирами и их тиа аналогами

Для полиртутьсодержащих макроциклов, таких как циклическая тримерная *o*-фениленртуть, *o*-карборанилртутные макроциклы и др., в литературе часто используется термин «антикрауны». Это название возникло из самой идеи использования этих и подобных макроциклических соединений, содержащих несколько льюисово кислотных атомов, для связывания анионов, что делает их своеобразными антиподами краун-эфиров. В противоположность краун-эфирам и их тиа и аза аналогам, являющимся макроциклическими основаниями Льюиса и проявляющими высокое сродство к различным катионам, антикрауны способны координировать различные анионы и нейтральные основания Льюиса. Такая заряд-обращенная аналогия предполагает возможность комплексообразования между краун соединениями и антикраунами. Действительно, нашими соавторами получена серия комплексов макроцикла **L1** с различными краун-эфирами и их гетеро аналогами. Ниже приводятся данные о строении этих необычных соединений в кристаллическом состоянии [169, 170, 171].

1.2.7.1. Комплексы с краун-эфирами

Все соединения представляют собой кристаллические вещества, полученные при взаимодействии макроцикла **L1** с соответствующим краун-эфиром в диэтиловом эфире или хлористом метиле как растворителе (подробности химических экспериментов приведены в работе [169]). Здесь лишь отметим, что комплексы с [15]краун-5 и [18]краун-6 всегда содержат молекулы воды, участвующие в связывании как с ртутным макроциклом, так и с краун-эфиром. Для [12]краун-4 удается выделить комплексы двух типов, с координированной молекулой воды и безводный аддукт. А для 1,3,5-триоксана независимо от наличия или отсутствия воды в исходных реагентах всегда получается безводный аддукт состава 1:1.

Рассмотрим строение комплексов с 1,3,5-триоксаном (**45**) и [12]краун-4 (**46**), содержащие только молекулы ртутного макроцикла и краун-эфира. Комплекс **45** (Рисунок 50) имеет состав 1:1 и представляет собой клеточную структуру. Обе молекулы, ртутный макроцикл и 1,3,5-триоксан, выступают как тридентатные лиганды и связаны друг с другом тремя вторичными координационными связями

Hg-O. В кристалле присутствуют два кристаллографически независимых комплекса **45A** и **45B**, строение которых фактически совпадает.

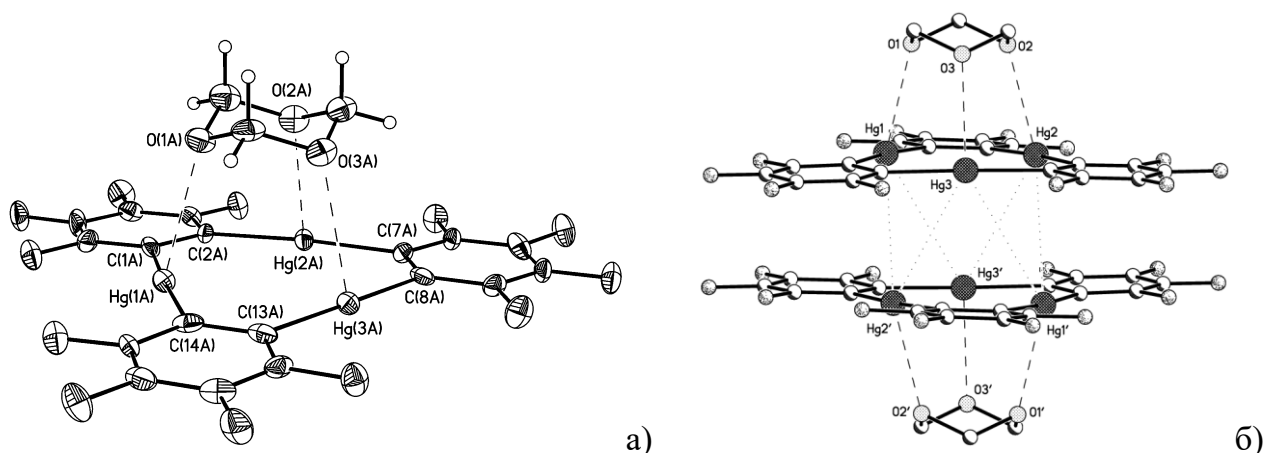


Рисунок 50. а) Строение одного из двух кристаллографически независимых комплексов **45** (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%); б) центросимметричный димер в кристалле.

Таблица 23. Некоторые геометрические параметры комплекса **45**.

Комплекс	45A	45B
Hg-C	2.067(8)-2.090(8) <2.08>	2.064(8)-2.081(8) <2.07>
C-Hg-C	174.5(3)-176.2(3) <175.1>	174.1(3)-175.4(3) <174.9>
Hg(1)-O(1)	2.830(6)	2.906(6)
Hg(2)-O(2)	2.885(6)	2.821(6)
Hg(3)-O(3)	2.849(6)	2.947(6)

Расстояния Hg-O укладываются в узкий интервал значений 2.821(6)-2.947(6) Å (среднее 2.87 Å, Таблица 23). При образовании комплекса молекула триоксана сохраняет конформацию кресло и строение ртутного макроцикла не меняется. Плоскость, образованная тремя атомами кислорода триоксана почти параллельна плоскости макроцикла (двугранный угол составляет 0.4° и 2.0° в **45A** и **45B** соответственно).

В кристалле комплексы **45** образуют центросимметричные димеры (Рисунок 50б) аналогичные описанным выше для пирамидальных комплексов с бутиронитрилом (**23**), ацетоном (PABLUA) и др. Межплоскостное расстояние между

взаимно параллельными плоскостями макроциклов в димерах комплексов **45** составляет 3.38 и 3.34 Å для **45A** и **45B** соответственно. При этом параллельный сдвиг макроциклов в каждом димере незначителен и составляет 0.27 и 0.84 Å соответственно. Между макроциклами в димерах реализуются укороченные контакты Hg...Hg 3.770(1)-4.156(1) Å, Hg...C 3.359(8)-3.756(8) Å, C...C 3.33(1)-3.57(1) Å.

Строение комплекса **46** в кристалле представлено на Рисунке 51. Комплекс состава 2:1 имеет сэндвичевую структуру и находится в частном положении на центре инверсии, расположенном в центре [12]краун-4. Молекула краун-эфира расположена между взаимно параллельными макроциклами и координирована с каждым из них за счет вторичных Hg-O взаимодействий. Однако, из-за несоответствия симметрии трехрутного макроцикла и краун-эфира с четырьмя атомами кислорода, координация с каждым из макроциклов существенно менее симметрична, чем в комплексе **45**. В комплексе **46** с каждым макроциклом монодентатно связаны только два атома кислорода краун-эфира, Hg(1)-O(1) 2.804(3) Å и Hg(2)-O(2) 3.083(3) Å. Контакт Hg(1)...O(2) 3.493(3) Å существенно длиннее, и, хотя формально укладывается в сумму ван-дер-ваальсовых радиусов, по-видимому, относится к вынужденным контактам. Атом Hg(3) не участвует в связывании с краун-эфиром (расстояние Hg(3)...O(2) 3.985(3) Å). Расстояние между плоскостями макроциклов в сэндвичевом комплексе **46** составляет 7.10 Å, боковой сдвиг их центроидов равен 5.16 Å.

В кристалле сэндвичевые комплексы **46** образуют бесконечные стопки за счет укороченных межмолекулярных контактов Hg...Hg, Hg...C и C...C между макроциклическими молекулами соседних комплексов (Hg(1)...Hg(2)_{2-x,y,2-z} 3.723(1) Å, Hg...C 3.411(5)-3.707(5) Å, C...C 3.32(1)-3.59(1) Å). Расстояние между плоскостями соседних макроциклов в стопке составляет 3.36 Å, параллельный сдвиг относительно друг друга равен 0.74 Å. Соседние макроциклы в стопке объединены центром инверсии и их взаимная ориентация соответствует заторможенной конформации. Таким образом, взаимное расположение соседних макроциклов в стопочной структуре аналогично расположению макроциклов в centrosymmetric димерах комплексов **45**, а также некоторых других

пирамидальных комплексов (например, комплексы с бутиронитрилом **23**, ацетоном PABLUА, ацетоуксусным эфиром **36**).

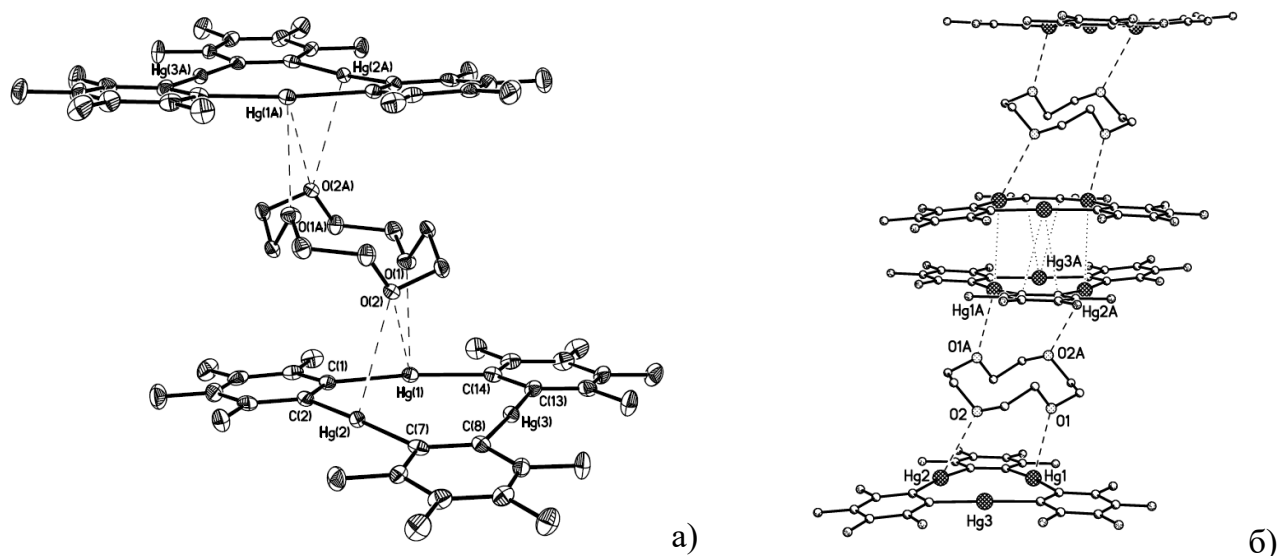


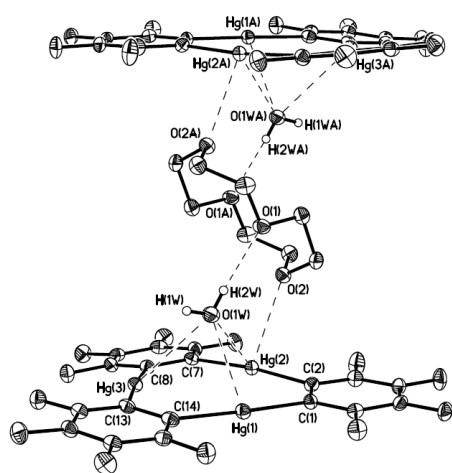
Рисунок 51. а) Структура сэндвичевого комплекса **46** (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%, атомы водорода не показаны); б) фрагмент стопочной упаковки комплексов в кристалле.

Стопочная упаковка сэндвичевых комплексов **46** близко совпадает с описанным выше для других сэндвичевых комплексов (например, комплекс **39** с *n*-бензохиноном, или комплекс **43** с ферроценом). Однако, взаимное расположение соседних стопок в кристалле **46** принципиально отличается от всех описанных выше кристаллических структур сэндвичевых комплексов с параллельным расположением макроциклов. В этих структурах соседние стопочные мотивы параллельны друг другу и располагаются со сдвигом по вертикали, образуя взаимопроникающие упаковки. В структуре **46** стопочные мотивы непараллельны и образуют угол 44.5°. Такое угловое расположение стопок характерно для комплексов 1:1 с ароматическими молекулами (Таблица 21). Можно предположить, что протяженное в плоскости строение гостя и в случае полиароматических молекул и в случае краун-эфира не способствует взаимному проникновению сэндвичевых фрагментов и приводит к реализации углового расположения соседних стопочных мотивов.

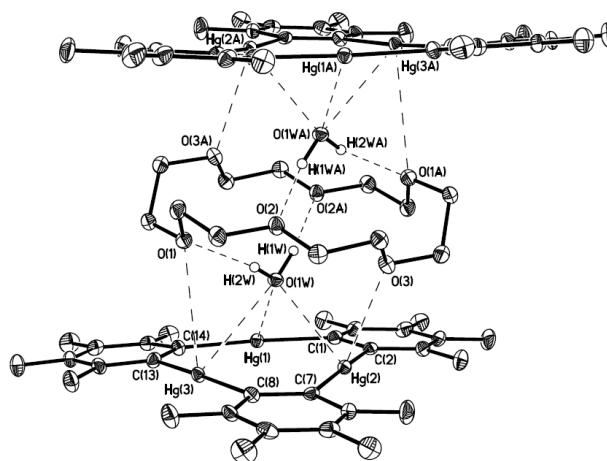
Присутствие воды либо в исходном [12]краун-4, либо в атмосфере проведения реакции, приводит к выделению комплекса **47** состава $\{[(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3]_2\{[12]\text{краун-4}\}(\text{H}_2\text{O})_2\}$. Комплекс имеет сэндвичевое строение и содержит одну молекулу краун-

эфира и две молекулы воды в пространстве между взаимно параллельными ртутными макроциклами (Рисунок 52а). Комплекс находится в частном положении на центре инверсии, расположенном в центре [12]краун-4. Каждая молекула воды в этом супрамолекулярном ассоциате кооперативно связана через атом кислорода с тремя атомами ртути соседнего макроцикла, и за счет водородной связи с одним из атомов кислорода краун-эфира. Расстояния Hg-O в этом координационном фрагменте составляют 2.864(3), 3.142(3) и 3.038(3) Å (расстояние от атома кислорода до плоскости макроцикла равно 2.19 Å). В образовании водородной связи участвует один протон H(2W) молекулы воды и атом O(1) краун-эфира (отметим, что высокое качество рентгенодифракционных данных для комплекса **47** позволило выявить и уточнить положение обоих атомов водорода на молекуле воды). Второй атом водорода H(1W) молекулы воды не участвует в каких-либо специфических межмолекулярных взаимодействиях. Комплекс дополнительно стабилизирован за счет монодентатного взаимодействия одного из атомов ртути каждого макроцикла с ближайшим атомом кислорода [12]краун-4 (Hg(2)-O(2) 2.830(2) Å). Таким образом, в комплексе **47** из четырех атомов кислорода [12]краун-4 в координации с ртутными макроциклами участвуют только два атома кислорода, а два других вовлечены в H-связывание с молекулами воды. Расстояние между плоскостями макроциклов в сэндвичевом комплексе **47** составляет 9.05 Å, боковой сдвиг их центроидов равен 5.06 Å.

Комплексы аналогичного состава, т.е. содержащие две молекулы воды и молекулу краун эфира в сэндвичевом фрагменте, получены для [18]краун-6 (комплекс **48**, Рисунок 52б) и [15]краун-5 (комплекс **49**). Основные характеристики комплексов **47-49** собраны в Таблице 24. Многочисленные попытки получить безводные аддукты для этих краун-эфиров не увенчались успехом.



а)



б)

Рисунок 52. Строение сэндвичевых комплексов **47** (а) и **48** (б) (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%, атомы водорода в молекулах [12]краун-4 и [18]краун-6 не показаны).

Таблица 24. Основные характеристики сэндвичевых комплексов **47-49**

Комплекс	47	48	49
Hg-C	2.062(3)-2.081(3) <2.07>	2.065(4)-2.077(4) <2.07>	2.069(6)-2.083(6) <2.07>
C-Hg-C	173.5(1)-176.3(1) <175.2>	174.5(1)-176.0(1) <175.0>	173.9(2)-177.9(2) <176.2>
Hg-O _{вода} (η^3 -H ₂ O)	2.864(3)-3.142(3) <3.01>	2.771(2)-3.120(3) <2.90>	2.757(5)-3.135(5) <2.92>
d(Hg ₃ ...O _{вода})	2.19	2.04	2.03, 2.10
Hg-O _{краун} (η^1)	2.830(2)	3.186(4), 3.277(4)	3.593(4)
d(Hg ₃ ...O _{краун})	2.60	2.84, 3.31	3.52
O _{вода} ...O _{краун} (H-связь)	2.791(4), 173(4) [°]	2.752(4), 147(5) [°] 2.834(5), 165(5) [°]	2.842(7), 174(9) [°] 2.825(6), 175(6) [°] 2.807(7), 173(8) [°] 2.758(7), 162(10) [°]
d, Δ^a	9.05, 5.06	7.84, 1.76	8.30, 1.10

^{a)} d – расстояние между плоскостями макроциклов в сэндвичевом фрагменте; Δ – боковой сдвиг макроциклов относительно друг друга в сэндвичевом фрагменте.

При проведении опытов с [18]краун-6 предполагалось образование особенно устойчивого аддукта с учетом комплементарности молекул трехрутного макроцикла и этого краун-эфира (в случае его короноподобного строения). Однако, и в этом случае η^3 -координация ртутного макроцикла с атомом кислорода молекулы воды оказывается более предпочтительной и определяет общее строение комплекса (Рисунок 52б). Как и в случае комплексов с [12]краун-4, комплекс **48** находится в частном положении на центре инверсии, расположенном в центре краун-эфира. Каждая молекула воды в комплексе **48** кооперативно связана через атом кислорода с тремя атомами ртути соседнего макроцикла, и образует две водородных связи с двумя атомами кислорода краун-эфира. Расстояния Hg-O в этом координационном фрагменте составляют 2.816(2), 2.773(2) и 3.123(2) Å (расстояние от атома кислорода до плоскости макроцикла равно 2.04 Å), что несколько меньше чем в комплексе **47**. В водородных связях участвуют оба протона молекулы воды и атомы O(1) и O(2A)_{-x+2,-y+1,-z+2} краун-эфира. Дополнительная стабилизация комплекса происходит в результате монодентатной координации двух атомов ртути каждого макроцикла с ближайшими атомами кислорода [18]краун-6 (Hg(2)-O(3) 3.186(4) Å и Hg(3)-O(1) 3.277(4) Å). Расстояния Hg-O, отвечающие взаимодействию краун-антикраун в комплексе **48** заметно увеличены, по сравнению с аналогичным расстоянием в комплексе **47**, но без сомнения отвечают вторичным взаимодействиям.

В сэндвичевом комплексе **48** ртутные макроциклы параллельны друг другу и находятся на расстоянии 7.84 Å, боковой сдвиг их центроидов равен 1.76 Å. Более компактное строение комплекса **48**, по сравнению с **47**, определяется различием в ориентации краун-эфирного цикла относительно плоскости антикрауна. Так в комплексе **47** средняя плоскость краун-эфирного цикла, проведенная через все неводородные атомы молекулы [12]краун-4, образует с плоскостью ртутного макроцикла угол 43.5°. А в комплексе **48** аналогичные плоскости почти параллельны (двугранный угол равен 8.7°). Несмотря на существенные различия в строении сэндвичевых комплексов **47** и **48**, их упаковка в кристалле схожа. В этих кристаллических структурах трудно выделить стопочную упаковку сэндвичевых комплексов из-за незначительной степени перекрывания макроциклических молекул соседних комплексов (боковой сдвиг соседних макроциклов составляет

4.57 и 4.82 Å при межплоскостном расстоянии 3.34 и 3.54 Å, соответственно). Соседние макроциклы связаны центром симметрии и перекрываются попарно двумя перфторфениленовыми кольцами (расстояние между их центроидами 3.70 и 3.51 Å соответственно для **47** и **48**, кратчайшие расстояния С...С укладываются в интервал значений 3.25-3.56 Å). При этом почти отсутствуют укороченные контакты Hg...C и реализуется только один контакт Hg(2)...Hg(2) 4.021(1) и 3.749(1) Å для **47** и **48** соответственно (Рисунок 53а). Расположение соседних комплексов в кристаллах **47** и **48** подобно лестничной упаковке сэндвичевых комплексов **40** и **44** (Рисунки 40б и 49б). Общая характеристика этих упаковок заключается в параллельном расположении лестничных мотивов сдвинутых в вертикальном направлении примерно на 1/3 высоты сэндвичевого фрагмента. Взаимопроникновение соседних лестничных стопок приводит к дополнительным стэкинг контактам с участием третьего фениленового кольца каждого макроцикла.

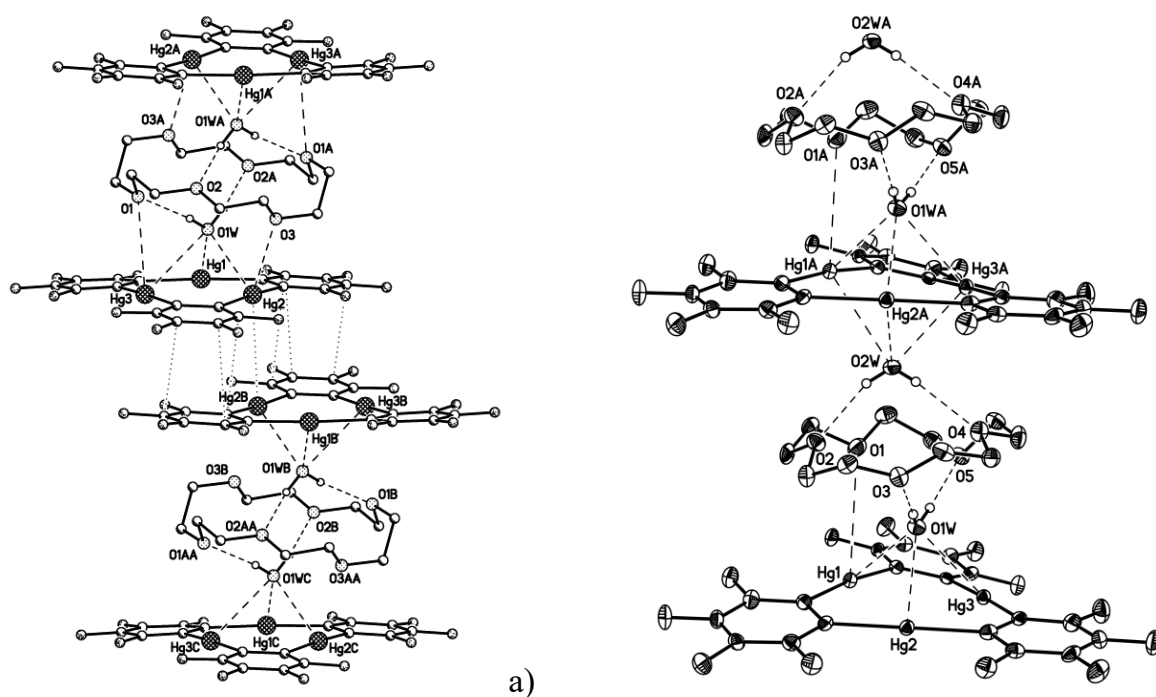


Рисунок 53. а) Фрагмент лестничной упаковки сэндвичевых комплексов (в качестве примера приведена упаковка комплексов **48**); б) фрагмент многопалубной структуры **49** (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%, атомы водорода в молекулах [15]краун-5 не показаны).

Кристаллическая структура комплекса с [15]краун-5 (комплекс **49**) принципиально отличается от всех остальных комплексов с краун-эфирами, имеющих сэндвичевое строение, и формируется из многопалубных стопок

(Рисунок 53б). В результате меняется и состав комплекса **49**, в котором молекула краун-эфира и две молекулы воды приходятся на один ртутный макроцикл. Однако, в многопалубной стопке можно выделить сэндвичевый фрагмент, состав и общее строение которого совпадает с описанным для комплексов **47** и **48**. Две молекулы воды η^3 -координированы с ртутными макроциклами и одновременно связаны с молекулой краун-эфира двумя водородными связями О-Н...О (Таблица 24). Длина единственного контакта Hg-O между ртутным макроциклом и [15]краун-5 в комплексе **49** (Hg(1)-O(1) 3.593(4) Å) свидетельствует об отсутствии сколько-нибудь значимого связывания между этими молекулами. Таким образом, в комплексе **49** именно молекулы воды выполняют роль связывающего звена, объединяя все составляющие молекулярные фрагменты в единую многопалубную структуру.

Интересно отметить, что в centrosymmetric комплексах **47** и **48** ртутные макроциклы находятся в заторможенной ориентации по отношению друг к другу. В структуре **49** молекула краун-эфира находится в общем положении (это объясняется отсутствием собственной симметрии в молекуле [15]краун-5). В результате ртутные макроциклы, трансляционно связанные в стопочной структуре, находятся в заслоненной ориентации по отношению друг к другу. Плоскости макроциклов параллельны друг другу, расстояние между ними в сэндвичевом фрагменте составляет 8.30 Å, а боковой сдвиг их центроидов равен 1.10 Å. При этом средняя плоскость краун-эфирного цикла, проведенная через все неводородные атомы молекулы [15]краун-5, как и в случае комплекса **48**, почти параллельна плоскости ртутного макроцикла (двугранный угол между этими плоскостями составляет 8.1°).

Уникальная особенность комплексов **47-49** заключается в η^3 -координации молекулы воды с макроциклом **L1**. Это единственные примеры комплексообразования воды с данным макроциклом, несмотря на огромное разнообразие структурно охарактеризованных комплексов макроцикла **L1** с самыми разными типами гостевых молекул. Это тем более удивительно, что далеко не во всех случаях комплексообразование макроцикла и кристаллизация продуктов проводились в условиях полностью обезвоженных реагентов. Следует сказать, что в литературе описаны всего два примера координации молекул воды с другими

типами ртутьсодержащих макроциклов и в обоих случаях это наблюдалось для комплексов *o*-карборанилртутных макроциклов [73]. В обоих комплексах также реализуется η^3 -координация молекулы воды с трехртутным макроциклом. При этом расстояния Hg-O_w в этих комплексах составляют 2.915(5) и 2.994(8) Å и сравнимы с соответствующими расстояниями в **47-49** (2.757(5)-3.142(3) Å, среднее 2.94 Å).

Несмотря на столь редко встречающиеся примеры комплексов ртутных макроциклов с водой, кооперативное связывание атома кислорода молекулы воды со всеми атомами ртути макроцикла, по-видимому, оказывается достаточно прочным и сохраняется при растворении комплексов в других координирующих растворителях, например, ТГФ. Так, согласно данным ЯМР ¹⁹⁹Hg в среде ТГФ происходит полная диссоциация безводных аддуктов **45** или **46** [169]. Даже в присутствии большого (40:1) избытка 1,3,5-триоксана или [12]краун-4 не приводит к значимым изменениям в спектре ЯМР ¹⁹⁹Hg по сравнению с чистым макроциклом **L1**. В тоже время в спектре ЯМР ¹⁹⁹Hg комплексов **47-49**, содержащих координированную молекулу воды, и в отсутствии избытка краун-эфира наблюдается сдвиг ¹⁹⁹Hg резонанса на 3-6 м.д. [169, 170], что свидетельствует о сохранении координации при растворении этих комплексов в ТГФ. Можно предположить, что именно η^3 -координация с молекулой воды оказывается достаточно прочной для существования в растворе ТГФ. Более того, для одного из описанных комплексов, а именно для комплекса **48**, можно предположить сохранение в растворе всего сэндвичевого аддукта. Так в работе [170] описано получение еще более сложных супрамолекулярных аддуктов **50** и **51** при взаимодействии макроцикла **L1** с [18]краун-6 соответственно в метаноле или ацетоне в качестве растворителей. Согласно структурному исследованию эти соединения можно описать как сэндвичевый комплекс **48** дополнительно координированный двумя молекулами растворителя с внешних сторон обоих макроциклов (Рисунок 54). Причем образование аддукта **51** возможно и непосредственно из **48** при взаимодействии с ацетоном [170]. Попытка получить аналогичные супрамолекулярные аддукты для других сэндвичевых комплексов с [12]краун-4 или [15]краун-5 не привели к успеху. По-видимому, при формировании таких многокомпонентных систем (супрамолекулярный аддукт из координационно

связанных молекул краун-эфира, воды, ацетона и ртутного антикрауна) особую роль играет прочность связывания в сэндвичевом фрагменте. Как описано выше, координация молекул воды с антикрауном примерно одинакова во всех сэндвичевых фрагментах **47-49**, а связывание с краун-эфиром во всех случаях разное. В комплексе **47** [12]краун-4 образует одну водородную связь с каждой молекулой воды и одну вторичную координационную связь Hg-O с каждым антикрауном. В комплексе **49** [15]краун-5 образует две водородные связи с каждой молекулой воды и не связан с антикрауном. В комплексе **48** [18]краун-6 образует две водородные связи с каждой молекулой воды и две вторичные координационные связи Hg-O с каждым антикрауном. Таким образом, в комплексе **48** реализуется наибольшее число связывающих взаимодействий между всеми частями сэндвичевого фрагмента и, по-видимому, их суммарная прочность достаточна для существования комплекса в среде такого слабокоординирующего растворителя, как ацетон.

Строение комплексов **50** и **51** представлено на Рисунке 54, основные параметры сэндвичевого фрагмента приведены в Таблице 25. Кристаллы **50** и **51** изоструктурны и различаются лишь незначительным увеличением параметров и объема элементарной ячейки при переходе от метанольного к ацетоновому комплексу. Комплексы в кристалле находятся в частном положении на пересечении оси второго порядка и зеркальной плоскости симметрии (центр инверсии находится в центре краун-эфира, пространственная группа $C2/m$). Сравнивая строение сэндвичевого фрагмента в комплексах **50** и **51** со строением сэндвичевого комплекса **48** (Таблица 24), можно отметить лишь некоторое ослабление координации краун-эфира с антикрауном (длины вторичных связей Hg-O в **50** и **51** значимо удлинены в среднем до 3.40 Å, по сравнению со средним 3.23 Å в **48**). Одновременно наблюдается и небольшое увеличение межплоскостного расстояния в сэндвичевом фрагменте при образовании дополнительной координации с молекулой растворителя (от 7.84 Å в **48** до 8.02 Å в **50** и 8.15 Å в **51**). При этом расположение краун-эфира относительно ртутных макроциклов остается почти без изменений так, что средняя плоскость краун-эфирного цикла, проведенная через все неводородные атомы молекулы [18]краун-6, почти параллельна плоскости ртутного макроцикла (двугранный угол равен 0.4 и 3.3° в **50**

и **51** соответственно, для сравнения этот угол в **48** равен 8.7°). С другой стороны дополнительная координация с молекулой растворителя не оказывает заметного влияния на характеристики η^3 -координации молекулы воды с ртутным макроциклом. Пирамидальные фрагменты с метанолом в комплексе **50** и с ацетоном в комплексе **51** близки по своему строению соответствующим пирамидальным комплексам с этими растворителями (см. обсуждение в следующем разделе). Так в комплексе с метанолом η^3 -координация молекулы спирта характеризуется расстояниями Hg-O 2.824(11)-3.184(10) $\langle 3.01 \rangle$ Å. В пирамидальном комплексе PABLUA с ацетоном расстояния Hg-O составляют 2.810(12)-2.983(12) $\langle 2.87 \rangle$ Å. Можно отметить ослабление координации ртутного макроцикла с молекулой растворителя при образовании супрамолекулярных аддуктов **50** (расстояния Hg-O 2.906(6)-3.327(7) $\langle 3.05 \rangle$ Å) и особенно **51** (расстояния Hg-O 2.990(3)-3.138(4) $\langle 3.04 \rangle$ Å).

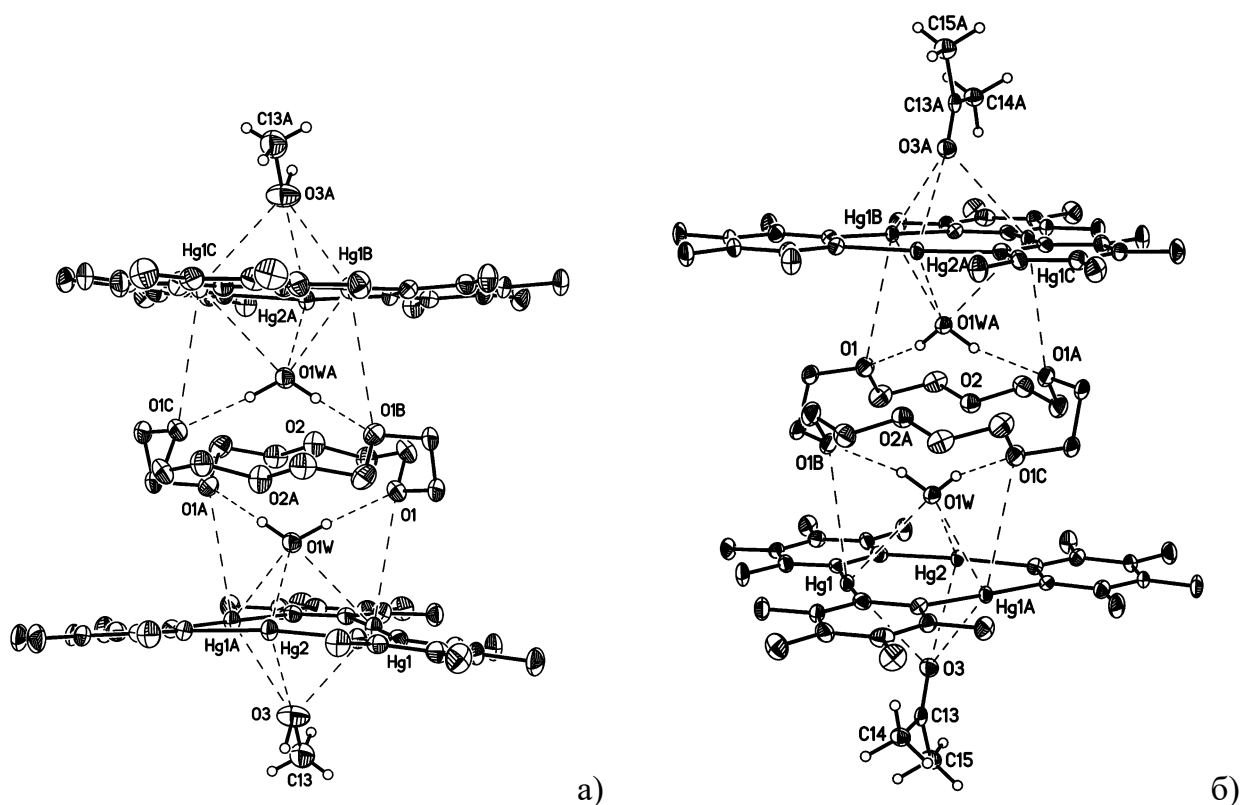


Рисунок 54. Строение супрамолекулярных аддуктов **50** (а) и **51** (б) (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%, атомы водорода [18]краун-6 не показаны).

Таблица 25. Основные характеристики комплексов **50** и **51**

Комплекс	50 = 48 • 2(МеОН)	51 = 48 • 2(Ме ₂ СО)
Hg-C	2.078(6)-2.089(6) <2.08>	2.063(4)-2.077(4) <2.07>
C-Hg-C, град.	173.4(2)-176.8(2) <175.6>	175.3(2)-177.5(2) <176.8>
Hg-О _{вода} (η^3 -H ₂ O)	2.728(6)-2.971(5) <2.89>	2.787(4)-2.970(3) <2.91>
d(Hg ₃ ...О _{вода})	2.04	2.05
Hg-О _{краун} (η^1)	3.398(5)	3.402(3)
d(Hg ₃ ...О _{краун})	3.31	3.31
О _{вода} ...О _{краун} (Н-связь)	2.814(6), 170°	2.820(3), 165°
d, Δ ^{a)}	8.02, 1.18	8.15, 1.14
Hg-О _{растворитель} (η^3)	2.906(6)-3.327(7) <3.05>	2.990(3)-3.138(4) <3.04>
d(Hg ₃ ...О _{растворитель})	2.20	2.22

^{a)} d – расстояние между плоскостями макроциклов в сэндвичевом фрагменте; Δ – боковой сдвиг макроциклов относительно друг друга в сэндвичевом фрагменте.

1.2.7.2. Комплексы с тиакраунами

Кроме комплексов с краун-эфирами, были получены и структурно охарактеризованы комплексы макроцикла **L1** с тиакраунами, [9]тиакраун-3 и 1,3,5-тритианом [171]. При взаимодействии с [9]тиакраун-3 в зависимости от соотношения реагентов выделены два разных комплекса, комплекс **52** состава 1:1 и комплекс **53** состава 2:1. При взаимодействии с 1,3,5-тритианом независимо от соотношения реагентов получается комплекс **54** состава 1:1.

Комплекс **52** образует в кристалле клиновидные многопалубные сэндвичи (цепи), в которых молекулы [9]тиакраун-3 чередуются с молекулами ртутного макроцикла (Рисунок 55а). Каждый тиакраун связан с ближайшими молекулами антикрауна двумя атомами серы, каждый из которых взаимодействует лишь с одним атомом ртути соседнего макроцикла. Расстояния Hg-S в соединении **52** равны 3.139(2) и 3.194(2) Å, что существенно короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов ртути и серы (1.75+1.8=3.55 Å). Плоскости соседних макроциклов в цепи почти перпендикулярны друг другу (двугранный угол составляет 79.0°).

В элементарной ячейке комплекса **53** присутствуют два кристаллографически независимых аддукта (**53A** и **53B**), имеющие одинаковое строение. Комплекс представляет собой двухпалубный сэндвич, в котором молекула [9]тиакраун-3 расположена между взаимно параллельными плоскостями двух молекул антикрауна и координирована с каждой из них за счет нескольких вторичных связей Hg-S (Рисунок 55б). Два атома серы кооперативно координированы с тремя атомами ртути ближайшего макроцикла с расстояниями Hg-S(1) 3.192(4)-3.445(4) <3.33> Å и Hg-S(2) 3.123(4)-3.632(4) <3.43> Å. Третий атом серы координирован только с одним атомом ртути с расстояниями Hg-S(3) 3.394(5) и 3.500(5) Å в молекулах **53A** и **53B**, соответственно. Таким образом, в комплексе **53** все три атома серы тиакрауна участвуют в связывании с ртутными макроциклами, однако расстояния Hg-S в среднем заметно длиннее, чем в комплексе **52**.

В сэндвичевых комплексах **53A** и **53B** молекулы макроцикла **L1** находятся примерно в заслоненной ориентации по отношению друг к другу с межплоскостным расстоянием 8.38 и 8.36 Å соответственно, боковой сдвиг их центроидов составляет 1.64 и 1.56 Å. В кристалле комплексы образуют стопки (Рисунок 56а) прежде всего за счет стэкинг взаимодействий между фениленовыми кольцами макроциклических молекул соседних комплексов (многочисленные контакты C...C 3.20(3)-3.48(3) Å). Кроме того между соседними макроциклами реализуются укороченные межмолекулярные контакты Hg...Hg 3.642(1)-3.908(1) Å и Hg...C 3.34(2)-3.86(2) Å. Расстояния между плоскостями соседних макроциклов в стопке составляют 3.32-3.34 Å, параллельный сдвиг относительно друг друга равен 2.32-2.34 Å. Принципиальная особенность стопочной упаковки комплексов **53** заключается в заслоненной ориентации соседних макроциклов в стопке. В остальном строение стопочного фрагмента в структуре **53** близко к наблюдающемуся в стопочной упаковке сэндвичевого комплекса **46** с [12]краун-4, и некоторых других сэндвичевых комплексов (например, комплекс **39** с *n*-бензохиноном, или комплекс **43** с ферроценом).

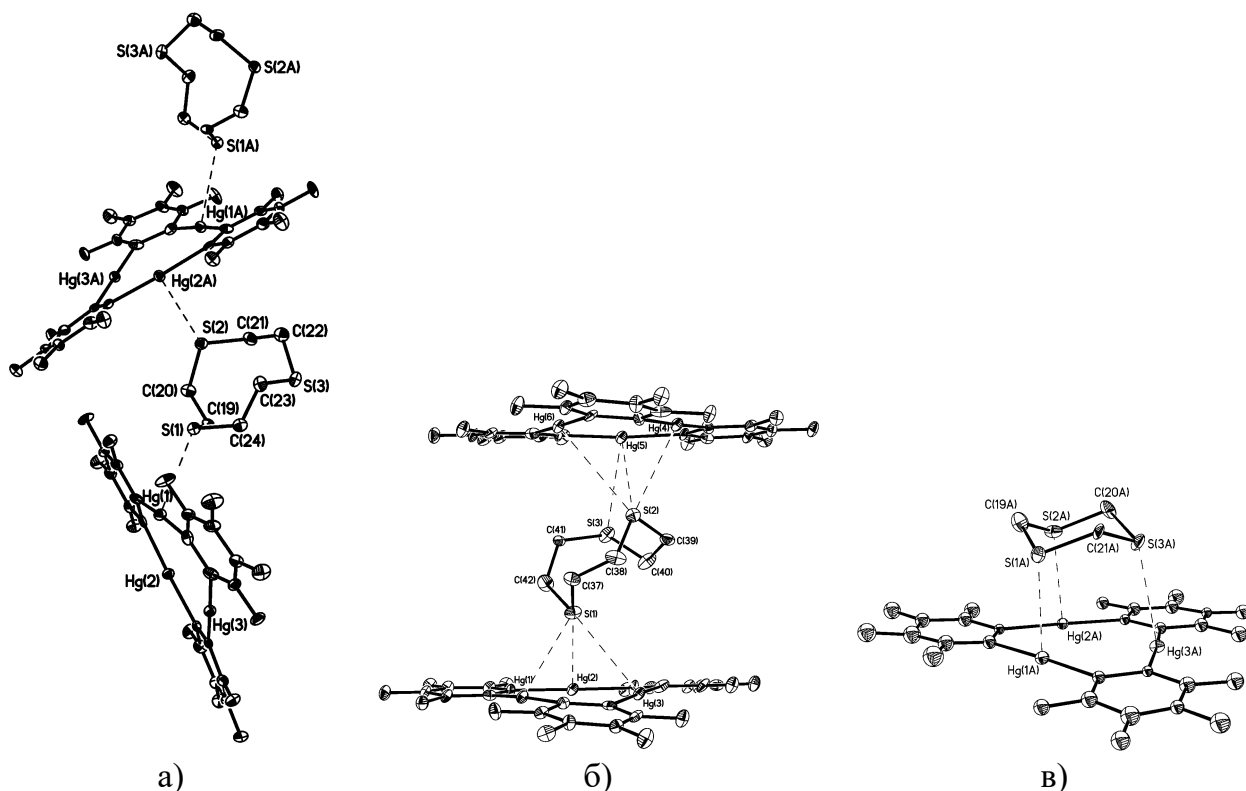


Рисунок 55. Структура комплексов с тиакраунами: а) фрагмент цепи в структуре комплекса 1:1 с [9]тиакраун-3 (комплекс **52**); б) сэндвичевый комплекс 2:1 с [9]тиакраун-3 (комплекс **53**, показан один из двух кристаллографически независимых аддуктов); в) комплекс 1:1 с 1,3,5-триотианом (комплекс **54**, показан один из четырех кристаллографически независимых аддуктов). Атомы водорода тиакраунов не показаны, тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%.

Таблица 26. Расстояния Hg...S в структурах **52-54**.

Комплекс 52		Комплекс 53 A/B		Комплекс 54 A/B/C/D	
S(1)-Hg(1)	3.139(2)	Hg(1)-S(1)	3.192(4)/3.211(4)	Hg(1)-S(1)	3.112(6)/3.132(6)/3.148(6)/3.186(7)
S(2)-Hg(2A) ¹⁾	3.194(2)	Hg(2)-S(1)	3.445(4)/3.399(4)	Hg(2)-S(2)	3.244(6)/3.300(7)/3.168(6)/3.190(7)
		Hg(3)-S(1)	3.337(4)/3.385(4)	Hg(3)-S(3)	3.246(6)/3.259(6)/3.197(7)/3.230(6)
		Hg(4)-S(2)	3.181(4)/3.123(4)		
		Hg(5)-S(2)	3.491(4)/3.543(4)		
		Hg(6)-S(2)	3.632(4)/3.590(4)		
		Hg(5)-S(3)	3.394(5)/3.500(5)		

¹⁾ преобразование симметрии 1.5-x, -0.5+y, 0.5-z

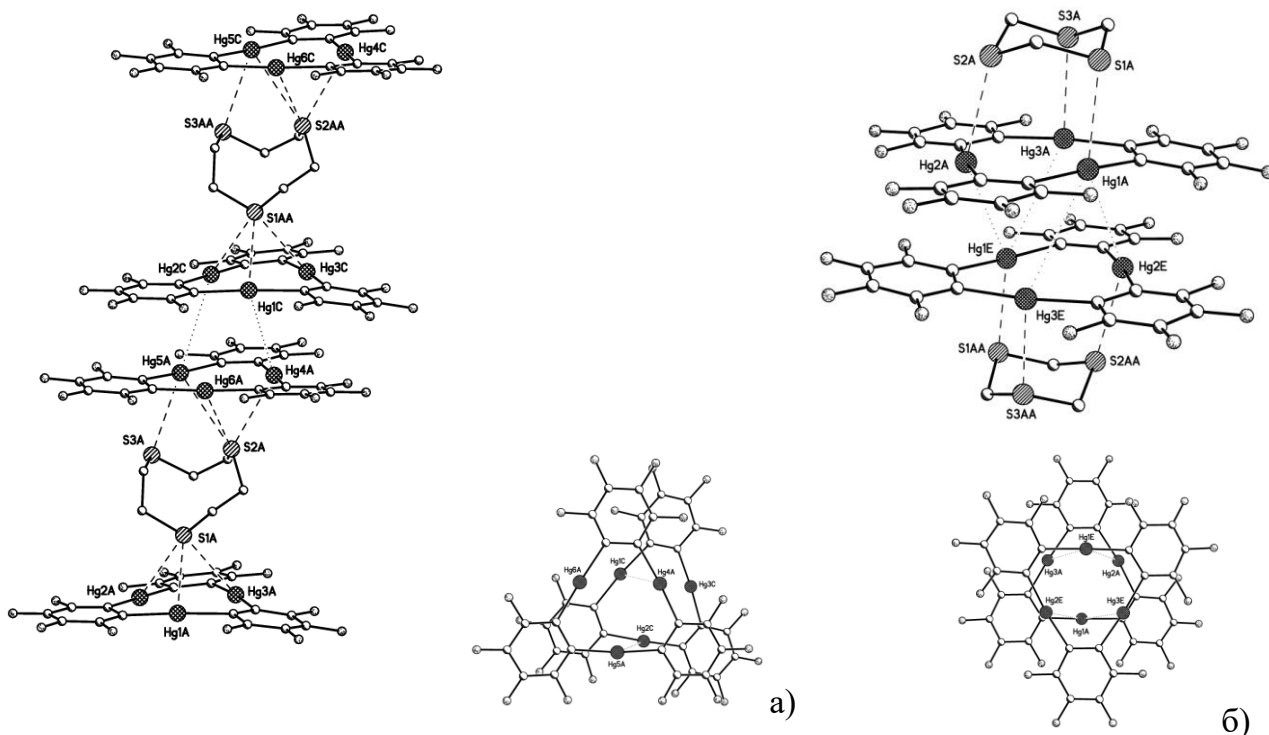


Рисунок 56. Супрамолекулярная ассоциация комплексов с тиакраунами в кристалле: а) стопочная упаковка сэндвичевых комплексов **53** с заслоненной ориентацией соседних макроциклов в стопке; б) centrosимметричный димер комплексов **54** с заторможенной ориентацией соседних макроциклов.

Координированная молекула тиакрауна в комплексах **52** и **53** теряет короноподобную конформацию, однако все длины связей C-S и валентные углы C-S-C и C-S-C в обоих аддуктах остаются без изменений по сравнению с некоординированным [9]тиакраун-3. Также отсутствуют искажения в строении ртутного макроцикла **L1** при координации с [9]тиакраун-3.

Комплекс **54** с 1,3,5-трианином формирует кристаллическую структуру с четырьмя независимыми молекулами (**54A-D**), строение которых мало отличается между собой. Комплекс **54** имеет клеточную структуру (Рисунок 55в) и во многом аналогичен структуре комплекса с 1,3,5-триоксаном (**45**). Все расстояния Hg-S в четырех независимых молекулах **54A-D** укладываются в узкий интервал значений 3.112(6)-3.300(7) Å и в среднем равны 3.20 Å. Для сравнения в двух кристаллографически независимых молекулах комплекса **45** расстояния Hg-O равны в среднем 2.87 Å. При образовании комплекса молекула трианина сохраняет конформацию кресло и строение ртутного макроцикла не меняется. Плоскость, образованная тремя атомами серы трианина почти параллельна плоскости

макроцикла (двугранный угол между этими плоскостями в **54A-D** составляет в среднем 1.7°).

В кристалле комплексы **54A-D** образуют centrosимметричные димеры (Рисунок 566) аналогичные описанным выше для комплекса **45**. Межплоскостные расстояния между взаимно параллельными плоскостями макроциклов в димерах комплексов **54** равны 3.34-3.37 Å, параллельный сдвиг макроциклов в каждом димере незначителен и составляет 0.22-0.59 Å. Между макроциклами в димерах реализуются укороченные контакты Hg...Hg 3.737(3)-3.939(3) Å, в большом числе Hg...C 3.31(3)-3.63(2) Å и лишь несколько C...C 3.51(3)-3.55(3) Å.

Таким образом, продемонстрирована способность макроцикла **L1** образовывать супрамолекулярные комплексы с краун-эфирами и их тиа-аналогами за счет вторичных взаимодействий Hg-O или Hg-S. Значения длин этих связей в наиболее симметричных 1:1 комплексах клеточного строения с 1,3,5-триоксаном (**45**) или 1,3,5-тритианом (**54**) составляют в среднем 2.87 и 3.20 Å, соответственно. Различие в длинах этих контактов согласуется с увеличенным примерно на 0.3 Å ван-дер-ваальсовым радиусом атома серы, по сравнению с атомом кислорода. Из этого можно предположить, что специфичность и прочность этих взаимодействий примерно одинакова. С другой стороны, в соответствии с теорией жестких и мягких кислот и оснований Пирсона [61], для большого легко поляризуемого атома ртути взаимодействие с мягким основанием (атом серы) должно быть заметно выгоднее взаимодействия с жестким основанием (атом кислорода). Однако структурные характеристики этих взаимодействий в комплексах с краун-эфирами или тиакраунами не демонстрируют образования более прочных (более коротких или более многочисленных) связей макроцикла **L1** с серосодержащими молекулами, по сравнению с их кислородсодержащими аналогами. В связи с этим можно отметить, что в комплексе макроцикла **L1** с бис(2-гидроксиэтил)сульфидом [172] наиболее прочное кооперативное взаимодействие η^3 -типа осуществляется с атомом кислорода одной из гидроксильных групп, тогда как атом серы связан с макроциклом по η^1 -типу только с одним атомом ртути Hg-S 3.138(4) Å.

В противоположность структурным данным, результаты ЯМР исследований комплексов с краун-эфирами и тиакраунами указывают на большую предпочтительность комплексообразования макроцикла **L1** с серосодержащими

молекулами. Согласно данным ЯМР ^{199}Hg в среде ТГФ происходит полная диссоциация безводных аддуктов **45** или **46** [169, 170]. Даже в присутствии большого (40:1) избытка 1,3,5-триоксана или [12]краун-4 отсутствуют значимые изменения в спектре ЯМР ^{199}Hg по сравнению с чистым макроциклом **L1**. В спектре ЯМР ^{199}Hg (в ТГФ при комнатной температуре) комплексов с тиакраунами **52-54** во всех случаях наблюдается низкопольный сдвиг ртутного сигнала на 5 м.д. относительно чистого макроцикла **L1**, что указывает на сохранение комплексов и соответственно сохранение взаимодействий Hg-S. Однако, при анализе спектральных данных о поведении комплексов гость-хозяин в растворе, необходимо учитывать вероятность существования разных типов комплексов и способов координации гостевой молекулы в растворе и кристаллическом состоянии. Например, при сравнении результатов ЯМР спектроскопии комплекса **46** (с [12]краун-4) и комплексов **52** и **53** (с [9]тиакраун-3). В комплексе **46** отсутствует η^3 -тип координации атомов кислорода краун-эфира (Рисунок 51), а в комплексе **53** из трех атомов серы тиакрауна два участвуют в η^3 -координации с ртутными макроциклами (Рисунок 55б). Можно предположить, что при растворении комплексов с тиакрауном реализуется именно этот кооперативный тип связывания как наиболее выгодный, и поэтому эти комплексы не подвергаются полной диссоциации в среде ТГФ. А полная диссоциация комплекса **46** в этих же условиях может быть обусловлена не только меньшей прочностью взаимодействий Hg-O, по сравнению с Hg-S, но и отсутствием η^3 -координации для этого краун-эфира (вполне возможно из-за геометрических особенностей строения). Это предположение подтверждается тем, что в спектре ЯМР ^{199}Hg в растворе ТГФ комплексов **47-49**, содержащих η^3 -координированную молекулу воды, наблюдается сдвиг ^{199}Hg резонанса на 3-6 м.д., что свидетельствует о сохранении координации при растворении этих комплексов в ТГФ. Учитывая слабость координации ртутного макроцикла с молекулой краун-эфира в этих комплексах, можно предположить, что именно η^3 -координация с молекулой воды оказывается достаточно прочной и сохраняется в среде ТГФ.

1.2.8. Макроцикл L1 в среде координирующих растворителей

Поскольку макроцикл **L1** плохо растворим или нерастворим вовсе в неполярных и некоординирующих растворителях (например, насыщенные углеводороды, эфир и др.), взаимодействие макроцикла со многими гостевыми молекулами проводят в среде таких полярных растворителей как ТГФ, этиловый или метиловый спирт. Поскольку эти растворители обладают донорными свойствами, они могут координировать атомы ртути макроцикла, конкурируя с гостевой молекулой основания Льюиса и часто приводя к полной диссоциации целевого комплекса. В частности это часто наблюдается при попытках регистрации в растворе ТГФ спектра ЯМР ^{199}Hg комплексов с такими относительно слабыми основаниями Льюиса как нитрилы, этилацетат, нитробензол и др. Способность макроцикла **L1** связывать другой распространенный растворитель, ацетон, была продемонстрирована ранее при изучении комплексообразования с карбонильными соединениями (см. раздел 1.5.3., комплексы **MUPXAW** и **PABLUA**). Принимая во внимание важность объективной информации о состоянии макроцикла **L1** в среде основных растворителей, в которых проводятся реакции и спектральные исследования, нами подробно изучено строение аддуктов этого макроцикла с ТГФ, этиловым и метиловым спиртом. Результаты опубликованы в работе [173] и представлены ниже.

1.2.8.1. Кристаллические структуры аддуктов с этанолом, метанолом и ТГФ

При медленном упаривании раствора макроцикла **L1** из соответствующего растворителя получены кристаллические соединения, в которых на одну молекулу макроцикла приходится соответственно одна молекула EtOH (**55**), три молекулы MeOH (**56**) и три молекулы ТГФ (**57**). При кристаллизации из смеси ТГФ/ CHCl_3 (1:2) получено кристаллическое соединение, содержащее одну молекулу ТГФ на одну молекулу макроцикла (**58**). Из среды ТГФ при длительном контакте с воздухом было выделено еще одно кристаллическое соединение, содержащее сэндвичевый комплекс (**59**) с молекулой бис-2,2'-тетрагидрофурил пероксида (ТГФПО). Следует отметить, что кристаллы **56** и **57** быстро разрушаются на воздухе в отсутствие среды растворителя. Разрушение кристаллической ячейки

связано с потерей двух эквивалентов молекул растворителя до получения комплексов состава 1:1 (согласно элементному анализу). Строение соединений **55-59** установлено по результатам рентгеноструктурного исследования монокристаллов.

Комплексы с EtOH (**55**) и ТГФ (**58**) состава 1:1 имеют пирамидальное строение и представлены на Рисунке 57. Гостевая молекула в обоих комплексах η^3 -координирована с макроциклом через атом кислорода с неэквивалентными расстояниями Hg-O, одно из которых заметно короче, чем два других (Таблица 27). Важно отметить, в каждом случае наиболее короткое расстояние Hg-O реализуется с тем атомом ртути, который расположен примерно в направлении одной из неподеленных пар электронов атома кислорода. Координация гостевых молекул в комплексах **55** и **58** характеризуется почти перпендикулярным расположением плоскости атома кислорода, задаваемой двумя заместителями (атомы С и Н в EtOH, или два атома С в ТГФ), относительно плоскости макроцикла. Соответствующий двугранный угол составляет 89.4° в **55** и 83.6° в **58**. Это говорит о том, что обе НЭП атома кислорода ориентированы примерно одинаково относительно плоскости макроцикла, но их ориентация относительно трех атомов ртути становится неэквивалентной. Другими словами в этих комплексах нет направленности одной из НЭП к центру макроцикла и соответственно нет кооперативного связывания и равноценной координации со всеми атомами ртути макроцикла.

Только наиболее короткие связи Hg-O в комплексах **55** и **58** (2.907(3) и 2.853(3) Å соответственно) имеют длины, укладывающиеся в интервалы значений характерных для пирамидальных и бипирамидальных комплексов макроцикла **L1** с карбонильными соединениями (2.777-3.056 <2.89> Å). Остальные расстояния Hg-O в комплексах **55** и **58** заметно длиннее 3.134(3)-3.251(3) Å, оставаясь, тем не менее, в пределах суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов ртути и кислорода (1.75 + 1.55 = 3.3 Å). Принимая, что прочность взаимодействия коррелирует с длиной контакта, можно предположить, что координация карбонильного атома кислорода с макроциклом прочнее координации спиртового или эфирного атома кислорода.

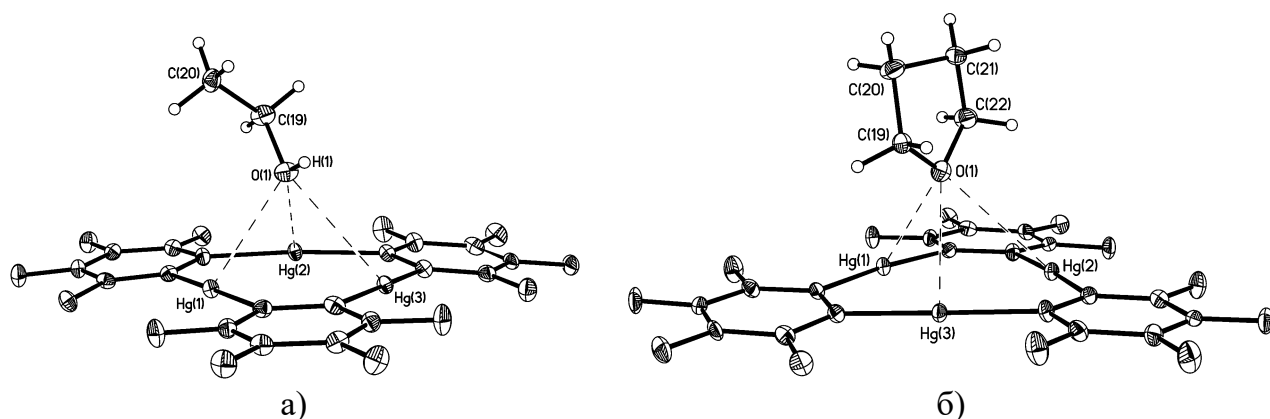


Рисунок 57. Строение пирамидальных 1:1 комплексов (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%): а) с EtOH (комплекс **55**); б) с ТГФ (комплекс **58**).

Таблица 27. Некоторые параметры пирамидальных комплексов **55** и **58**

	55	58
Hg-C	2.066(4)-2.082(4) <2.07>	2.065(4)-2.086(4) <2.07>
C-Hg-C	174.9(2)-176.2(2) <175.4>	175.1(2)-176.3(2) <175.7>
Hg(1)-O(1)	2.907(3)	2.853(3)
Hg(2)-O(1)	3.145(3)	3.251(3)
Hg(3)-O(1)	3.134(3)	3.229(3)

В отличие от большинства других пирамидальных комплексов, в кристаллах которых можно выделить либо центросимметричные стэкинг димеры (комплексы **11** с BH_3NEt_3 , **16** с $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, **23** с бутиронитрилом, **PABLUA** с ацетоном, **32** с нитробензолом, **36** с ацетоуксусным эфиром), либо лестничные цепи трансляционно-связанных комплексов (комплексы **22** с акрилонитрилом, **MUPWUP** с ацетальдегидом, **31** с нитрометаном), в кристаллических упаковках **55** и **58** супрамолекулярная ассоциация комплексов не столь однозначна. В этих кристаллах можно выделить оба основных способа ассоциации комплексов, но с заметным параллельным сдвигом относительно друг друга (Рисунок 58). Так в центросимметричном димере (базовая молекула и молекула с индексами А, симметрическое преобразование 1-х, 1-у, 1-з) боковой сдвиг макроциклов составляет 4.93 Å в **55** и 4.40 Å в **58** при межплоскостном расстоянии 3.39 и 3.37 Å соответственно. При этом атом ртути Hg(3) одного макроцикла оказывается примерно над центром одного из фениленовых фрагментов второго макроцикла с

расстояниями Hg...C 3.444(4)-3.796(5) Å в **55** и 3.387(4)-3.770(4) Å в **58**. Заметное смещение макроциклов в димере приводит к дополнительному стэкинг взаимодействию с еще одной молекулой (базовая молекула и молекула с индексами В, симметрическое преобразование $x, y-1, z$) с образованием лестничной цепи трансляционно-связанных комплексов. В этом случае стэкинг взаимодействие реализуется между двумя фениленовыми фрагментами соседних макроциклов с укороченными расстояниями C...C 3.235(6)-3.504(7) Å и расстоянием между центроидами этих колец 3.60 Å в **55** и соответственно 3.273(6)-3.555(6) Å и 3.65 Å в **58**. Плоскости соседних макроциклов в цепи параллельны с межплоскостным расстоянием 3.34 Å и сдвигом относительно друг друга 8.44 Å в **55** и соответственно 3.25 и 8.54 Å в **58**. Следует отметить, что примерно при таких же межплоскостных расстояниях (около 3.3 Å) боковой сдвиг макроциклов в стэкинг димерах и лестничных фрагментах для других пирамидальных комплексов заметно меньше. В структуре **55** атом водорода ОН группы не участвует в образовании межмолекулярных водородных связей типа О-Н...О. Однако он образует слабый контакт с атомом фтора соседнего комплекса (H(1)...F(4)_{x,1+y,z} 2.42 Å, O(1)...F(4)_{x,1+y,z} 3.041(4) Å, O(1)-H(1)...F(4)_{x,1+y,z} 131°).

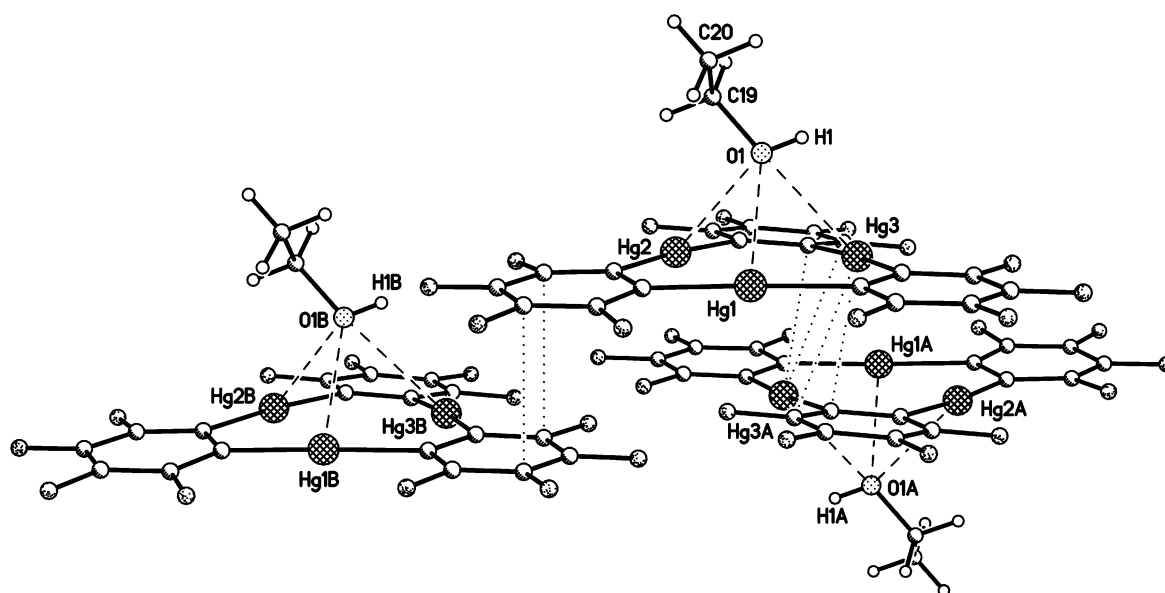


Рисунок 58. Фрагмент кристаллической упаковки пирамидальных комплексов в структуре **55** (комплексы с EtOH). Упаковка в структуре **58** аналогична.

В независимой части элементарной ячейки кристаллической структуры комплекса **56** присутствуют две молекулы макроцикла **L1** и шесть молекул

метанола (Рисунок 59). При этом с макроциклами связаны только четыре молекулы гостя, по две с каждым макроциклом. Две молекулы спирта η^3 -координированы с макроциклами через атомы кислорода O(1S) и O(3S) с расстояниями Hg-O 2.824(11)-3.184(10) Å <3.01 Å>. Две другие молекулы спирта η^1 -координированы с макроциклами через атомы кислорода O(2S) и O(4S) с более короткими расстояниями Hg(1)-O(2S) 2.846(11) Å и Hg(4)-O(4S) 2.775(11) Å. Еще две молекулы спирта не участвуют в связывании с макроциклами. Однако, в отличие от структуры **55** с этанолом, в структуре **56** все молекулы метанола участвуют в сложной системе довольно прочных водородных связей (Таблица 28). Возможно, эти дополнительные межмолекулярные взаимодействия приводят к менее симметричному расположению η^3 -координированных атомов кислорода относительно атомов ртути макроциклов (три расстояния Hg-O в этих фрагментах заметно отличаются друг от друга). К сожалению, из-за низкой достоверности определения положений атомов водорода η^3 -координированных ОН групп, обсуждать ориентацию неподеленных пар атомов кислорода в них относительно макроцикла в структуре **56** затруднительно.

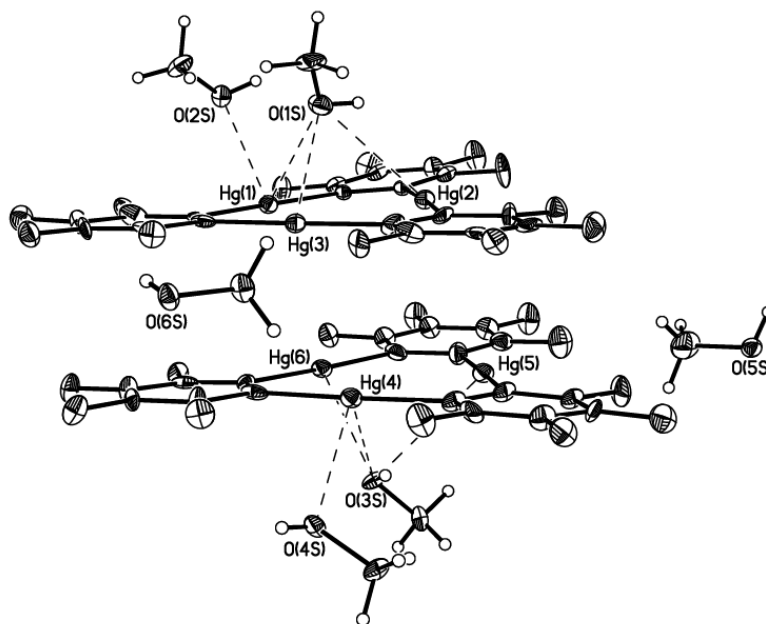


Рисунок 59. Независимая часть элементарной ячейки в кристалле комплекса **56** (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%).

Таблица 28. Параметры водородных связей в структуре **56**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(2S)-H(2S)...O(5S)#1	0.84	1.94	2.739(14)	159
O(4S)-H(4S)...O(2S)#2	0.84	1.97	2.719(17)	148
O(5S)-H(5S)...O(6S)#3	0.84	1.90	2.721(15)	165
O(6S)-H(6S)...O(3S)#4	0.84	2.06	2.765(15)	141

Симметрические преобразования: #1 $x, -y+1, z+1/2$; #2 $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$;
#3 $x-1/2, y+1/2, z$; #4 $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$

Еще более необычная структура образуется в кристаллах **57**, состав которых также соответствует трехкратному избытку молекул гостя (ТГФ) по отношению к макроциклу. В независимой части элементарной ячейки кристаллической структуры **57** присутствуют три молекулы макроцикла **L1** и девять молекул ТГФ. Однако, в отличие от структуры **56**, в этом случае в координации с каждым макроциклом принимает участие разное число гостевых молекул. Поэтому кристаллическую структуру **57** удобно описывать как 1:1:1 сокристалл трех разных комплексов, **57_1**, **57_2** и **57_3**, в которых с макроциклом координированы соответственно две, три и четыре молекулы ТГФ. Строение всех трех аддуктов представлено на Рисунке 60, основные параметры приведены в Таблице 29.

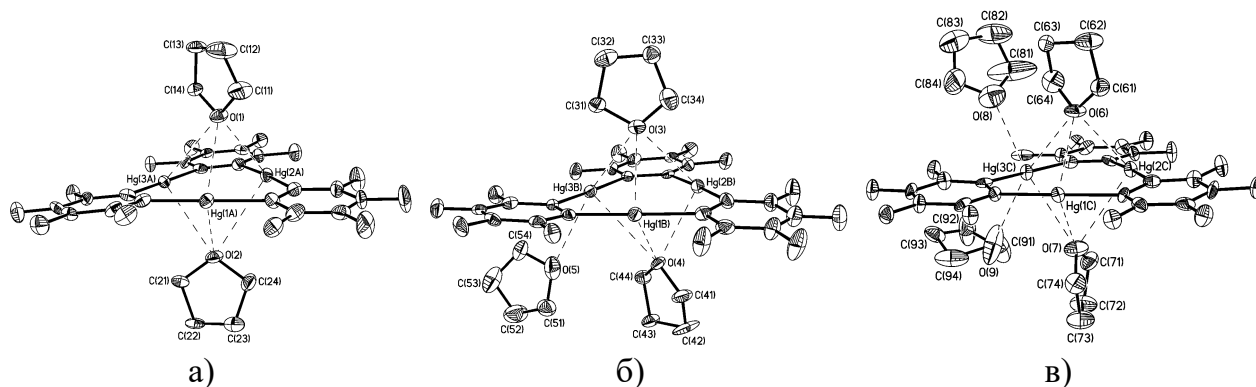


Рисунок 60. Комплексы с ТГФ трех разных составов в кристаллической структуре **62** (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%, атомы водорода не показаны): а) бипирамидальный комплекс состава 1:2 (комплекс **57_1**); б) комплекс состава 1:3 (комплекс **57_2**); в) комплекс состава 1:4 (комплекс **57_3**).

Таблица 29. Некоторые параметры комплексов **57_1**, **57_2** и **57_3**

	57_1	57_2	57_3
Hg-C	2.063(9)-2.084(9) <2.07>	2.073(9)-2.094(9) <2.08>	2.057(8)-2.086(9) <2.07>
C-Hg-C	176.1(4)-176.6(4) <176.3>	175.4(3)-177.4(4) <176.4>	174.9(4)-178.3(3) <176.7>
Hg(1)-O(1)	3.157(7)	2.924(7)	2.957(7)
Hg(2)-O(1)	2.874(6)	3.273(8)	2.977(8)
Hg(3)-O(1)	3.335(7)	3.343(7)	3.430(7)
Hg(1)-O(2)	2.897(7)	3.128(7)	3.138(7)
Hg(2)-O(2)	3.335(7)	2.877(6)	3.215(8)
Hg(3)-O(2)	3.215(7)	3.339(6)	3.189(8)
Hg(3)-O(η^1)	-----	3.621(9)	3.029(11), 3.062(12)

Комплекс **57_1** имеет бипирамидальную структуру, молекулы ТГФ расположены с двух сторон от плоскости макроцикла и каждая из них η^3 -координирована со всеми атомами ртути макроцикла через атом кислорода. Расстояния Hg-O 2.874(6)-3.335(7) Å (среднее 3.14 Å) сопоставимы с расстояниями в пирамидальном комплексе **58** (среднее 3.11 Å). И опять в каждом η^3 -координированном фрагменте имеется одна относительно короткая и две существенно удлиненные связи Hg-O.

Комплекс **57_2** также содержит бипирамидальный фрагмент (Hg-O 2.877(6)-3.343(7) Å, среднее 3.15 Å), строение которого включая неэквивалентность расстояний Hg-O полностью аналогично бипирамидальному комплексу **57_1**. Третья молекула ТГФ в комплексе **57_2** связана с макроциклом очень слабо (расстояние Hg-O 3.621(9) Å) и, по-видимому, эта слабая координация не повлияла на строение бипирамидального фрагмента.

В третьем аддукте **57_3** также присутствует бипирамидальный фрагмент (Hg-O 2.957(7)-3.430(7) Å, среднее 3.15 Å), хотя в этом случае отсутствует наблюдавшаяся в других комплексах систематическая разница в расстояниях Hg-O (одно короткое и два длинных). Другие две молекулы ТГФ расположены над и под

плоскостью макроцикла и η^1 -координированы с одним и тем же атомом ртути (Hg-O 3.029(11) и 3.062(12) Å). По-видимому, η^1 -координация с двумя молекулами ТГФ приводит к перераспределению длин связей Hg-O в пирамидальных фрагментах, по сравнению с остальными аддуктами с ТГФ.

Из среды ТГФ при длительном контакте с воздухом было выделено еще одно кристаллическое соединение **59**, содержащее в качестве гостя молекулу бис-2,2'-тетрагидрофурил пероксида (ТГФПО) [173]. Строение комплекса **59** приведено на Рисунке 61. Комплекс находится в кристалле на центре инверсии, расположенном на середине связи O(2)-O(2A) и имеет сэндвичевое строение. Молекула ТГФПО расположена между взаимно параллельными макроциклами и связана с ними всеми четырьмя атомами кислорода. Два атома кислорода, входящие в состав тетрагидрофурильных фрагментов, η^3 связаны со всеми атомами ртути соседнего макроцикла (Hg-O 2.999(5), 3.050(5) и 3.475(5) Å, среднее 3.18 Å). Два других атома кислорода, относящиеся к пероксидной группе, η^1 -координированы с одним атомом ртути (Hg-O 3.007(5) Å). Расстояние между плоскостями макроциклов в сэндвичевом комплексе **59** составляет 6.73 Å, при существенном параллельном сдвиге их центроидов относительно друг друга на 5.08 Å (это определяется протяженным строением гостевой молекулы). Плоскость C(19)O(1)C(22) образует с плоскостью макроцикла двугранный угол 75.5° и это отклонение от перпендикуляра по-видимому определяется дополнительной η^1 -координацией с пероксидными атомами кислорода.

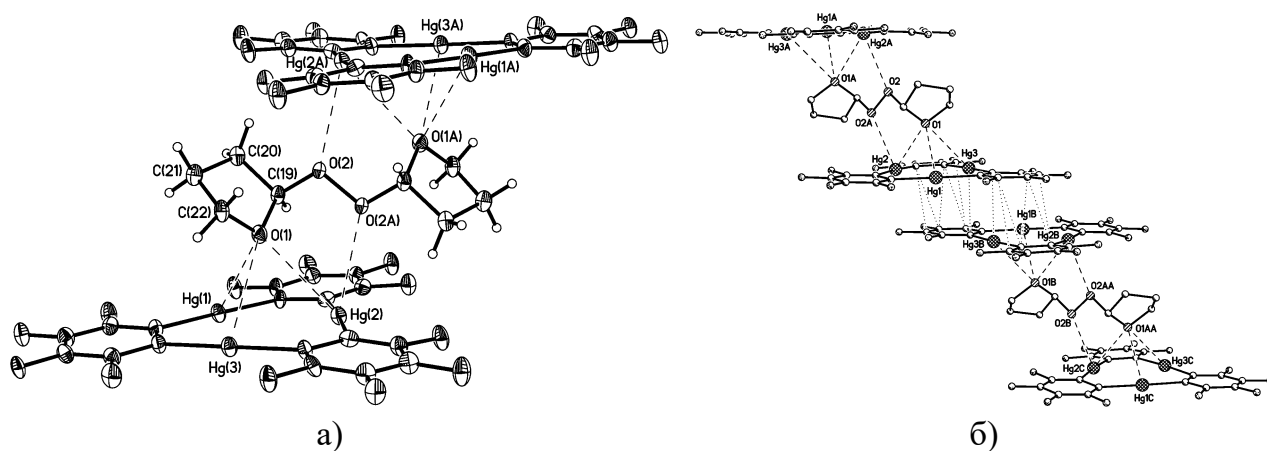


Рисунок 61. а) Строение сэндвичевого комплекса **59** с молекулой бис-2,2'-тетрагидрофурил пероксида (ТГФПО); б) фрагмент стопочной упаковки комплексов в кристалле.

Расстояние O(2)-O(2A) 1.488(9) Å близко к средней длине связи O-O в пероксидах 1.482 Å [71]. Тетрагидрофурильные фрагменты в комплексе имеют конформацию конверт с выходом атома C(22) из средней плоскости остальных четырех атомов цикла на 0.58 Å. Атомы C(19), O(2), O(2A) и C(19A) лежат в одной плоскости, а расположение тетрагидрофурильных фрагментов соответствует трансoidalной конформации.

Сэндвичевые комплексы **59** в кристалле формируют стопочную упаковку, однако из-за значительного сдвига соседних комплексов стопка имеет лестничное строение. Между ближайшими макроциклами в стопке отсутствуют укороченные контакты Hg...Hg (самое короткое межмолекулярное расстояние Hg(3)...Hg(3)_{1-x,1-y,2-z} 4.133(1) Å) и они сильно сдвинуты по отношению друг к другу на 4.54 Å (расстояние между средними плоскостями этих макроциклов составляет 3.26 Å). Соседние макроциклы в стопке объединены за счет укороченных контактов Hg...C 3.289(7)-3.533(7) Å и C...C 3.32(1)-3.48(1) Å (Рисунок 61б). Принципиально строение этой лестничной стопки близко напоминает упаковку сэндвичевых комплексов **40** с малеиновым ангидридом (Рисунок 40б) с одним существенным отличием. Так в комплексе **40** межплоскостное расстояние в сэндвичевом фрагменте 8.91 Å приводит к тому, что соседние стопки в кристалле располагаются со сдвигом примерно на 1/3 высоты сэндвичевого комплекса так, что в пространстве между макроциклами сэндвича последовательно располагаются два макроцикла из соседней стопки. А в комплексе **59** межплоскостное расстояние в сэндвичевом фрагменте 6.73 Å позволяет соседним стопкам проникать друг в друга только на 1/2 высоты сэндвичевого комплекса так, что в пространстве между макроциклами сэндвича может поместиться только один макроцикл из соседней стопки (Рисунок 62).

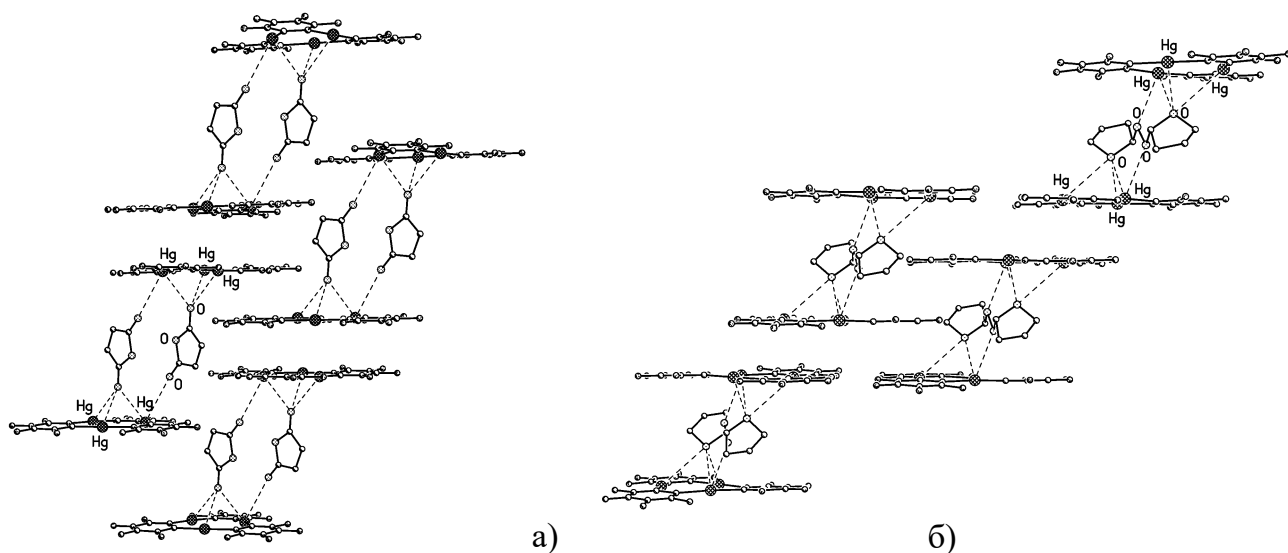


Рисунок 62. Взаимное расположение лестничных стопок в кристаллических структурах сэндвичевых комплексов **40** (а) и **59** (б).

Помимо описанных в этом разделе комплексов с такими растворителями, как ТГФ, метиловый спирт, этиловый спирт, имеются данные о кристаллическом строении комплексов макроцикла **L1** и с другими координирующими растворителями. Например, описаны комплексы с ацетоном двух составов 1:1 (**PABLUA**) и 1:3 (**MUPXAW**), с ацетонитрилом состава 1:2 (**24**), а также неупомянувшиеся ранее комплексы с диметилсульфидом двух составов 1:4 (**UKUQAS**) и 1:1 (**UKUQEW**) [174]. Кристаллы **UKUQAS** получены при медленном испарении раствора макроцикла **L1** в диметилсульфиде. Кристаллы быстро разрушаются на воздухе с потерей трех эквивалентов диметилсульфида (по данным элементного анализа) и образованием аддукта состава 1:1. Кристаллы **UKUQEW** состава 1:1 и устойчивые на воздухе получены при кристаллизации макроцикла **L1** из 1,2-дихлорэтана с добавлением диметилсульфида. Строение обоих аддуктов приведено на Рисунке 63. Все расстояния Hg...S в этих структурах меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов ртути и серы, что указывает на реализацию слабых вторичных взаимодействий (**UKUQAS**: Hg-S(η^3) 3.198(7)-3.508(7) Å, среднее 3.39 Å, Hg-S(η^1) 3.371(7) и 3.229(9) Å, среднее 3.30 Å; **UKUQEW**: Hg-S(η^3) 3.543(7)-3.571(3) Å, среднее 3.55 Å). В структуре **UKUQAS** с макроциклом связаны сразу четыре молекулы диметилсульфида. Две молекулы диметилсульфида участвуют в η^3 -координации со всеми атомами ртути, образуя бипирамидальный фрагмент. Другие две молекулы диметилсульфида расположены над и под плоскостью макроцикла и η^1 -координированы с двумя разными атомами ртути (этим комплекс отличается от

аддукта **57_3** с четырьмя молекулами ТГФ). В работе [174] авторы отмечают, что плоскости C-S-C фрагментов η^3 -координированных молекул диметилсульфида образуют с плоскостью макроцикла двугранные углы 33.9-38.4°. Такое расположение молекул диметилсульфида относительно макроцикла позволяет считать, что во взаимодействии с атомами ртути участвует только одна неподеленная пара электронов атома серы. Авторы описывают это взаимодействие как четырехцентровое двухэлектронное (4ц-2е), реализующееся в результате перекрывания орбитали НЭП атома серы с тремя вакантными бр орбиталями атомов ртути (Схема 4).

В кристаллической структуре **UKUQEW** реализуются бесконечные цепи чередующихся молекул макроцикла и диметилсульфида. Цепи имеют строение клиновидных многопалубных сэндвичей, соседние макроциклы в цепи непараллельны с углом между плоскостями 43.6°. Аналогичное строение наблюдается для комплексов **1-3** с галогенид анионами и комплекса **9** с тиоцианат-анионом. Молекула диметилсульфида координирована атомом серы со всеми шестью атомами ртути двух ближайших макроциклов и расположена в бисектральной плоскости клиновидного сэндвичевого фрагмента (Рисунок 63б). Симметричная η^3 -координация атома серы с каждым макроциклом в **UKUQEW** и их взаимное расположение (двугранный угол между плоскостями диметилсульфида и макроцикла 21.8°) свидетельствуют о том, что и в этом случае в координации с атомами ртути участвует только одна НЭП атома серы, направленная к центру макроцикла (Схема 4). Отметим, что расстояния Hg-S (3.543(7)-3.571(3) Å, среднее 3.55 Å) в нейтральном соединении **UKUQEW** существенно больше расстояний в анионном комплексе **9**, в котором координация тиоцианат-аниона с макроциклами в сэндвичевом фрагменте несимметричная с четырьмя короткими связями 3.056-3.366 Å и двумя сильно удлинёнными 3.735 и 3.870 Å.

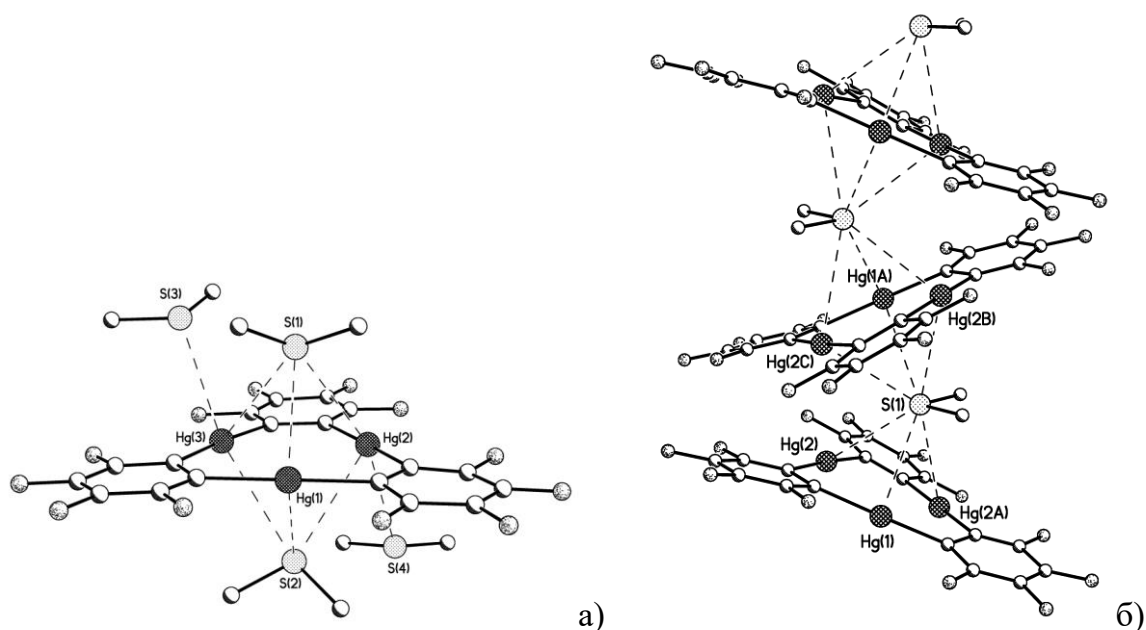
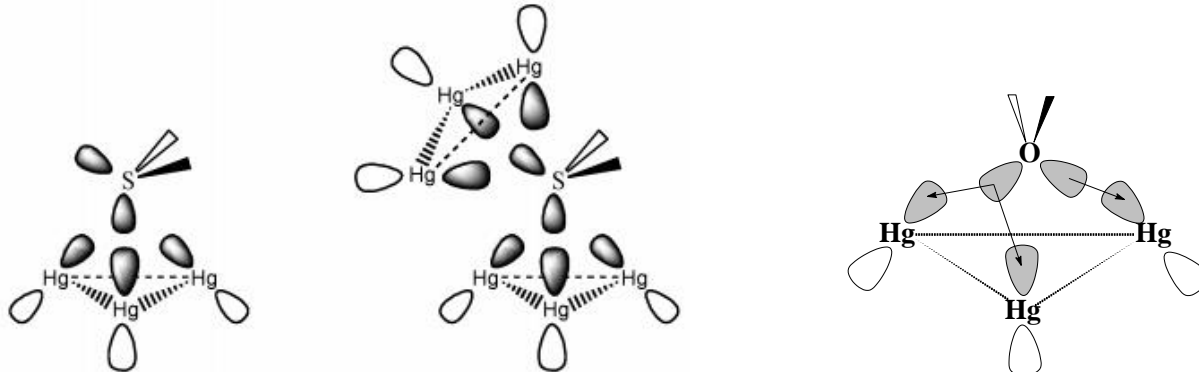


Рисунок 63. Строение аддуктов макроцикла **L1** с диметилсульфидом двух составов: а) комплекс состава 1:4 (**UKUQAS**) и б) комплекс состава 1:1 (**UKUQEW**) [174].

Схема 4. Схематичное описание взаимодействия с атомами Hg молекул Me_2S в **UKUQAS** (слева) и **UKUQEW** (в центре) [174], или кислородсодержащих молекул (EtOH или ТГФ) в пирамидальных комплексах **55** и **58** (справа).



Примечательная особенность соединений макроцикла **L1** с координирующими растворителями заключается в существовании кристаллических структур разных составов, когда на одну молекулу макроцикла приходится от одной до четырех молекул растворителя. Более того, кристаллы разных составов могут существовать для одного и того же растворителя (как в случае ацетона, ТГФ или диметилсульфида), а их формирование контролируется условиями кристаллизации. Наиболее характерный пример представляет сокристалл нескольких аддуктов макроцикла **L1** с разным числом координированных молекул ТГФ (структура **57**,

Рисунок 60). Все это указывает на стремление макроцикла максимально реализовать свои координационные возможности, заполняя координационную сферу каждого атома ртути. При этом помимо двух наиболее прочно η^3 -связанных с макроциклом молекул растворителя, образующих бипирамидальный фрагмент, с каждым атомом ртути могут быть дополнительно η^1 -связаны еще две молекулы растворителя (как это наблюдается в аддукте **57_3**). В результате координационное окружение каждого атома ртути достраивается до октаэдрического, а всего с макроциклом могут быть связаны до восьми молекул растворителя. Таким образом, в среде координирующих растворителей одновременно могут сосуществовать комплексы макроцикла **L1** с разным числом координированных молекул растворителя, вплоть до полного координационного насыщения каждого атома ртути. Очевидно, чем выше координирующая способность растворителя, тем прочнее будет его координация с макроциклом, и тем в большей степени все атомы ртути будут экранированы молекулами растворителя, препятствуя дальнейшей координации с гостевыми молекулами. Этот важный вывод о состоянии ртутьсодержащего макроцикла в среде координирующих растворителей необходимо всегда учитывать при проведении реакций и попытках выделить новые молекулярные комплексы. Более того, все попытки изучить эти комплексы в растворе с применением спектральных методов должны тщательно анализироваться, поскольку далеко не всегда можно однозначно предположить состав и строение молекулярного комплекса в растворе, даже имея его кристаллическую структуру. Так, например, для комплексов макроцикла **L1** с нейтральными молекулами изменения в спектре ЯМР ^{199}Hg в растворе ТГФ почти всегда отсутствуют (по сравнению со спектром свободного макроцикла в растворе ТГФ), что свидетельствует о полной диссоциации целевого продукта в этом растворителе. Только при добавлении большого избытка соединения гостя (обычно упоминается 30-50 кратный избыток) в спектре ЯМР ^{199}Hg появляются значимые изменения, свидетельствующие о координации макроцикла с гостевой молекулой (более подробно эти результаты можно найти в оригинальных работах, например [109, 110, 118, 125]). Однако и в этом случае, невозможно однозначно утверждать, что наблюдаемый сдвиг сигнала в спектре ЯМР ^{199}Hg отвечает именно такой координации макроцикла с гостевой молекулой, которая реализуется в кристалле.

1.2.8.2. Модели связывания в комплексах макроцикла **L1** с нейтральными основаниями Льюиса

В геометрическом строении комплексов макроцикла **L1** с диметилсульфидом и с кислородсодержащими молекулами (ТГФ или спирт) наблюдается важное отличие, связанное с расположением гостевой молекулы относительно плоскости макроцикла: в комплексах с диметилсульфидом плоскость заместителей при гетероатоме заметно наклонена к плоскости макроцикла (двугранный угол между этими плоскостями 22-38°), а в комплексах с кислородсодержащими молекулами плоскость заместителей при гетероатоме почти перпендикулярна плоскости макроцикла. Как следствие, описание связывания в этих комплексах также существенно отличается: во взаимодействии с атомами ртути участвует только одна НЭП гетероатома, направленная к центру макроцикла (4ц-2е связывание в комплексах с диметилсульфидом), либо во взаимодействии с атомами ртути участвуют обе НЭП гетероатома, одна из которых направлена к одному атому ртути, а вторая взаимодействует с двумя оставшимися атомами ртути макроцикла. В первом случае можно говорить о кооперативном связывании гостевой молекулы с макроциклом (η^3 -координация). Во втором случае связывание с макроциклом следует описывать как η^1, η^2 -координацию (Схема 4). Сравнивая комплексы состава 1:1, в которых на геометрические характеристики связывания гостевой молекулы с тремя атомами ртути макроцикла не оказывают влияние дополнительные η^1 -координированные молекулы гостя, можно отметить следующее. В комплексе **UKUQEW** все расстояния Hg-S выровнены (3.543(7)-3.571(3) Å), что говорит о симметричном η^3 -типе связывания. В комплексах **55** и **58** расстояния Hg-O разделяются на одно короткое и два длинных (см. Таблицу 27), что указывает на менее симметричный η^1, η^2 -тип связывания гостевой молекулы с макроциклом.

Для того чтобы проверить справедливость этой геометрической схемы и получить более детальную информацию о связывании гостевой молекулы с макроциклом **L1**, мы провели квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности (обменно-корреляционный функционал PBE, базис плоских волн 400eV) кристаллических структур комплексов состава 1:1 с EtOH **55** и ТГФ **58** [173]. Координаты атомов после проведенной оптимизации геометрии достаточно хорошо согласуются с экспериментальными. Расхождения между

экспериментальной и рассчитанной геометрией макроцикла и гостевых молекул не превышают 0.03 Å (Таблица 30 и для сравнения Таблица 27). Наиболее значимые расхождения наблюдаются для длин межмолекулярных контактов F...F и H...F, однако и они не превышают 0.1 Å. Структурные параметры кристаллов **55** и **58**, полученные с помощью квантово-химического расчета, не содержат значительных изменений в системе межмолекулярных взаимодействий. Это позволяет использовать расчетную функцию распределения электронной плотности ($\rho(r)$) в обоих кристаллах для изучения природы и прочности химических связей и межмолекулярных взаимодействий.

Таблица 30. Межатомные расстояния (Å) и валентные углы (град.) для структур **55** и **58** после оптимизации.

Связь/Угол	55	58
Hg1-O1	2.910	2.872
Hg2-O1	3.240	3.249
Hg3-O1	3.239	3.243
C-O1	1.451	1.457 ^{a)}
Hg-C	2.101 ^{a)}	2.102 ^{a)}
C1-Hg1-C14	176.1	175.0
C2-Hg2-C7	174.5	175.5
C3-Hg3-C13	174.6	175.4

^{a)} среднее значение

Качественный анализ распределения электронной плотности, соответствующей валентным электронам, проведен с помощью функции локализации электронных пар (electron localization function, ELF [175, 176]). Эта функция позволяет визуализировать концентрацию $\rho(r)$ в областях химических связей и неподеленных электронных пар. На Рисунке 64 представлены сечения ELF в комплексе **55**, из которых можно видеть, что максимумы ELF располагаются на линиях химических связей Hg-C и O-H, а также в области ожидаемого расположения неподеленных электронных пар (НЭП) атома O1. Распределение ELF показало, что одна из НЭП атома O1 располагается на линии Hg1...O1 (Рисунок 64а), тогда как другая НЭП

атома O1 (Рисунок 64б) направлена примерно на середину связи C7-C8 и расположена перипланарно связям Hg3-C8 и Hg2-C7 (псевдоторсионные углы между НЭП и данными связями составляют 2.0 и 3.4°). Идентичная картина наблюдается при анализе карт ELF для комплекса **58**.

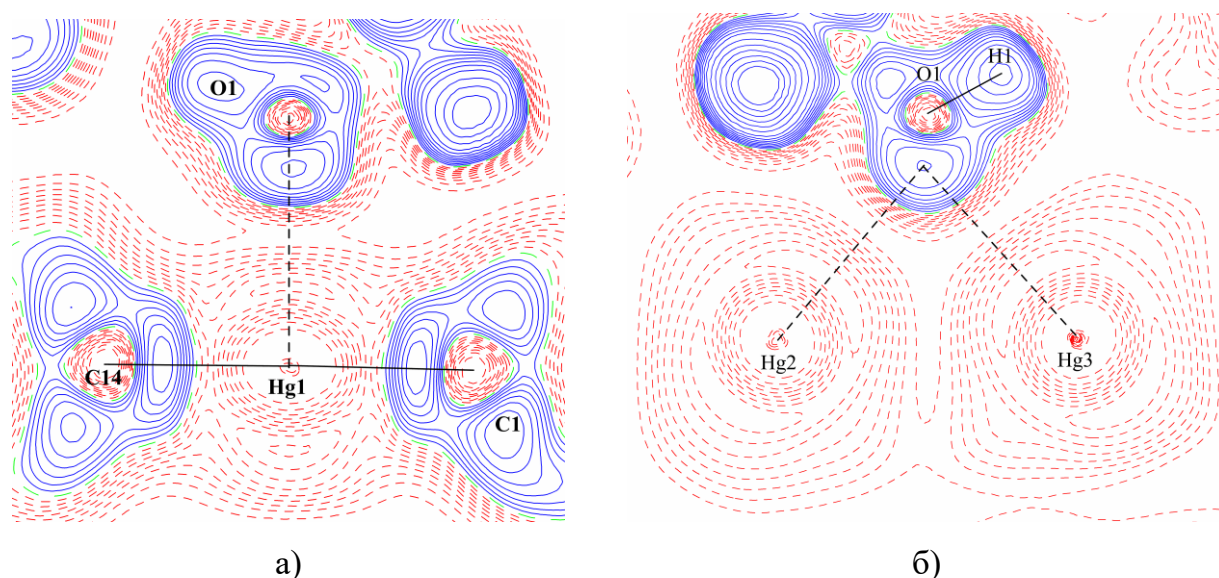


Рисунок 64. Сечения функции ELF для комплекса **55** в плоскости: а) O(1)Hg(1)C(1), б) O(1)Hg(2)Hg(3). Области концентрации валентных электронов ($\eta > 0.5$) показаны сплошными (синими) линиями. Изолинии проведены с шагом 0.05.

Детальное изучение природы и прочности химических связей и межмолекулярных взаимодействий в кристаллах **55** и **58** выполнено в рамках топологической теории “Атомы в молекулах” (АМ) Р. Бэйдера [177]. Топологический анализ $\rho(r)$ показал, что критические точки КТ(3,-1), соответствующие наличию межатомного взаимодействия, локализованы в области всех ожидаемых химических связей в макроцикле **L1** и в гостевых молекулах этанола (комплекс **55**) и ТГФ (комплекс **58**). Что особенно важно, в обоих комплексах обнаружены КТ(3,-1) на всех трех линиях связей Hg-O между макроциклом и молекулой гостя. Таким образом, впервые установлено, что взаимодействие между макроциклом и основанием Льюиса осуществляется с участием одновременно всех атомов ртути.

В КТ(3,-1) связей C-C, C-O, C-H и O-H найдены отрицательные значения лапласиана электронной плотности $\rho(r)$ ($\nabla^2\rho(r)$) и плотности локальной энергии $E^e(r)$ (Таблица 31), что в рамках теории АМ соответствует взаимодействию

обобщественного типа (или ковалентной связи). В КТ(3,-1) связей Hg-C величина $\nabla^2\rho(r)$ – положительная, а $E^e(r)$ – отрицательная. Такая связь характеризуется высокой полярностью (ионным вкладом) и в рамках теории АМ относится к взаимодействиям промежуточного типа. Координационные связи Hg-O относятся к взаимодействиям закрытых оболочек ($\nabla^2\rho(r)$ и $E^e(r)$ положительны в КТ(3,-1)), что соответствует доминирующему вкладу электростатического взаимодействия [178, 179].

С помощью теории АМ возможна оценка энергии взаимодействий, характеризующихся положительным значением $\nabla^2\rho(r)$ в КТ(3,-1), с помощью корреляционной схемы [180], согласно которой энергия взаимодействия (E_{bond}) пропорциональна величине потенциальной плотности энергии $V^e(r)$ в КТ(3,-1):

$$E_{\text{bond}} = -1/2V^e(r) \text{ [a.e.]} \quad (1)$$

Несмотря на то, что соотношение (1) было предложено для оценки энергии водородных связей, в дальнейшем в серии работ продемонстрирована его применимость и для других типов межатомных взаимодействий. Например, это соотношение было успешно использовано для оценки энергии всех межмолекулярных контактов с участием атома золота, включая энергию связи Au-P, в донорно-акцепторном комплексе золота AuCl•PPh₃ [181].

Энергия связей Hg-C в макроцикле **L1** для комплексов **55** и **58**, рассчитанная по соотношению (1) составляет 63-65 ккал/моль, что хорошо согласуется с литературными данными (67(3) ккал/моль для ClHg-CH₃ [182]). Энергия координационной связи Hg1-O1 в **55** и **58** составляет 4.01 и 4.55 ккал/моль, а прочность каждого из взаимодействий Hg2...O1 и Hg3...O1 приблизительно 1.5 ккал/моль. Суммарная прочность координационных взаимодействий Hg...O в **55** и **58** почти одинакова и составляет соответственно 7.06 и 7.58 ккал/моль.

Помимо указанных взаимодействий в расчетных кристаллических структурах **55** и **58** обнаружены слабые межмолекулярные взаимодействия (F...F, Hg...F, C...C, H...F), что согласуется с экспериментальными данными о реализации в кристалле большого числа укороченных контактов.

Таблица 31. Характеристики функции распределения электронной плотности в критических точках (3,-1) некоторых связей в кристаллах **55** и **58** по данным PW-РВЕ расчетов.

Связь	$\rho(r)$, $e \cdot \text{Å}^{-3}$	$\nabla^2\rho(r)$, $e \cdot \text{Å}^{-5}$	$E^e(r)$, Хартри· Å^{-3}	$V^e(r)$, а.е.	E_{bond} , ккал/моль
Комплекс 55					
Hg-C (сред.)	0.87	4.70	-0.53	-0.21	64.54
Hg1-O1	0.12	1.58	0.01	-0.01	4.01
Hg2-O1	0.06	0.80	0.01	-0.005	1.53
Hg3-O1	0.06	0.76	0.01	-0.005	1.51
Комплекс 58					
Hg-C (сред.)	0.87	4.86	-0.54	-0.21	64.81
Hg1-O1	0.14	1.67	0.01	-0.01	4.55
Hg2-O1	0.06	0.76	0.01	-0.005	1.51
Hg3-O1	0.06	0.79	0.01	-0.005	1.52

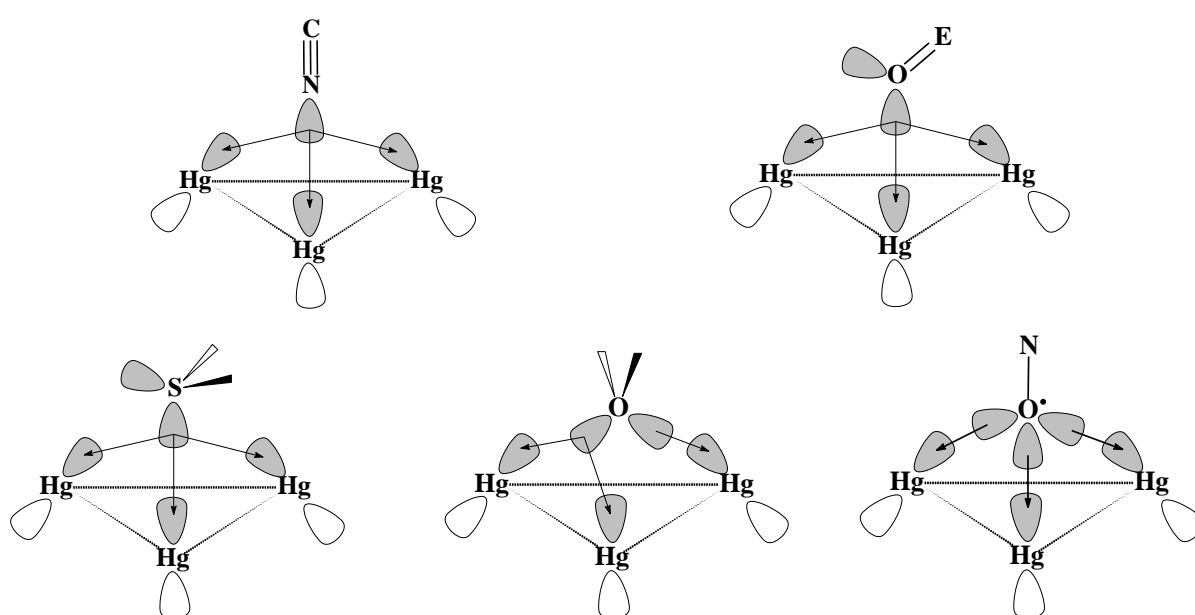
Таким образом, впервые взаимодействие макроцикла **L1** с гостевой молекулой описано с точки зрения распределения электронной плотности. Наглядно продемонстрировано, что в связывании с макроциклом участвуют обе НЭП атома кислорода гостевой молекулы спирта или ТГФ. Ориентация НЭП относительно трех атомов ртути макроцикла определяет направленность координационных взаимодействий Hg-O и их существенную неэквивалентность, которая проявляется не только в различии длин этих связей, но и их энергетических характеристик. Другими словами, координация атома кислорода с трехртутным макроциклом в комплексах **55** и **58** не может рассматриваться как делокализованное многоцентровое взаимодействие, аналогично π -взаимодействию в комплексах переходных металлов с циклическими ароматическими лигандами. Определяющее значение электростатического взаимодействия и почти полное отсутствие ковалентной составляющей предполагается в некоторых моделях связывания в нейтральных комплексах «гость-хозяин» макроцикла **L1**, основанных на результатах DFT расчетов макроцикла [29, 136]. Согласно расчетам разница между энергией ВЗМО и НВМО составляет 3.36 eV и указывает, что НВМО лежит

слишком высоко по энергии для эффективного перекрытия с донорными орбиталями гостевой молекулы. В пользу доминирующего вклада электростатического взаимодействия в аддуктах говорят и расчетные данные о распределении электростатического потенциала, согласно которым центральная часть макроцикла несет положительный заряд, тогда как отрицательный заряд локализован на периферии макроцикла. Можно предположить, что различия в способах описания связывания ртути содержащих макроциклов с гостевой молекулой обусловлены слабостью этих взаимодействий, прочность которых оказывается промежуточной между координационными (донорно-акцепторными) связями и ван-дер-ваальсовыми (дисперсионными) взаимодействиями. Очевидно, что природа гостевой молекулы влияет на характер связывания, его прочность, и, как следствие, для разных комплексов реализуются различные модели взаимодействия.

Как отмечалось выше, ориентация НЭП гетероатома относительно плоскости макроцикла **L1** в комплексах с диметилсульфидом с одной стороны и ТГФ или спиртами с другой стороны принципиально отличается, подразумевая разный тип связывания. В первом случае в координации участвует одна НЭП гетероатома, направленная к центру макроцикла и одновременно связанная со всеми атомами ртути. В этом случае все расстояния до атомов ртути выровнены. Во втором случае в координации участвуют обе НЭП гетероатома, одна из которых направлена к одному атому ртути, а вторая направлена между двумя другими атомами ртути. В этом случае координация с макроциклом несимметричная, что проявляется в неэквивалентности расстояний до атомов ртути. Отметим, что η^3 -координация атома кислорода карбонильной группы с макроциклом более симметричная, и обычно имеется заметный наклон связи C=O (или S=O или P=O) к плоскости макроцикла из чего можно сделать вывод, что в координации в основном участвует одна НЭП и она направлена к центру макроцикла. Такое же кооперативное связывание реализуется при координации единственной НЭП атома азота в нитрильных соединениях, что проявляется в близком к перпендикулярному расположению связи C≡N к плоскости макроцикла. Продолжая этот ряд комплексами с нитроксильными радикалами, присутствие дополнительного неспаренного электрона объясняет более симметричное перпендикулярное

расположение нитроксильной группы N-O[•] относительно плоскости макроцикла, в отличие от карбонильного атома кислорода. Таким образом, исходя из геометрического строения комплексов, можно предложить несколько способов связывания гетероатома гостевой молекулы основания Льюиса с атомами ртути макроцикла (Схема 5).

Схема 5. Схематичное описание взаимодействия различных электронодонорных групп с атомами Hg макроцикла L1



Этот раздел завершает описание структурного многообразия комплексов трехрутного макроцикла **L1** с анионами и нейтральными основаниями Льюиса. Как отмечалось во введении, плоское строение макроцикла позволяет максимально реализовать координационные возможности атомов ртути, что приводит к образованию комплексов с самыми разными гостевыми молекулами. Как следствие, макроцикл оказался удобным модельным соединением для изучения основных закономерностей строения молекулярных комплексов антикраунов, выявления наиболее распространенных структурных типов для этих комплексов, типичных межатомных взаимодействий, отвечающих их образованию. Основные результаты, описывающие структурную химию комплексов макроцикла **L1** с анионами и нейтральными основаниями Льюиса, следующие:

1. Существует четыре основных типа комплексов: а) многопалубный сэндвич (состав 1:1), в кристалле представляет собой бесконечную цепь чередующихся молекул макроцикла и гостя; б) сэндвич (состав 2:1), в кристалле представляет собой изолированный комплекс, в котором молекула гостя расположена между двумя макроциклами; в) пирамида (состав 1:1), в кристалле представляет собой изолированный комплекс, в котором молекула гостя расположена над центром макроцикла; г) бипирамида (состав 1:2), в кристалле представляет собой изолированный комплекс, в котором две молекулы гостя расположены над и под плоскостью макроцикла. Более сложные составы возможны для комплексов с нейтральными небольшими молекулами (например, ацетон, ТГФ), встречаются редко, нестабильны и возможны только благодаря координационной доступности ртутных центров макроцикла.
2. Основной тип координации нуклеофильного центра гостевой молекулы с макроциклом описывается как симметричное η^3 -связывание со всеми атомами ртути. Выгодность реализации таких пирамидальных структур обусловлена кооперативным характером данного взаимодействия. Другие типы координации реализуются либо как дополнительное взаимодействие при наличии нескольких нуклеофильных атомов в гостевой молекуле, либо при координации с макроциклом более двух молекул гостя, либо из-за особенностей

- геометрического строения гостевой молекулы (например, в случае плоских ароматических молекул, участвующих в стэкинг взаимодействии с плоским макроциклом, или молекул 1,3,5-триоксана и 1,3,5-третиана, образующих клеточную структуру за счет комплементарности расположения трех гетероатомов в молекуле гостя и трех атомов ртути в молекуле макроцикла).
3. В среде координирующих растворителей макроцикл стремится максимально реализовать координационные возможности всех атомов ртути, каждый из которых помимо связывания с двумя молекулами растворителя в бипирамидальном фрагменте может связывать еще две молекулы растворителя по η^1 -типу. В результате для каждого атома ртути макроцикла реализуется октаэдрическое координационное окружение, а с макроциклом может быть связано вплоть до восьми молекул растворителя. В этой ситуации макроцикл может быть полностью блокирован для координации с гостевой молекулой и образование целевого продукта определяется относительной Льюисовой основностью гостевой молекулы и растворителя. В частности этим определяется полная диссоциация в растворе ТГФ многих комплексов макроцикла **L1** с относительно слабыми основаниями Льюиса (например, нитрильные соединения, этилацетат, краун-эфиры, нитро соединения).
 4. Для комплексов с анионами характерны два типа структур: многопалубная цепь и сэндвичевый комплекс. В обоих случаях анионная частица координирована сразу с двумя молекулами макроцикла, что определяется относительно высокой прочностью ион-дипольных взаимодействий с участием аниона и сильно поляризуемых атомов ртути.
 5. Для комплексов с нейтральными молекулами характерно образование изолированных молекулярных комплексов, прежде всего пирамидального и бипирамидального строения. Для бифункциональных гостевых молекул характерно образование сэндвичевых аддуктов.
 6. Донорно-акцепторные связи между нуклеофильным центром нейтральной гостевой молекулы и атомами ртути макроцикла относятся к слабым вторичным взаимодействиям (диполь-дипольные или дисперсионные взаимодействия), характеризующиеся относительно широким диапазоном расстояний Hg-Y (Y = N, O, S, P). Поскольку в структуре макроцикла **L1** отсутствуют стерически

перегруженные группировки, способные заметно исказить относительно слабые вторичные взаимодействия, можно полагать, что расстояния Hg-Y в этих комплексах отвечают равновесным значениям. В Таблице 32 собраны усредненные значения расстояний Hg-Y для кооперативной η^3 -координации в пирамидальных фрагментах. Оценка энергии такого кооперативного η^3 -связывания в пирамидальных комплексах с EtOH или ТГФ дает значения 7-7.5 ккал/моль. Возможно в случае более сильных оснований Льюиса, например диметилсульфоксид, прочность координации с макроциклом будет составлять 10-20 ккал/моль. Тем не менее, все эти взаимодействия слабые и не могут сопровождаться значимым переносом заряда между молекулярными фрагментами комплексов. Это проявляется в отсутствии заметных изменений в строении ртути содержащего макроцикла (сохранение линейного валентного окружения атомов ртути) и координированных с ним гостевых молекул.

7. Пирамидальная координация нитрилов симметричная (разница в длинах связей Hg-N меньше 0.1 Å и отклонение вектора связи $C\equiv N$ от перпендикуляра к плоскости макроцикла составляет 2-7°). Это согласуется с цилиндрической симметрией нитрильной группировки и наличием у атома азота единственной неподеленной пары электронов, которая равноценно участвует в координации со всеми атомами ртути макроцикла. Пирамидальная координация группировок E=O (E = C, S, P) менее симметрична (разница в длинах связей Hg-O достигает 0.2 Å и отклонение вектора связи E=O от перпендикуляра к плоскости макроцикла достигает 20° и более). Это объясняется присутствием у атома кислорода двух неподеленных пар электронов, которые не могут равноценно участвовать в координации с тремя атомами ртути макроцикла. Координация с макроциклом сопровождается ослаблением связи E=O (по данным ИК спектров), что представляет интерес для органического синтеза и катализа. Координация с атомом кислорода карбонильной группы предпочтительней координации с атомом кислорода гидроксильной группы (селективность связывания макроциклом кето-формы ацетилацетона).
8. Сэндвичевые фрагменты, встречающиеся как в многопалубных цепях, так и в изолированных сэндвичевых комплексах, в кристаллических структурах бывают двух типов: с параллельным и непараллельным расположением

макроциклов (клиновидный сэндвич). Угол клина может меняться в широких пределах от 10 до 70°, однако в большинстве структур он имеет значение 30-40°, которое, по-видимому, отвечает наиболее устойчивой конформации сэндвичевого фрагмента (предположительно определяется дисперсионными взаимодействиями между сближенными фениленовыми кольцами двух макроциклов сэндвичевого фрагмента). Параллельное расположение макроциклов в сэндвичевом фрагменте в первую очередь определяется стремлением соседних комплексов в кристалле реализовать максимально возможное число стэкинг контактов. Это требование приводит к простым закономерностям: межплоскостное расстояние в сэндвичевом фрагменте должно быть кратно примерно 3-3.5 Å, что позволяет плоским макроциклическим молекулам соседних комплексов эффективно встраиваться в полость сэндвича.

9. Анализ кристаллических структур выявляет стремление комплексов ассоциироваться за счет образования стэкинг контактов между ртутными макроциклами. Особенно это явно проявляется в структурах пирамидальных или сэндвичевых комплексов, в которых имеются полностью свободные от координации с гостевой молекулой стороны макроциклов. Для этих комплексов характерно образование димеров или стопок, а взаимное расположение макроциклов из соседних комплексов подчиняется четким закономерностям: межплоскостное расстояние составляет 3.3-3.4 Å и никак не зависит от природы гостевой молекулы, способа и прочности ее координации с макроциклом; набор укороченных контактов трех типов Hg...Hg, Hg...C, C...C. При этом взаимная ориентация макроциклов (заторможенная, заслоненная или промежуточная) и величина их бокового сдвига относительно друг друга (от 0 Å до 5-7 Å) неопределенны.
10. Плоское строение макроцикла не только делает эту систему удобной для описания координационных возможностей антикрауна по отношению к самым разным типам оснований Льюиса, но и определяет специфическую супрамолекулярную ассоциацию молекулярных комплексов и открывает возможности для направленного дизайна кристаллических материалов на их основе.

Таблица 32. Характеристичные расстояния для вторичных взаимодействий с участием атомов ртути макроцикла **L1** при образовании комплексов с анионами и нейтральными основаниями Льюиса.

Контакт	Интервал	Среднее
Hg-F	2.61-2.65	2.63
Hg-Cl	3.00-3.21	3.09
Hg-Br	3.12-3.32	3.22
Hg-I	3.26-3.41	3.35
Hg- π (C)	3.10-3.80	3.51
Hg-N (нитрилы)	2.87-3.13	2.97
Hg-O (карбонилы E=O)	2.76-3.20	2.89
Hg-O (анионы SO ₄ и NO ₃)	2.60-3.00	2.74
Hg-O (спирты и эфиры)	2.85-3.47	3.14
Hg-P	3.10-3.69	3.33
Hg-S	3.06-3.87	3.42

1.2.9. Межмолекулярные взаимодействия в кристаллических структурах макроцикла L1

Комплексы макроцикла **L1** с нуклеофильными гостевыми молекулами образованы за счет слабых вторичных взаимодействий и надежно детектируются только в кристаллическом состоянии. При этом следует учитывать, что помимо координационных взаимодействий в самих комплексах гость-хозяин, важную роль при формировании кристаллических упаковок играют и взаимодействия между макроциклическими молекулами хозяина. Данные межмолекулярные взаимодействия могут быть заметно слабее, но из-за многочисленности контактов, могут принципиально влиять как на состав и строение самих комплексов, так и на способы их супрамолекулярной организации в кристалле. Как следствие, при описании кристаллических структур макроцикла **L1** с гостевыми молекулами принципиальное значение приобретает исчерпывающее описание всех межмолекулярных взаимодействий, включающие вторичные координационные взаимодействия в комплексе гость-хозяин и межмолекулярные взаимодействия между макроциклическими молекулами хозяина в основном ответственные за реализацию различных типов супрамолекулярных ассоциатов (синтонов). В качестве примеров таких устойчивых супрамолекулярных синтонов можно привести образование centrosymmetric димеров в кристаллических структурах пирамидальных комплексов, или формирование стопочных упаковок сэндвичевых комплексов. Однако, имеются примеры кристаллических структур пирамидальных или сэндвичевых комплексов, в которых соответствующие димеры или стопки не образуются. Это говорит о существовании, помимо стэкинг взаимодействий, и других факторов, в том числе и других типов взаимодействий, между макроциклами (например, с участием атомов F), которые могут влиять на супрамолекулярную ассоциацию молекулярных комплексов макроцикла **L1** в кристалле.

Таким образом, возникает задача описания всех возможных типов межмолекулярных взаимодействий между макроциклами **L1**. Очевидно, что наиболее удобным объектом для такого исследования будет кристаллическая структура самого макроцикла **L1**. Известно [143, 183], что макроцикл **L1**

кристаллизуется в четырех полиморфных модификациях (A-D). Это позволяет наиболее полно охарактеризовать все типы межмолекулярных взаимодействий, реализующихся между макроциклическими молекулами в кристалле. Основные кристаллографические параметры для четырех модификаций A-D приведены в Таблице 33 (буквенное обозначение полиморфов отличается от приведенного в работе [183] и выбрано нами исходя из наибольшего подобия кристаллических упаковок). Описывая полиморфизм макроцикла **L1**, авторы оригинальных работ приходят к следующим заключениям: во всех структурах можно выделить стопочные фрагменты, в которых между макроциклами реализуются вторичные Hg...л взаимодействия, меркурофильные Hg...Hg взаимодействия и электростатические взаимодействия, и отсутствует явная предпочтительность какого-либо из перечисленных взаимодействий. Эти выводы сделаны на основании анализа межатомных расстояний и их сравнения с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих пар атомов. Однако, такое рассмотрение в отсутствие прочных направленных межмолекулярных взаимодействий (например, таких как прочные водородные связи) и неоднозначности в определении ван-дер-ваальсовых радиусов атомов (особенно для атома ртути) приводит к большой неопределенности в выделении структурообразующих межмолекулярных взаимодействий, отвечающих за реализацию того или иного типа кристаллической упаковки. Вызывает также вопрос существование меркурофильных Hg...Hg взаимодействий и их вклад в стабилизацию супрамолекулярных синтонов. Относительно прочные ауорофильные взаимодействия между атомами Au(I), ответственные за предрасположенность соединений золота к образованию олигомерных и полимерных кластеров, хорошо известны и многократно задокументированы (см., например, недавний обзор об ауорофильных взаимодействиях [184] и многочисленные ссылки в нем). Существование меркурофильных взаимодействий между атомами Hg(II) подтверждается расчетными данными для димера {HgMe₂}₂ [106], однако их прочность и, как следствие, распространенность для соединений ртути существенно меньше, а их влияние на общую картину связывания остается неясным [107].

Таблица 33. Структурные характеристики полиморфных модификаций макроцикла L1.

Полиморф	A	B	C	D
REFCOD	MOXMAN02	MOXMAN03	MOXMAN	MOXMAN01
<i>Кристаллографические параметры</i>				
Space group	<i>Pnma</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> , Å	18.070(4)	11.123(2)	10.505(2)	16.841(3)
<i>b</i> , Å	21.200(4)	4.6306(9)	8.6105(17)	13.419(3)
<i>c</i> , Å	4.8030(10)	35.509(7)	20.489(4)	8.6790(17)
β , deg.	90	97.29(3)	97.29(3)	94.45(3)
<i>V</i> , Å ³	1840.0(6)	1814.1(6)	1838.2(6)	1955.5(7)
<i>Z</i>	4	4	4	4
ρ_{calc} , g/cm ³ (<i>T</i> , K)	3.776 (293)	3.830 (110)	3.779 (293)	3.553 (293)
Межмолекулярные контакты, Å				
Hg...Hg	3.833	3.564; 4.032	3.811; 4.018; 4.093	нет
Hg... π (C)	3.32-3.71	3.28-3.67	3.44-3.70	3.39-3.74
π (C)... π (C)	3.49-3.68	3.38-3.56	3.46-3.65	3.34-3.66
C-F... π (C)	3.09-3.15	2.95-3.22	2.98-3.20	нет
F...F	2.55	2.85-3.03	2.87	2.79-2.85
ω , град.	45.9	44.5	37.1	40.7
<i>d</i> , Å	3.32	3.28	3.35; 3.46	3.30
<i>l</i> , Å	4.80	4.63	3.36; 6.15	5.83
ψ , град.	87.4	89.9	75.6	0.0

ω – угол между вектором роста стопки и перпендикуляром к плоскости макроцикла; *d* – межплоскостное расстояние в стопке (для **C** приведены два значения: в димере и между димерами); *l* – расстояние между центрами соседних макроциклов в стопке; ψ – двугранный угол между плоскостями макроциклов из соседних стопок.

Кроме того, в работах [143, 183] при описании кристаллических структур полимеров макроцикла **L1** совершенно проигнорированы укороченные межмолекулярные контакты с участием атомов фтора (C-F...F-C и C-F...π(C)), которые обнаруживаются в большом количестве во всех модификациях, и которые, по-видимому, ответственны за реализацию двух принципиально разных типов стыковки стопочных мотивов: паркетный способ упаковки молекул в полиморфах **A-C** и графитоподобная слоистая упаковка в полиморфе **D**. Такие же два принципиально разных типа упаковки молекул встречаются в кристаллах полиароматических углеводородов и отвечают соответственно γ и β типу кристаллической упаковки согласно терминологии принятой в работе [185].

Учитывая все сказанное, мы решили провести собственный анализ кристаллических структур четырех модификаций **L1** и дополнить чисто геометрическое описание, основанное на анализе межатомных расстояний, рассмотрением энергетических характеристик межмолекулярных взаимодействий для выявления наиболее прочных супрамолекулярных синтонов, характерных для этого макроцикла [186]. Использование энергетических критериев лишено неопределенности, возникающей при использовании геометрического подхода. Методика таких расчетов подробно изложена в обзорной работе [187] и апробирована на многочисленных примерах для разных классов соединений, в том числе для фторированных аренов [188, 189] и полиароматических молекул [190, 191]. Используемые в нашей работе расчетные методы описаны в Экспериментальной части.

В полиморфных кристаллических структурах **A-D** можно выделить стопочные мотивы с формально укороченными контактами Hg...Hg, Hg...C и C...C между соседними молекулами плоского макроцикла **L1** (параметры межмолекулярных контактов в стопках приведены в Таблице 33). В стопках соседние макроциклические молекулы испытывают заметное боковое смещение, так что направление роста стопки образует угол 37-46° (параметр ω в Таблице 33) с перпендикуляром к плоскости макроцикла. Степень перекрытия соседних макроциклов в стопках различна (Рисунок 65).

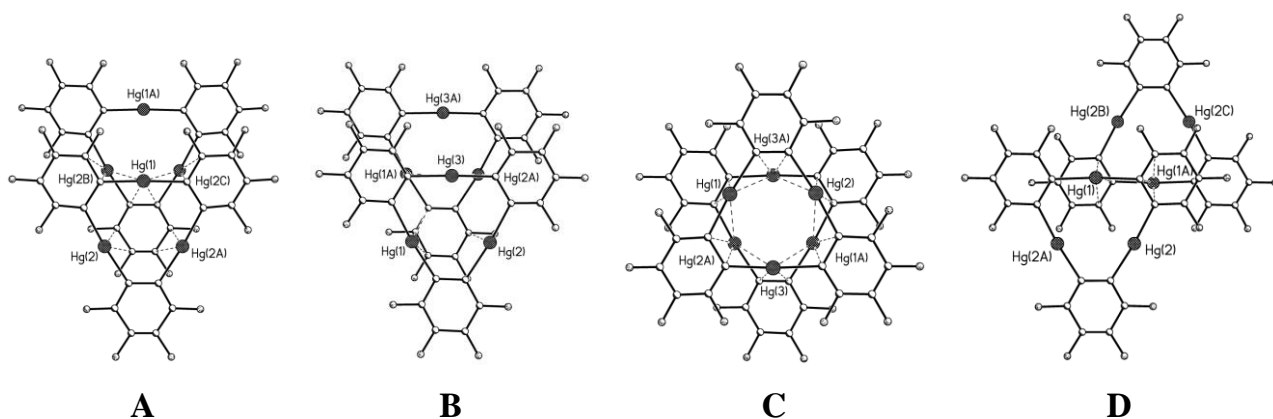


Рисунок 65. Стэкинг димеры макроцикла **L1**, отвечающие образованию стопочных мотивов в полиморфах **A-D**.

Почти одинаковый стопочный мотив реализуется в модификациях **A** и **B** так, что один из перфторфениленовых фрагментов одного макроцикла оказывается над центральной частью соседнего макроцикла (макроциклы связаны трансляционным элементом симметрии). По-видимому, такое расположение соседних макроциклов оптимально с точки зрения кулоновского взаимодействия согласно имеющимся данным о распределении электростатического потенциала в макроцикле **L1** [192], по которым центр молекулы заряжен положительно, а отрицательный заряд сосредоточен на периферии.

В кристаллической модификации **C** реализуется максимальное перекрытие макроциклов при образовании компактных centrosимметричных димеров с межплоскостным расстоянием 3.35 \AA . Дальнейшая ассоциация этих димеров в стопки осуществляется со значительным сдвигом соседних фрагментов (резкое увеличение расстояния между центрами соседних макроциклов до 6.15 \AA , параметр l в Таблице 33) и заметным уменьшением степени перекрытия макроциклов. При этом расстояние между плоскостями макроциклов из двух соседних димерных фрагментов 3.46 \AA почти не отличается от межплоскостного расстояния в димере. Перекрытие макроциклов двух соседних димерных фрагментов в структуре **C** аналогично тому, что наблюдается в стопочном мотиве в структуре **D**. Строго говоря, выделение стопочного мотива упаковки макроциклов в модификациях **C** и **D** достаточно условно, учитывая незначительную степень перекрытия соседних молекул в стопке (Рисунок 65). В отличие от модификаций **A** и **B**, соседние макроциклы связаны центром симметрии и их взаимное расположение

соответствует парному контакту Hg...π(C) между одним атомом ртути и одним перфторфениленовым кольцом соседних макроциклов.

Таким образом, в четырех кристаллических модификациях **A-D** можно выделить три типа взаимного расположения макроциклов **L1** при их соприкосновении плоскими сторонами: 1) молекулы связаны трансляционно с боковым сдвигом (модификации **A** и **B**); 2) молекулы связаны центром симметрии без сдвига (димер в модификации **C**); 3) молекулы связаны центром симметрии с сильным боковым сдвигом (модификации **C** и **D**). Помимо сочленения плоскими сторонами, макроциклы в кристалле объединяются еще двумя способами. Плоские молекулы расположены почти перпендикулярно друг к другу (параметр ψ в Таблице 33), образуя контакты C-F...π(C). Такая T-образная форма упаковки макроциклов из соседних стопок контролирует паркетоподобную архитектуру кристаллических модификаций **A-C** (Рисунок 66а,б). Либо соседние молекулы соприкасаются фторированными фрагментами, находясь примерно в одной плоскости. Такой тип ассоциации молекул с большим числом контактов F...F максимально реализуется в кристаллической модификации **D**. В результате образуются сетчатые слои, в которых каждый макроцикл связан с шестью соседними молекулами двенадцатью контактами F...F, длины которых укладываются в узкий диапазон значений 2.79-2.85 Å. При этом кристаллическая структура описывается как графитоподобная слоистая упаковка, достаточно часто встречающаяся в кристаллах полиароматических углеводородов [185] (Рисунок 66в,г).

Несмотря на то, что все контакты с участием атомов фтора относительно слабые, при большом количестве именно эти контакты могут определять конформацию молекул и их кристаллическую упаковку [193, 194, 195]. А учитывая, что стэкинг взаимодействия между электрононенасыщенными перфторированными ароматическими системами и взаимодействия с участием атомов ртути (Hg...Hg или Hg...C(F)) также не могут относиться к прочным взаимодействиям, проблема выделения наиболее устойчивых супрамолекулярных синтонов и структурообразующих взаимодействий в кристаллических модификациях макроцикла **L1** не может быть решена без привлечения энергетических критериев.

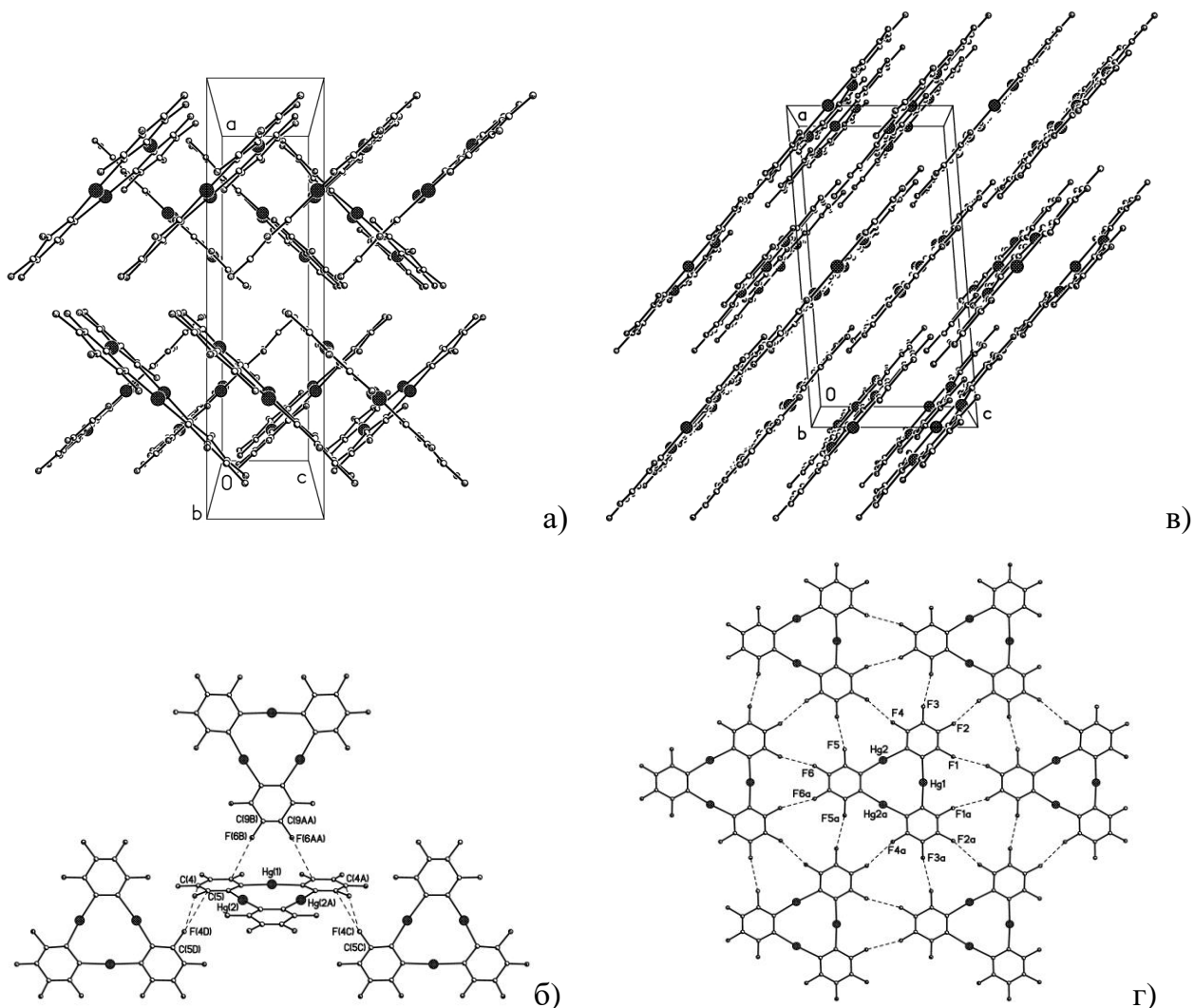


Рисунок 66. Способы взаимного расположения макроциклов **L1** в полиморфах **A-D**: а) Паркетный тип упаковки в полиморфе **A** (аналогичная упаковка реализуется в полиморфах **B** и **C**); б) Т-образное расположение соседних макроциклов в полиморфе **A** (пунктиром показаны наиболее короткие контакты C-F...π(C)); в) Слоистая упаковка в полиморфе **D**; г) Графито подобный слой в полиморфе **D** (макроциклы находятся примерно в одной плоскости, пунктиром показаны наиболее короткие контакты F...F).

Анализ межатомных контактов между всеми атомами базисной молекулы и атомами соседних макроциклов показал, что в кристаллических модификациях **A-D** первая координационная сфера базовой молекулы содержит разное число соседних молекул: 16(**A**), 15(**B**), 18(**C**) и 14(**D**). Расчет энергии парных межмолекулярных взаимодействий между базовой молекулой и каждой соседней молекулой из первой координационной сферы (Таблица 34) показывает следующее. Во всех структурах имеются наиболее прочные взаимодействия, отвечающие образованию стопок. Причем в структурах **A**, **B** и **D** энергия

взаимодействия базовой молекулы с двумя соседними в стопке одинакова, а в структуре **C** энергии взаимодействий в стопке чередуются. Более прочное взаимодействие отвечает образованию центросимметричного димера, а следующее по величине значение энергии соответствует образованию стопки из этих димеров. Несмотря на то, что взаимное расположение соседних макроциклов в стопках во всех структурах существенно отличается (см. обсуждение выше и Рисунок 65), разница в энергии парных взаимодействий не превышает 20%. Остальные значения энергии парных взаимодействий в структурах **A-D** в несколько раз меньше. Эти относительно слабые взаимодействия соответствуют трем способам взаимного расположения макроциклов из соседних стопок:

- 1) лестничное расположение параллельных макроциклов;
- 2) Т-образное расположение макроциклов под углом близким к 90°;
- 3) слой из параллельных макроциклов, лежащих в одной плоскости.

Следует отметить, что лестничное расположение макроциклов в принципе аналогично расположению в стопках и отличается только величиной бокового сдвига макроциклов относительно друг друга и как следствие площадью их перекрывания. Энергия лестничных взаимодействий меняется в широком диапазоне значений, от незначительных величин 1-2 ккал/моль (пары **A_2**, **B_3**, **C_4**, **D_4**) до заметных величин всего в три-четыре раза слабее основного взаимодействия в стопке (пары **B_2**, **C_3**, **D_2**, **D_3**). Наиболее прочные лестничные взаимодействия возможны в том случае, когда в самой стопке соседние макроциклы заметно сдвинуты по отношению друг к другу. В этом случае сближение соседних стопочных мотивов может происходить со значимым перекрыванием макроциклов из соседних стопок и как следствие с увеличенным значением энергии лестничного взаимодействия. Так в полиморфе **D** строение стопки позволяет образовывать базовой молекуле взаимодействия лестничного типа с макроциклами из шести соседних стопок (пары **D_2**, **D_3**, **D_4**) с суммарной энергией приближающейся к энергии взаимодействия базовой молекулы с двумя соседними молекулами при образовании основного стопочного мотива.

Таблица 34. Рассчитанные энергии парных межмолекулярных взаимодействий (E_{int}), сумма всех парных взаимодействий (ΣE_{int}), площадь перекрывания (S_{int}) между соседними молекулами. Наиболее прочные взаимодействия между молекулами, соответствующие образованию стопочного фрагмента, выделены жирным шрифтом.

Полиморф	Пара молекул (повторяемость)	Операция симметрии	E_{int} , ккал/моль	S_{int} , Å ²	Структурный мотив
A	1(2)	x,y,-1+z	-24.7	90.2	Стопочный
	2(2)	2-x,-1/2+y,3-z	-2.3	16.7	Лестничный
	3(2)	-1/2+x,1.5-y,2.5-z	-2.6	22.6	T-образный
	4(2)	-1/2+x,1.5-y,1.5-z	-2.4	23.3	T-образный
	5(4)	1.5-x,1-y,-1/2+z	-2.3	23.3	T-образный
	6(2)	1.5-x,1-y,1.5+z	-0.7	9.8	T-образный
	7(2)	2-x,-1/2+y,4-z	0.2	8.5	Слой (F...F)
	ΣE_{int}		-74.2		
B	1(2)	x,-1+y,z	-25.4	93.6	Стопочный
	2(1)	-x,-y,1-z	-5.1	39.6	Лестничный
	3(2)	-1+x,1+y,z	-2.4	19.6	Лестничный
	4(2)	-1/2-x,-1/2+y,1/2-z	-3.2	21.8	T-образный
	5(2)	1/2-x,-1/2+y,1/2-z	-2.1	29.7	T-образный
	6(2)	1/2-x,-1.5+y,1/2-z	-0.5	11.2	T-образный
	7(2)	-1+x,2+y,z	-0.6	20.7	Слой (F...F)
	8(1)	-1-x,1-y,1-z	-0.4	11.7	Слой (F...F)
	9(1)	-x,-1-y,1-z	0.1	10.2	Слой (F...F)
ΣE_{int}		-73.8			
C	1(1)	1-x,2-y,-z	-28.4	105.7	Центросим. димер
	2(1)	1-x,1-y,-z	-20.7	68.2	Стопочный
	3(1)	-x,2-y,-z	-7.9	45.9	Лестничный
	4(1)	2-x,1-y,-z	-2.0	14.7	Лестничный
	5(2)	1/2-x,-1/2+y,-1/2-z	-2.6	20.0	T-образный
	6(2)	-1/2+x,1.5-y,-1/2+z	-2.1	25.1	T-образный
	7(2)	1/2-x,-1/2+y,1/2-z	-1.9	14.4	T-образный
	8(2)	-1/2+x,2.5-y,-1/2+z	-1.1	13.1	T-образный
	9(2)	1.5-x,-1/2+y,1/2-z	-0.7	12.9	T-образный

	10(2)	$-1/2+x, 1.5-y, 1/2+z$	-0.6	11.5	Т-образный
	11(2)	$-1+x, 1+y, z$	-0.3	14.6	Слой (F...F)
ΣE_{int}			-77.6		
D	1(2)	$1-x, -1-y, -1-z$	-23.5	87.5	Стопочный
	2(2)	$1-x, -y, -1-z$	-6.1	47.5	Лестничный
	3(2)	$1/2-x, -1/2-y, -1-z$	-6.0	32.7	Лестничный
	4(2)	$1/2-x, -1.5-y, -1-z$	-1.0	17.4	Лестничный
	5(4)	$-1/2+x, -1/2+y, -1+z$	-0.1	17.4	Слой (F...F)
	6(2)	$x, -1+y, z$	0.2	20.6	Слой (F...F)
ΣE_{int}			-73.2		

Все парные взаимодействия, отвечающие Т-образной упаковке макроциклов в модификациях **A-C** (в основном это контакты F...C, F...F и в гораздо меньшей степени F...Hg), многократно слабее взаимодействий в стопках. Однако их суммарная энергия для всех пар молекул, расположенных под углом друг к другу, либо примерно совпадает с энергией всех лестничных взаимодействий (модификации **B** и **C**), либо даже превосходят их (модификация **A**). Из этого можно заключить, что оба способа объединения макроциклов из соседних стопок, лестничное или Т-образное расположение, вносят сопоставимый вклад в формирование кристаллической структуры.

Энергия парных взаимодействий между макроциклами, объединяющимися в слой исключительно за счет контактов F...F, близка к нулю, а в некоторых случаях принимает положительное значение (соответствует отталкиванию макроциклов). Это объясняется кулоновским взаимодействием между одинаково заряженными электроноакцепторными атомами фтора. Весьма показателен в этом смысле пример пары 7 в структуре **A**. В этой паре молекулы образуют единственный межмолекулярный контакт F...F 2.553 Å, который является самым коротким из всех F...F контактов во всех четырех модификациях (удвоенный ван-дер-ваальсовый радиус атома фтора 3.0 Å). При этом энергия взаимодействия в этой паре принимает наибольшее положительное значение. Это говорит о том, что такое взаимное расположение макроциклов с образованием плоского слоя можно рассматривать как вынужденное. Аналогичный вывод был сделан при

рассмотрении энергии межмолекулярных взаимодействий в кристаллах фторированных ароматических соединений [188].

Таким образом, основываясь на энергии парных взаимодействий, объединение молекул плоского макроцикла **L1** в стопки следует рассматривать как наиболее важный супрамолекулярный синтон во всех полиморфах. Дальнейшая ассоциация этих стопок в кристалле возможна двумя способами – за счет проникновения соседних параллельных стопок друг в друга с образованием лестничных мотивов, либо Т-образная упаковка макроциклов из соседних стопок при их почти перпендикулярном расположении. Причем наиболее выгодно, когда в кристалле реализуются оба типа супрамолекулярной ассоциации стопочных мотивов, как это наблюдается в трех модификациях **A-C** (Рисунок 67). И только в одной модификации **D** реализуется упаковка параллельных стопок, которые формируют лестничные мотивы, а Т-образные взаимодействия полностью отсутствуют (Рисунок 66в). Меньшая выгодность такого способа упаковки проявляется и в самом низком значении плотности кристалла (Таблица 33, ρ_{calc}), что часто рассматривается как мера относительной стабильности полиморфных модификаций [196]. Это также согласуется с суммарной энергией парных взаимодействий базовой молекулы с со всеми молекулами из первой координационной сферы (минимальное значение $\sum E_{\text{int}}$ реализуется для полиморфа **D**, Таблица 34). Образование в структуре **D** плоских слоевых мотивов с большим числом контактов F...F (Рисунок 66г) имеет в основном вынужденный характер и не вносит существенный вклад в стабилизацию кристаллической структуры.

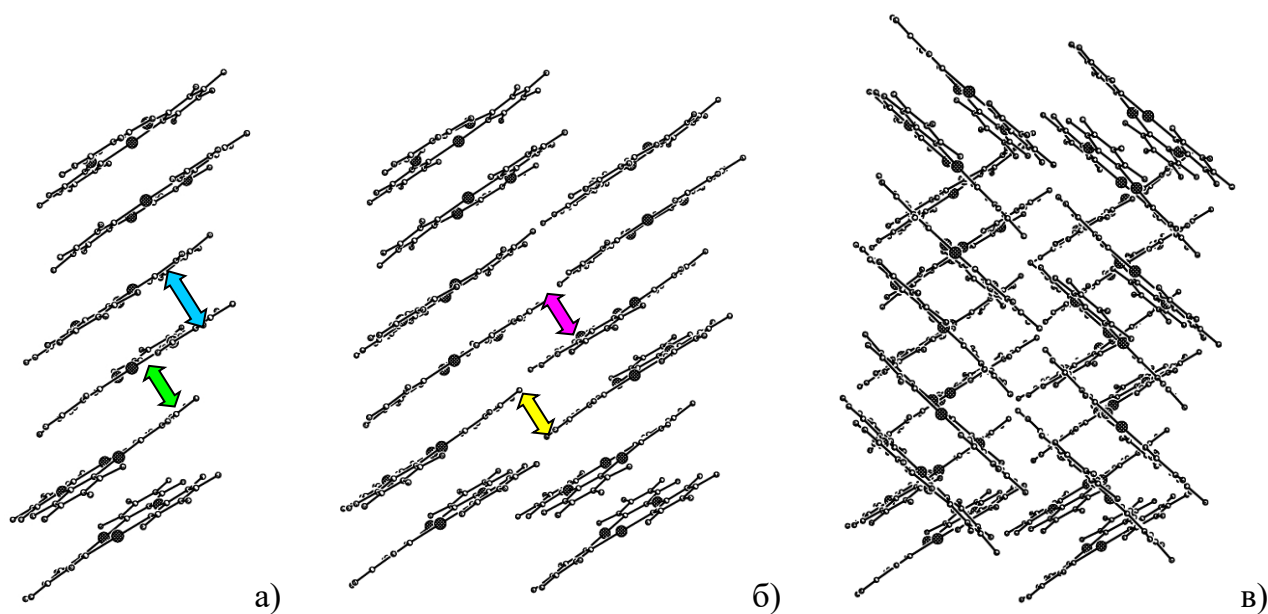


Рисунок 67. Иерархия супрамолекулярных синтонов в кристаллической структуре полиморфа **C**: а) Центросимметричный димер обозначен синей стрелкой ($E_{\text{int}} = -28.4$ ккал/моль) и стопка обозначена зеленой стрелкой ($E_{\text{int}} = -20.7$ ккал/моль); б) Проникновение соседних стопок с образованием лестничных фрагментов, обозначены фиолетовой стрелкой ($E_{\text{int}} = -7.9$ ккал/моль) и желтой стрелкой ($E_{\text{int}} = -2.0$ ккал/моль); в) Паркетная упаковка стопок с Т-образным типом взаимодействия между соседними макроциклами (несколько парных взаимодействий с $E_{\text{int}} = -2.66, -1.72, -0.62, -0.60$ ккал/моль).

Принимая во внимание, что с точки зрения дизайна кристаллических структур комплексов гость-хозяин на основе макроцикла **L1**, основным интерес представляют наиболее прочные взаимодействия между молекулами макроцикла, а именно отвечающие образованию центросимметричных димеров и стопок, представляло интерес более детально рассмотреть именно эти ассоциаты. Поскольку общая энергия парного взаимодействия между молекулами является интегральным параметром, для лучшего понимания какие именно межатомные взаимодействия оказывают влияние на формирование наиболее устойчивых супрамолекулярных синтонов макроцикла **L1** нами использован аппарат топологической теории “Атомы в молекулах” (АМ) Р. Бэйдера [177] для анализа функции электронной плотности в наиболее энергетически предпочтительных парных ассоциатах. С этой целью нами проведена полная оптимизация наиболее прочных стэкинг-димеров молекул макроцикла **L1** для всех четырех модификаций: пары **A_1**, **B_1**, **C_1**, **C_2** и **D_1** в соответствии с обозначением в Таблице 34. В качестве стартовой геометрии взяты координаты атомов из данных РСА.

Оптимизация димеров (M052X/Stuttgart RSC 1997 ECP уровень приближения, для атомов С и F использовался базис 6-31G*) приводит к четырем разным минимумам на поверхности потенциальной энергии (отсутствие мнимых частот). Оптимизация димеров **C_2** и **D_1** приводит к одинаковой структуре. В результате оптимизации межплоскостные расстояния в димерах заметно уменьшаются (на 0.1-0.2 Å, Таблица 35), по сравнению с кристаллическими структурами. Это объясняется влиянием других межмолекулярных взаимодействий, присутствующих в кристалле, и которые не учитываются при оптимизации изолированных димеров. Тем не менее, взаимная ориентация молекул макроцикла во всех оптимизированных димерных ассоциатах близко воспроизводит геометрию димеров в кристаллических структурах полиморфов **A-D**. Сам факт существования нескольких устойчивых димерных ассоциатов макроцикла **L1** представляется нетривиальным и во многом объясняет существование большого разнообразия полиморфных модификаций для этого соединения. Относительная стабильность оптимизированных димеров уменьшается в следующем порядке **C_1 > B_1 > A_1 > D_1** в полном соответствии с результатами из Таблицы 34. Следовательно, можно считать, что кристаллическое поле не вносит существенные искажения в область взаимодействия между двумя макроциклами в стопке. Кроме того, можно предположить, что взаимная ориентация макроциклов определенным способом, а не случайно, свидетельствует о существовании выделенных межатомных взаимодействий, отвечающих тому или иному способу ориентации макроциклов.

Таблица 35. Геометрические, энергетические и топологические параметры для оптимизированных димеров (экспериментальные значения даны в скобках)

Димер	A_1	B_1	C_1	D_1
Межплоскостное расстояние, Å	3.14 (3.32)	3.16 (3.28)	3.16 (3.35)	3.11 (3.30)
E_{int} , ккал/моль	-28.7	-29.6	-31.2	-27.3
S_{int} , Å ²	90.2	93.6	105.7	87.5
Число межмол. связевых путей	13	15	20	10

E_{int} – энергия взаимодействия в димере; S_{int} – площадь перекрывания двух макроциклов в димере.

Для того чтобы наиболее полно охарактеризовать все типы межатомных взаимодействий, реализующихся в стэкинг-димерах между макроциклами в стопках, и попытаться выделить наиболее значимые взаимодействия, ответственные за формирование разных типов димерных ассоциатов, мы провели анализ рассчитанной функции электронной плотности в рамках теории АМ [177]. Топологические параметры функции $\rho(r)$ для межатомных взаимодействий между макроциклами в оптимизированных димерах приведены в Таблице 36, молекулярные графы и взаимная ориентация макроциклов представлены на Рисунке 68 (для сравнения с кристаллическим строением димеров см. Рисунок 65). Все межатомные взаимодействия между макроциклами обладают свойствами слабых взаимодействий закрытых оболочек и характеризуются низким значением электронной плотности $\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ в критических точках связей, положительным значением Лапласиана плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ и почти нулевым и положительным значением отношения общей плотности энергии к плотности $H(\mathbf{r}_{\text{BCP}})/\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$. Эти параметры характерны для систем стабилизированных невалентными взаимодействиями, например, электростатические, дисперсионные взаимодействия или слабые водородные и галогенные связи [197, 198, 199, 200]. Аналогичные топологические характеристики получены нами для функции электронной плотности в области многоцентрового кооперативного связывания молекул ТГФ и EtOH с атомами ртути в комплексах с макроциклом **L1** [173] (см. раздел 1.2.8.2., Таблица 31). Близкие величины электронной плотности, лапласиана и плотности полной энергии в критических точках связей между фосфор содержащим лигандом и атомами ртути макроцикла **L1** получены по данным DFT расчетов в работе [165] (см. Рисунок 48а). Все эти данные позволяют предположить, что энергия взаимодействия макроцикла с нейтральными электрононасыщенными молекулами сопоставима с энергией связывания со вторым макроциклом в стэкинг-димере. Следовательно, взаимодействия между взаимно параллельными плоскими макроциклами, расположенными друг над другом, включая аналогичные взаимодействия при их лестничном расположении относительно друг друга, должны играть важную роль при формировании кристаллических структур молекулярных комплексов макроцикла **L1**, определяя их супрамолекулярную ассоциацию.

Таблица 36. Параметры рассчитанной функции электронной плотности в связевых КТ(3,-1) между макроциклами в оптимизированных димерах (для каждого типа межатомного взаимодействия приведена его кратность n).

Димер	Связевой путь	n	Интервал межатомных расстояний, Å		$\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$, $\text{e} \text{ \AA}^{-3}$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$, $\text{e} \text{ \AA}^{-5}$	$H(\mathbf{r})/\rho(\mathbf{r})$, $\text{E}_h \text{ e}^{-1}$
			X-ray	DFT			
A_1	Hg...C	4	3.322-3.387	3.162-3.212	0.079-0.093	0.817-0.913	0.068-0.081
	C...C	6	3.485-3.575	3.243-3.309	0.052-0.054	0.516-0.539	0.088-0.128
	F...C	2	3.339	3.202	0.036	0.560	0.223
	Hg...Hg	1	4.803	3.895	0.036	0.283	0.054
B_1	Hg...C	4	3.275-3.387	3.130-3.295	0.065-0.098	0.696-0.976	0.067-0.074
	C...C	4	3.383-3.476	3.222-3.292	0.049-0.057	0.486-0.574	0.115-0.121
	F...C	3	3.272-3.322	3.045-3.210	0.032-0.047	0.545-0.976	0.175-0.189
	Hg...F	2	3.225-3.703	3.051-3.101	0.068-0.074	0.975-1.018	0.088-0.101
	Hg...Hg	1	4.631	4.051	0.030	0.242	0.067
	F...F	1	3.462	3.006	0.031	0.712	0.344
C_1	Hg...C	6	3.443-3.514	3.296-3.316	0.077-0.078	0.744-0.757	0.067-0.081
	F...C	12	3.207-3.473	3.094-3.114	0.038-0.039	0.615-0.626	0.196-0.243
	F...F	2	3.132-3.224	3.098	0.036	0.804	0.317
D_1	Hg...C	2	3.385	3.128	0.099	1.024	0.067
	Hg...F	4	3.357-3.503	3.095-3.391	0.038-0.067	0.522-0.946	0.101-0.162
	F...C	2	3.487	3.256	0.033	0.522	0.243
	C...C	2	3.338	3.267	0.057	0.572	0.121

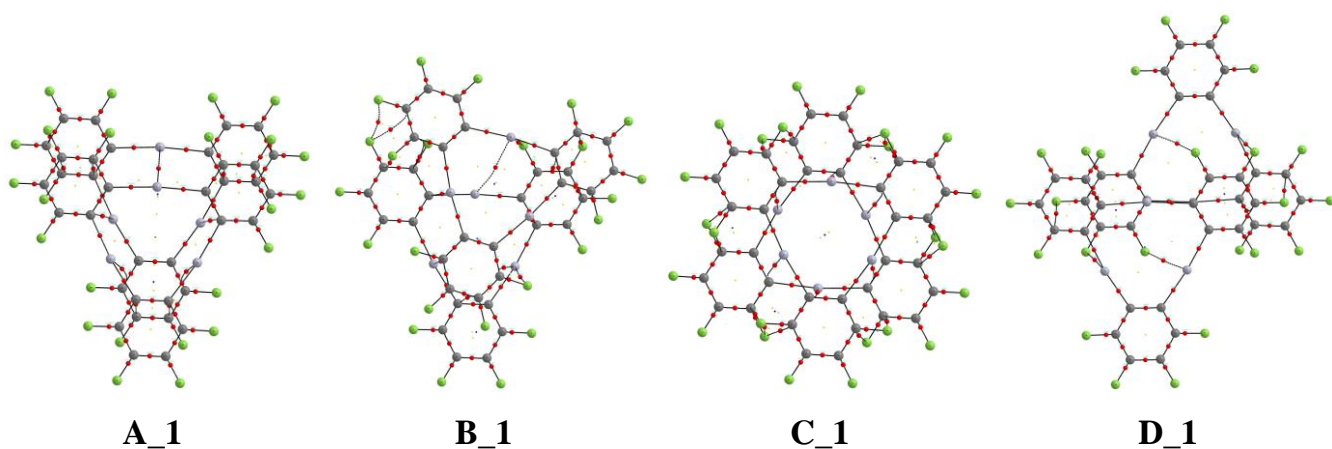


Рисунок 68. Молекулярные графы оптимизированных димеров (связевые КТ(3,-1) показаны красными точками).

Наиболее существенный вклад в стабилизацию стопочных супрамолекулярных синтонов вносят Hg...C и C...C межатомные контакты, отвечающие стэкинг Hg...л и л...л взаимодействиям. Именно эти контакты имеют наибольшие значения $\rho(r_{\text{вср}})$ и реализуются чаще других (Таблица 36). Также заметный вклад вносят F...C и Hg...F взаимодействия, имеющие электростатический характер. Кроме того, в димерах **A_1** и **B_1** реализуется по одному Hg...Hg контакту, а в димерах **B_1** и **C_1** имеются один и два F...F контакта, соответственно. Очевидно, что вклад этих единичных контактов незначителен, особенно, принимая во внимание наименьшие значения $\rho(r_{\text{вср}})$ в соответствующих связевых критических точках.

Энергия взаимодействия в оптимизированных димерах коррелирует с площадью перекрытия макроциклов и числом межмолекулярных связевых путей (Таблица 35). Такая корреляция вполне ожидаема для стэкинг ассоциатов π -сопряженных полиароматических молекул. Однако для макроцикла **L1**, содержащего атомы ртути и большое число атомов фтора, которые могут участвовать в специфических взаимодействиях (меркурофильные, электростатические для поляризованных пар атомов с сильным разделением заряда), вывод о преимущественном вкладе дисперсионных сил в энергию стабилизации димерных ассоциатов становится не столь очевидным. Тем не менее, совокупность всех данных указывает, что связывание между макроциклами в стэкинг-димерах определяется именно Hg...л и л...л взаимодействиями. Вклад специфических межмолекулярных взаимодействий, например, меркурофильных или F...F взаимодействий, почти отсутствует.

Для выяснения роли межмолекулярных взаимодействий между макроциклами **L1** в дизайне кристаллических материалов на основе комплексов гость-хозяин этого макроцикла с различными электрононасыщенными гостевыми молекулами нами проведен статистический анализ 84 кристаллических упаковок (критерии отбора соединений и основные методики анализа приведены в Экспериментальной части). Полный список всех проанализированных соединений и параметры межмолекулярного связывания приведены в Таблице 37.

Все кристаллические структуры условно можно разделить на два типа, содержащие примерно равное число соединений. К первому типу (36 структур) относятся сокристаллы, в которых в качестве гостя выступают циклические и

ациклические π -сопряженные молекулы (арены, полиины, коранулены и т.д.), координированные с макроциклом за счет многочисленных Hg... π и π ... π взаимодействий. В этом случае в подавляющем большинстве кристаллов образуются двухкомпонентные стопки из чередующихся молекул макроцикла и гостя (структурный тип **IIa** в Таблице 37). Строение этих двухкомпонентных стопок принципиально не отличается от стопочных упаковок макроциклов **L1** в полиморфах **A-D**. Интересно отметить, что для этих кристаллических структур характерно существование двух принципиально разных способов взаимного расположения стопок, параллельно друг другу с образованием слоистых упаковок и под углом друг другу с образованием паркетных упаковок. Причем для соединений состава 1:1, как и в полиморфах **A-D**, предпочтительными оказываются паркетные упаковки с T-образным расположением молекул из соседних стопок. Помимо стопочных структур для гостевых молекул с π -системой встречаются сэндвичевые комплексы состава 2:1 (структурный тип **IIb** в Таблице 37), которые в кристаллах формируют стопочные мотивы за счет стэкинг взаимодействий между макроциклами соседних комплексов.

Во второй тип сокристаллов (48 структур) входят комплексы, в которых макроцикл **L1** связан с гостевой молекулой за счет слабых координационных взаимодействий между неподеленной парой электронов электронодонорного гетероатома основания Льюиса и электрононенасыщенными атомами ртути макроцикла. Для этих соединений более типично образование дискретных комплексов бипирамидального, пирамидального и сэндвичевого строения (соответственно структурные типы **Ia**, **Ib** и **IIb** в Таблице 37). Для пирамидальных и сэндвичевых комплексов характерно существование стэкинг-димеров макроциклов **L1** аналогичных описанному для полиморфов **A-D**. Такие способы ассоциации соседних макроциклов реализуются примерно в половине всех структур данного типа (22 кристаллических структуры). Особо следует подчеркнуть, что centrosymmetric расположение соседних макроциклов, соответствующее стэкинг-димерам в полиморфах **C** и **D**, встречается намного чаще, чем расположение, соответствующее трансляционным стэкинг-димерам в полиморфах **A** и **B**.

Таблица 37. Кристаллические структуры макроцикла **L1** с нейтральными гостевыми молекулами ^{a)}

Состав кристалла	Пр.гр.	Z'	КБСД (код)	S _{mol} , Å ²	S _{Hg...Hg} , %	Ω(Hg/Hg), %	Тип аддукта	Расположение соседних макроциклов			S _{stack} , Å ² стэкинг димеры А и В	S _{stack} , Å ² стэкинг димеры С и D
								Лестница	Слой F...F	Т-образное		
<i>Полиморфы макроцикла L1</i>												
A	Pnma	1/2	МОХМАН02	453.5	1.6 / 1.6	2.7		+	+	+	90.2	
B	P2 ₁ /n	1	МОХМАН03	455.5	1.8 / 2.1	5.5		+	+	+	93.6	
C	P2 ₁ /n	1	МОХМАН	455.3	1.7 / 1.8	3.3-4.3		+	+	+		105.7
D	C2/c	1/2	МОХМАН01	466.6				+	+			87.5
<i>Комплексы с π-сопряженными молекулами</i>												
L1 : бензол (1 : 1)	R $\bar{3}c$	1/6	ABELUO	442.3			Па	+				
L1 : [FeCr ₂] (2 : 1)	C2/m	1/2	FANNUE	437.4	2.0 / 1.9	8.6	Пб	+	+			115.4
L1 : [NiCr ₂] (2 : 1)	C2/m	1/2	FANPAM	442.4	2.0 / 2.0	9.0	Пб	+	+			117.1
L1 : 4-фенилпиридин (1 : 1)	P2 ₁ /n	1	FLBZHG	483.8			Па	+	+			
L1 : фенантрен (1 : 1)	P2 ₁ /m	1/2	GERCUC	452.5			Па	+	+			
L1 : Ph-C≡C-Ph : CH ₂ Cl ₂ (1 : 1 : 1)	P $\bar{1}$	1	HIXSUD	451.5			Па	+	+			
L1 : 1,2,5,6-тетраметилкоранулен (1:1)	P $\bar{1}$	1	IXOBAZ	442.5			Па		+			
L1 : дибензо[a,g]коранулен (1 : 1)	P2 ₁ /c	2	IXOBED	450.9			Па					
L1 : Ph-C≡C-C≡C-Ph (2 : 1)	P $\bar{1}$	1	JEGLAJ	455.3			Пб	+	+			82.4
L1 : Ph-C≡C-C≡C-C≡C-Ph (1 : 1)	C2/c	1/2	JEGLEN	467.0			Па	+				
L1 : Ph-C≡C-C≡C-C≡C-C≡C-Ph (2 : 1)	P $\bar{1}$	1	JEGLIR	455.8			Па		+			
L1 : Ph(-C≡C-) ₆ Ph : CH ₂ Cl ₂ (2 : 1 : 2)	P2 ₁ /c	1	JEGLOX	456.2			Па			+		
L1 : карбазол: триэтиламин (1 : 1 : 1)	P2 ₁ /c	1	LIKHIХ	438.7			Па		+			
L1 : карбазол: тетрагидрофуран (1:1:1)	P $\bar{1}$	1	LIKНOD	447.4			Па	+				
L1 : бифенил (1 : 1)	C2/c	1/2	МОХМЕР	451.7			Па		+			

Таблица 37 (продолжение).

Состав кристалла	Пр.гр.	Z'	КБСД (код)	S _{mol} , Å ²	S _{Hg...Hg} , %	Ω(Hg/Hg), %	Тип аддукта	Расположение соседних макроциклов			S _{stack} , Å ² стэкинг димеры А и В	S _{stack} , Å ² стэкинг димеры С и D
								Лестница	Слой F...F	T-образное		
L1 : нафталин (1 : 1)	P2 ₁ /n	1	МОХMIV	453.4			Па	+		+		
L1 : трифенилен (1 : 1)	Pbcn	1/2	МОХМОВ	451.5			Па	+		+		
L1 : флуорен (1 : 1)	P2 ₁ /c	2	NIBXUS	456.3			Па	+		+		
L1 : толуол (1 : 1)	P2 ₁ /c	1	ОНUBEY	462.8			Па	+		+		
L1 : о-ксилол (1 : 1)	P2 ₁ /n	1	ОНUBIC	454.5	0.1 / 0.0	0.5	Па	+		+		
L1 : m-ксилол (1 : 1)	Pna2 ₁	1	ОНUBOI	453.5			Па			+		
L1 : p-ксилол (1 : 1)	Pna2 ₁	1	ОНUBUO	454.0			Па			+		
L1 : мезитилен (1 : 1)	P2 ₁ /c	1	ОНUCAV	453.1			Па	+		+		
L1 : парациклофан (2 : 1)	P $\bar{1}$	1	PAVTET	456.8	0.1 / 0.1	0.4	Пb	+	+			90.7
L1 : тетратиафульвален (2 : 1)	P $\bar{1}$	1	PAGLEP	468.3			Пb	+	+			77.4
L1 : (CN) ₂ C-C ₆ H ₄ -C(CN) ₂ : CS ₂ (2:1:2)	P $\bar{1}$	1	PAGLIT	472.5			Па	+	+			
L1 : N-метилкарбазол (1 : 1)	P $\bar{1}$	2	QATTAN	456.3			Па	+		+		
L1 : N,N-(диметиламино)- пентафульвен (1 : 1)	Fdd2	1	QEGXAC	456.4			Па	+		+		
L1 : азулен (1 : 1)	P2 ₁ /n	1	QEMKOJ	452.9			Па	+		+		
L1 : коранулен (1 : 1)	P $\bar{1}$	1	QUHSUI	452.2			Па		+			
L1 : аценафто[3,2,1,8]- бенз[е]ацефенантрилен (1 : 1)	P2 ₁ /n	2	QUHTAP	454.4			Па	+	+			
L1 : 5-нитроаценафтен (1 : 1)	P2 ₁ /n	1	REWZOJ	452.2			Па	+		+		
L1 : 1-нитропирен (1 : 3)	P $\bar{1}$	1	REWZUP	442.2			Па	+				
L1 : 1-бромнафталин (1 : 1)	P $\bar{1}$	2	VHQUZ	465.0	0.1 / 0.1	1.0 - 1.9	Па	+		+		
L1 : 1-иоднафталин (1 : 1)	P2 ₁ /c	1	VHHRAG	451.6	0.2 / 0.2	1.4	Па	+		+		
L1 : пирен (1 : 1)	P2 ₁ /c	1	WUZCID	462.1			Па	+		+		

Таблица 37 (продолжение).

Состав кристалла	Пр.гр.	Z'	КБСД (код)	S _{mol} , Å ²	S _{Hg...Hg} , %	Ω(Hg/Hg), %	Тип аддукта	Расположение соседних макроциклов			S _{stack} , Å ² стэкинг димеры А и В	S _{stack} , Å ² стэкинг димеры С и D
								Лестница	Слой F...F	T-образное		
<i>Комплексы с основаниями Льюиса</i>												
L1 : [Mo ₂ (P ₆)Cp ₂] : CH ₂ Cl ₂ (1 : 1 : 1)	P2 ₁ /c	1	ADAHEU	447.3			IIa	+	+			
L1 : [Mo ₂ (P ₆)Cp ₂] : CH ₂ Cl ₂ (1 : 1 : 2)	C2/c	1/2	ADAHOE	465.0			IIa	+				
L1 : [Mo ₂ (P ₆)Cp ₂] (2 : 1)	P $\bar{1}$	2	ADAJAS	443.2	0.6 / 0.6	3.4-4.3	IIb	+	+			100.0
L1 : этилацетат (1 : 3)	P $\bar{1}$	1	CAMFIG	447.4			Ia	+	+			
L1 : ДМСО (1 : 3)	P $\bar{1}$	2	CAMFOM	449.3	0.3 / 0.3	1.7-1.9	Ia	+	+			
L1 : ТЕМРО (1 : 1)	P $\bar{1}$	1	CAWDUA	441	0.2 / 0.2	1.3	Ib	+	+			85.5
L1 : НИТ-Ph (2 : 1)	C2/c	1	CAWFAI	438.6	0.1 / 0.1	0.3	IIb	+		+		104.4
L1 : НИТ-Ph (1 : 1)	P6 ₁	1	CAWFEM	453.4			IIa			+		
L1 : дигидроксиэтилсульфид (1 : 1)	P2 ₁ /n	1	CEJNOV	440.2	1.9 / 1.8	3.8	Ib	+	+	+		101.3
L1 : диметил(4-нитрофенил)- тиофосфат (1 : 2)	P $\bar{1}$	1	CEJNUB	425.0			Ia	+	+			
L1 : триэтиламиноборан (1 : 1)	P $\bar{1}$	1	FEZCIY	432.9	2.2 / 2.1	4.4	Ib	+				98.0
L1 : 2-метоксиэтанол (1 : 2)	P $\bar{1}$	1	HIXLOR	458.2	1.8 / 1.7	4.4	Ib	+	+			115.8
L1 : EtOH (1 : 1)	P $\bar{1}$	1	ИНИАР	454.7			Ib	+	+			80.3
L1 : ТГФ (1 : 1)	P $\bar{1}$	1	ИНИЕТ	453.5			Ib	+	+			89.0
L1 : тетрагидрофурилпероксид (1 : 1)	P $\bar{1}$	1	ИНИОД	454.5			IIb			+		88.4
L1 : бис(тетрагидрофуран-2-ил)эфир (1 : 2)	C2/c	1/2	ИЗАНИВ	454.0			Ia			+		
L1 : p-бензохинон (2 : 1)	P $\bar{1}$	1	КАРРИД	456.9	1.9 / 1.9	8.3	IIb	+	+			113.9
L1 : малеиновый ангидрид (2 : 2)	P $\bar{1}$	1	КАПРОJ	470.3			IIb	+	+			85.4
L1 : ацетоуксусный эфир (1 : 1)	P $\bar{1}$	1	КИРДИА	457.5	1.9 / 1.9	8.2	Ib	+	+			111.7
L1 : малондинитрил (1 : 1)	P2/n	1/2	КИРДУМ	477.7			IIa	+	+			

Таблица 37 (продолжение).

Состав кристалла	Пр.гр.	Z'	КБСД (код)	S _{mol} , Å ²	S _{Hg...Hg} , %	Ω(Hg/Hg), %	Тип аддукта	Расположение соседних макроциклов			S _{stack} , Å ² стэкинг димеры А и В	S _{stack} , Å ² стэкинг димеры С и D
								Лестница	Слой F...F	T-образное		
L1 : ацетальдегид (1 : 1) ^{б)}	P2 ₁ /m	1/2	MUPWUP	453.9			Ib	+	+		66.3	
L1 : ацетон (1 : 3)	P $\bar{1}$	1	MUPXAW	463.2			Ia	+	+			
L1 : ацетофенон (1 : 2)	P2 ₁ /n	1	MUPXEA	465.3			Ia	+				
L1 : бензофенон (1 : 1)	P2 ₁ /n	1	MUPXIE	455.7			IIa	+	+			
L1 : бис(4-(диметиламино)фенил)- метанон (1 : 1)	P $\bar{1}$	1	OGANIV	460.5	2.1 / 2.1	3.6 - 2.9	Ib	+	+			114.7
L1 : [15]краун-5 : H ₂ O (1 : 1 : 2)	P $\bar{1}$	1	OYAPUA	461.1			IIa	+				
L1 : [18]краун-6:ацетон:H ₂ O (2:1:2:2)	C2/m	1/2	OYAQEL	456.7	0.8 / 0.8	6.4	IIb	+				65.7
L1 : [18]краун-6:MeOH:H ₂ O (2:1:2:2)	C2/m	1/2	OYAQIP	458.5	0.5 / 0.5	3.7	IIb	+				66.4
L1 : ацетон (1 : 1)	P $\bar{1}$	1	PABLUA	463	1.9 / 2.1	8.1	Ib	+	+			101.6
L1 : нитрометан (1 : 1) ^{б)}	P2 ₁ /m	1/2	REWZEE	445.9			Ib	+	+		70.0	
L1 : нитробензол (1 : 1)	C2/c	1	REWZID	448.5	1.3 / 1.3	0.7	Ib	+	+		92.9	
L1 : [9]тиакраун-3 (1 : 1) ^{б)}	P2 ₁ /n	1	SIQKEJ	447.4	2.0 / 2.3	9.0	IIa			+	76.4	
L1 : [9]тиакраун-3 (2 : 1)	P2 ₁ /c	4	SIQKIN	452.3	1.2 / 1.2	1.3-7.0	IIb	+	+		114.5	
L1 : 1,3,5-третиан (1 : 1)	P $\bar{1}$	4	SIQKOT	446.8	1.9 / 1.9	2.1-2.7	Ib	+		+		104.2
L1 : 1,2,4,5-тетрацианобензол (1 : 1)	P $\bar{1}$	1	TOBWIS	490.3	0.2 / 0.3	1.2	IIa	+	+			
L1 : Me ₂ S (1 : 4)	P $\bar{1}$	1	UKUQAS01	461.7			Ia	+	+			
L1 : Me ₂ S (1 : 1)	Pnna	1/2	UKUQEW	451.4			IIa	+		+		
L1 : ацетилацетон (2 : 1) ^{г)}	C2/c	1	WEYVOM	464.4			IIb	+	+		56.8	
L1 : 1,3,5-триоксан (1 : 1)	P $\bar{1}$	2	WIDSEJ	447.1	1.7 / 1.6	2.8-3.8	Ib	+		+		114.9
L1 : [18]краун-6 : H ₂ O (2 : 1 : 2)	P $\bar{1}$	1	WIDSIN	458.4	0.6 / 0.6	5.3	IIb	+	+			81.0
L1 : [12]краун-4 : H ₂ O (2 : 1 : 2)	P $\bar{1}$	1	WIDSOT	449.9	0.3 / 0.3	2.2	IIb	+	+			86.4
L1 : [12]краун-4 (2 : 1)	P2 ₁ /n	1	WIDSUZ	455.6	1.6 / 1.7	4.6	IIb		+	+		120.5

Таблица 37 (продолжение).

Состав кристалла	Пр.гр.	Z'	КБСД (код)	S_{mol} , Å^2	$S_{Hg...Hg}$, %	$\Omega(Hg/Hg)$, %	Тип аддукта	Расположение соседних макроциклов			S_{stack} , Å^2 стэкинг димеры А и В	S_{stack} , Å^2 стэкинг димеры С и D
								Лестница	Слой F...F	T-образное		
L1 : акрилонитрил (1 : 1) ⁶⁾	<i>P2₁/m</i>	1/2	WOSDUD	467.7			Ib	+	+		67.4	
L1 : ацетонитрил (1 : 2)	<i>C2/c</i>	1/2	WOSFAL	479.1			Ia		+			
L1 : бензонитрил (1 : 3)	<i>P2₁/c</i>	1	WOSFEP	459.0			Ia	+	+			
L1 : N,N-диметилацетамид (1 : 2)	<i>P$\bar{1}$</i>	1	XINMAI	456.3			Ia	+	+			
L1 : бутиронитрил (1 : 1)	<i>P$\bar{1}$</i>	1	XINMEM	454.0	2.0 / 1.9	9.1	Ib	+	+		103.7	
L1 : диметилформаид (1 : 2)	<i>P$\bar{1}$</i>	1	XOJFEH	461.0	0.1 / 0.1	0.5	Ia	+	+			

^{a)} *Пр.гр.* – пространственная группа; *КБСД (код)* – код структуры в Кембриджской базе структурных данных; S_{mol} – площадь поверхности молекулярного полиэдра Вороного-Дирихле для макроцикла **L1**; $S_{Hg...Hg}$ – суммарная площадь граней, отвечающих межмолекулярным контактам Hg...Hg (приведены значения, полученные из разбиения на полиэдры Вороного-Дирихле и с использованием поверхности Хиршфельда); $\Omega(Hg...Hg)$ – телесный угол для грани атомного полиэдра Вороного-Дирихле общей между двумя атомами ртути; *Тип аддукта* – бипирамидальные комплексы состава 1:2 и более сложные составы 1:3 и 1:4 (тип **Ia**), пирамидальные комплексы состава 1:1 (тип **Ib**), полипалубные структуры или стопки состава 1:1 (тип **IIa**), сэндвичевые комплексы состава 2:1 (тип **IIb**); S_{stack} – площадь молекулярного полиэдра Вороного-Дирихле, соответствующего стэкинг взаимодействию между соседними макроциклами соответственно в трансляционных димерах **A** и **B** и centrosymmetric димерах **C** и **D**.

⁶⁾ В структурах пирамидальных комплексов с ацетальдегидом, нитрометаном и акрилонитрилом стэкинг димеры не образуются, трансляционно связанные комплексы формируют лестничную упаковку со значительным перекрытием соседних макроциклов.

^{в)} Структура формально отнесена к типу **IIa**, хотя в равной степени может описываться как пирамидальный комплекс с лестничной упаковкой трансляционно связанных комплексов.

¹⁾ Единственный пример сэндвичевого комплекса, в кристаллической структуре которого невозможно выделить стопочный фрагмент с образованием стэкинг димеров между макроциклами соседних комплексов.

Существуют структуры, в которых невозможно выделить супрамолекулярные ассоциаты, соответствующие стэкинг-димерам макроциклов **L1**. К таким структурам относятся все бипирамидальные комплексы (и комплексы более сложных составов), в которых обе стороны плоского макроцикла экранированы координированными молекулами гостя, а также соединения, образующие в кристалле бесконечные цепи. Кроме того, как отмечалось в предыдущих разделах, в нескольких структурах пирамидальных и сэндвичевых комплексов (см. примечания к Таблице 37) также невозможно выделить супрамолекулярные ассоциаты, соответствующие стэкинг-димерам макроциклов **L1**. Тем не менее, почти во всех структурах реализуется лестничное расположение макроциклов, которое отличается от стэкинг-димеров только меньшим значением площади перекрывания соседних молекул, и наряду с T-образными контактами являются основными типами межмолекулярных взаимодействий, формирующих кристаллические структуры молекулярных комплексов ртутного макроцикла **L1** с нейтральными основаниями Льюиса.

Как уже отмечалось, наиболее распространенным способом супрамолекулярной ассоциации макроциклов **L1** в кристаллических структурах молекулярных комплексов являются centrosymmetric стэкинг-димеры, что полностью согласуется с максимальным значением энергии взаимодействия для димера в полиморфе **C**. Можно предположить, что молекулярные поверхности в таких димерах наиболее комплементарны друг другу. Этот вывод наиболее наглядно можно продемонстрировать с использованием молекулярных поверхностей Хиршфельда [201, 202, 203, 204]. Метод получил широкое распространение в современной литературе для описания формы молекул и анализа межмолекулярных контактов в кристаллах. Поверхность Хиршфельда определена как граница односвязной области кристаллического пространства, электронная плотность внутри которой более чем на 50% принадлежит данной молекуле. В литературе используются различные функции этой поверхности с применением цветовых кодов. Например, индекс формы (*shape index*), *S*, определяемый через собственные значения кривизны молекулярной поверхности, наилучшим образом описывает комплементарность двух молекулярных поверхностей Хиршфельда, соприкасающихся друг с другом, в терминах молекулярных выпуклостей и впадин.

При этом индекс S меняется в интервале $[-1, +1]$ и при визуализации описывается красным цветом для впадин ($S = -1$, локальный минимум), зеленым цветом для уплощенной части ($S = 0$, седловая точка) и синим цветом для выпуклостей ($S = +1$, локальный максимум). Для удобства описания межмолекулярных контактов используется параметр d_e , определенный как расстояние от поверхности Хиршфельда до ближайшего ядра в другой молекуле. Изменение цвета последовательно от красного к зеленому и голубому происходит в соответствии с увеличением этого расстояния. На Рисунке 69 приведены цветные диаграммы для двух параметров, S и d_e , стэкинг-димеров макроциклов **L1** в полиморфах **A-D**. Из рассмотрения диаграмм для индекса S (Рисунок 69а) можно видеть, что в димере **C** комплементарность между двумя молекулами макроцикла реализуется в максимальной степени. При этом все три атома ртути одной молекулы расположены над впадинами на поверхности второй молекулы. Кроме того, расположение красных и синих треугольников дает картину характерную для $\pi \dots \pi$ стэкинг взаимодействий [202]. На диаграммах для параметра d_e (Рисунок 69б) функция выглядит как относительно плоская зеленая область, что говорит об отсутствии существенно укороченных специфических контактов между макроциклами в стэкинг-димерах, и все межмолекулярные контактные расстояния примерно одинаковы.

Для сравнения рассмотрим аналогичные диаграммы для макроцикла **L1** в сокристаллах с π -сопряженными молекулами или с нейтральными основаниями Льюиса, обладающими активной парой электронов при гетероатоме. На Рисунке 70 приведены диаграммы для комплексов с бензолом (**ABELUO**) и дибензо[а,г]корануленом (**IXOBED**), представляющих примеры комплексов с π -сопряженными молекулами, и комплексов [9]тиакраун-3 (**53**) и ДМФА (**26**), представляющих примеры комплексов с разными основаниями Льюиса. В комплексах с бензолом и корануленом наблюдается плоская форма межмолекулярной поверхности и чередующиеся треугольные области красного и зеленого цвета с голубыми фрагментами в центрах колец. В комплексах с [9]тиакраун-3 и ДМФА поверхность в значительной степени изогнута с ярко выраженными впадинами напротив координированного гетероатома. Короткие межмолекулярные контакты, соответствующие координационным

взаимодействиям, проявляются в виде красных и оранжевых областей на картах параметра d_e (Рисунок 70б).

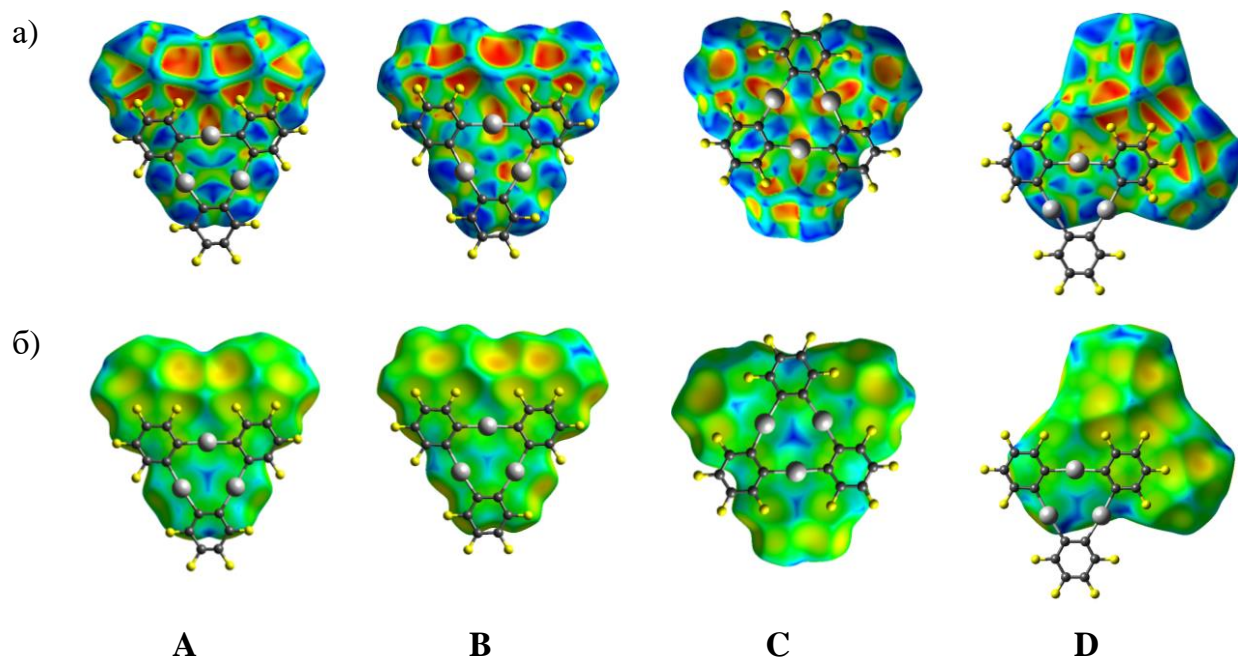


Рисунок 69. Поверхности Хиршфельда для стэкинг-димеров макроциклов **L1** в полиморфах **A-D** в представлении индекса S (а) и параметра d_e (б).

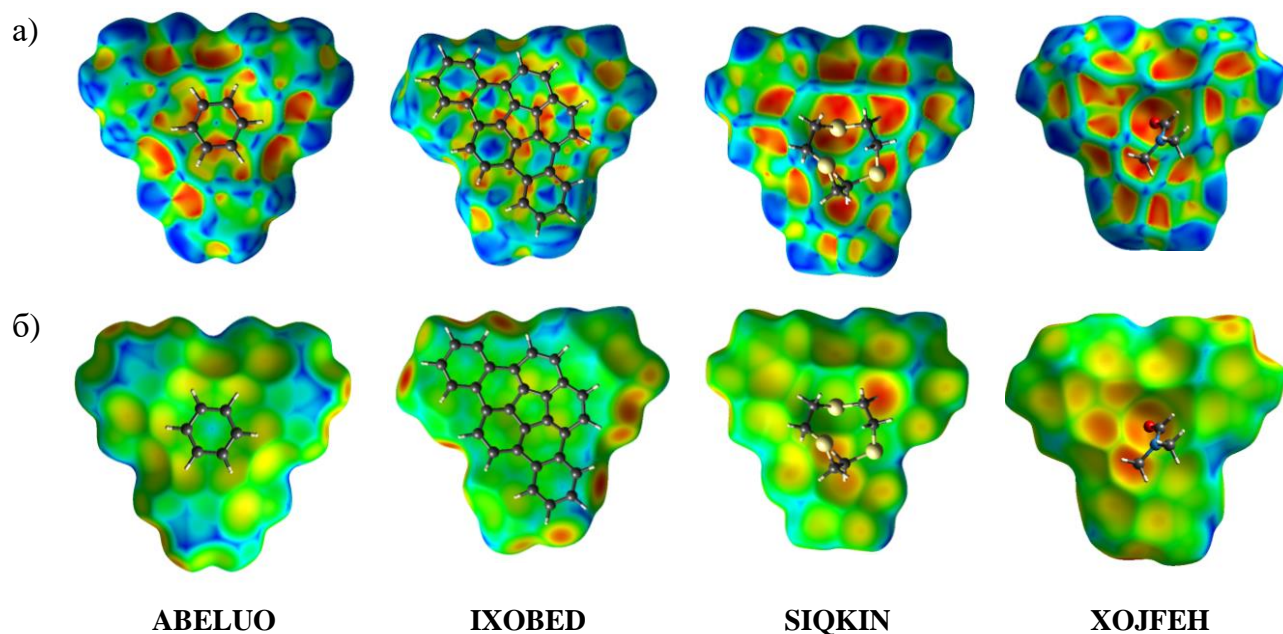


Рисунок 70. Поверхности Хиршфельда для сокристаллов макроцикла **L1** с бензолом {**ABELUO**}, дибензо[а,г]корануленом {**IXOBED**}, [9]тиакраун-3 (**53**) и ДМФА (**26**) в представлении индекса S (а) и параметра d_e (б).

Таким образом, межмолекулярное связывание в стэкинг-димерах макроциклов **L1** в полиморфах **A-D**, очевидно, близко совпадает с картиной межмолекулярного взаимодействия в сокристаллах с бензолом и корануленом и определяется стэкинг контактами между макроциклическими фрагментами. Это полностью согласуется с результатами топологического анализа электронного распределения в изолированных димерах, согласно которому именно контакты Hg...C и C...C, отвечающие Hg... π и π ... π стэкинг взаимодействиям, доминируют над более локализованными межатомными Hg...Hg и F...F контактами. Дополнительная информация о роли меркурофильных взаимодействий при формировании кристаллических структур комплексов ртутного макроцикла **L1** получена нами на основании анализа молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле [205]. Этот метод определения атомных доменов и разбиения кристаллического пространства демонстрирует, что для всех обнаруженных Hg...Hg контактов их вклад не превышает 2% от общей молекулярной поверхности макроцикла (Таблица 37). Кроме того, для большей части этих контактов общая грань полиэдра Вороного-Дирихле имеет почти нулевое значение телесного угла Ω , что указывает на отсутствие специфического взаимодействия между этими атомами [206, 207]. Только в девяти из 84 сокристаллов обнаруживаются контакты Hg...Hg с ненулевым значением телесного угла ($\Omega > 5\%$), которые можно отнести к меркурофильным взаимодействиям. Эти данные позволяют сделать вывод, что меркурофильные взаимодействия не вносят существенный вклад в стабилизацию кристаллических структур комплексов ртутного макроцикла **L1** с различными гостевыми молекулами.

В завершение этого параграфа и всей главы, посвященной кристаллохимическому анализу соединений трехчленного макроцикла **L1** с самыми разными нуклеофилами, от галогенид анионов до полиароматических соединений и краун-эфиров, сформулируем следующие общие закономерности. При формировании кристаллических структур комплексов макроцикла **L1** важную роль будут играть стэкинг взаимодействия между соседними макроциклическими молекулами, причем этот тип взаимодействия будет превалировать над всеми другими (с участием атомов фтора для T-образных форм или плоских сеток) даже при самой незначительной площади перекрытия соседних макроциклических молекул. Это приводит к тому, что в большинстве кристаллических структур реализуется лестничное расположение соседних макроциклов, а в половине случаев присутствуют стэкинг-димеры, аналогичные описанному для полиморфов **A-D**. Отсутствие таких димеров наблюдается в основном для бипирамидальных комплексов, в которых отсутствует свободная от координации с гостевой молекулой плоскость макроцикла, и в сокристаллах с π -сопряженными молекулами, для которых характерно образование двухкомпонентных стопок за счет Hg... π и π ... π взаимодействий между макроциклом и молекулой гостя, принципиально не отличающиеся от стопочных упаковок в полиморфах **A-D**. Таким образом, независимо от природы гостевой молекулы (делокализованная π -система или основание Льюиса с электронодонорным гетероатомом) для большинства кристаллических структур комплексов гость-хозяин макроцикла **L1** сохраняются основные особенности ассоциации макроциклов, наблюдающиеся в кристаллических полиморфах **A-D**. А именно, наиболее энергетически выгодным ассоциатом двух макроциклов является стэкинг-димер, стабилизированный прежде всего за счет Hg...C и C...C контактов. Контакты Hg...F и F...C также вносят вклад в стабилизацию этих димеров, тогда как меркурофильные взаимодействия и контакты F...F самые слабые и их вклад незначителен. Взаимодействие между макроциклами в стэкинг-димерах во многом определяются дисперсионными силами, о чем также свидетельствует прямая зависимость энергии взаимодействия от площади перекрытия макроциклов и от числа межатомных связевых путей. Наилучшая комплементарность двух макроциклов реализуется при их

центросимметричном расположении, что проявляется в предпочтительности именно такой взаимной ориентации соседних макроциклов в реальных кристаллических структурах. Взаимодействие между макроциклами в стэкинг-димерах аналогично взаимодействию макроцикла с π -сопряженными полиароматическими молекулами, приводя к формированию аналогичных стопочных структур в полиморфах **A-D** и в сокристаллах с π -сопряженными молекулами. Уникальная способность макроцикла **L1** взаимодействовать с гостевыми молекулами одновременно и как с π -сопряженными системами, и за счет образования вторичных координационных связей между атомами ртути и нуклеофильным гетероатомом гостя, приводит к большому разнообразию структурной химии этого класса соединений. При этом для большинства комплексов макроцикла **L1** сохраняются общие закономерности формирования кристаллических структур, определяемые принципами подобия энергетических и геометрических характеристик межмолекулярных взаимодействий макроцикл-гость и макроцикл-макроцикл, что необходимо учитывать в дизайне новых кристаллических материалов на основе макроцикла **L1**. Можно с уверенностью предположить, что все вышеперечисленные координационные и кристаллохимические особенности плоского трехчленного макроцикла **L1** будут выполняться и для комплексов плоского четырехчленного макроцикла **L2**.

ГЛАВА 2. Структурная химия неплоских ртутьсодержащих макроциклов и их комплексов «гость-хозяин»

Плоское строение циклической тримерной перфтор-*o*-фенилен ртути **L1** позволяет макроциклу в максимальной степени реализовать координационные возможности атомов ртути и, как следствие, предполагает большое разнообразие комплексов «гость-хозяин». Поэтому макроцикл **L1** оказался удобным модельным соединением для изучения закономерностей строения координационных комплексов антикраунов с анионами и нейтральными основаниями Льюиса, выявления наиболее распространенных структурных типов комплексов, их супрамолекулярных ассоциатов, типичных межатомных взаимодействий, отвечающих за образование комплексов и их самоорганизацию в кристаллах. С другой стороны, плоское строение макроцикла и стерическая доступность атомов ртути для координации с гостевыми молекулами делают невозможным использование макроцикла **L1** для селективного связывания. Кроме того, небольшой размер макроцикла **L1** приводит к отсутствию внутрициклической полости достаточного размера для включения даже одноатомного фторид аниона. А именно селективность и прочность аддуктов важны для большинства практических приложений. Поэтому развитие этого направления супрамолекулярной химии комплексов «гость-хозяин» невозможно без поиска новых макроциклических соединений для эффективного связывания нуклеофильных частиц.

Модификация макроциклической системы возможна по следующим основным направлениям:

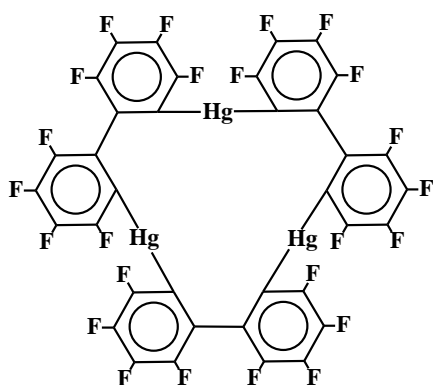
- увеличение размера макроцикла для создания условий, способствующих включению аниона или гостевой молекулы в полость антикрауна;
- варьирование строения органических фрагментов, соединяющих атомы металла в макроцикле, для решения первой задачи и кроме того для создания стерических условий, способствующих большей селективности при связывании различных гостевых молекул;
- замена атомов ртути на другие атомы, обладающие свойствами кислоты Льюиса.

Помимо макроцикла **L1**, координационная химия которого подробно изучена, в литературе описаны трех- и четырехртутные макроциклы на основе икосаэдрических *o*-карборанов, т.н. *o*-карборанилртутные макроциклы (макроциклы **LB1** и **LB2**), и их комплексы с галогенид-анионами (см. раздел 1.1.3.3., Рисунок 15). Систематические структурные исследования для других макроциклических соединений, способных проявить свойства антикраунов, в литературе отсутствуют.

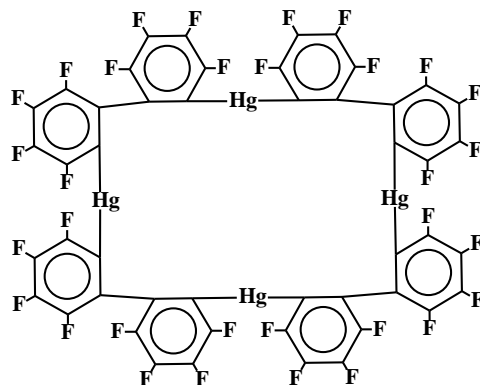
Структурная химия новых макроциклических полидентатных кислот Льюиса и их комплексов с анионами и нейтральными нуклеофилами является предметом обсуждения в последующих главах диссертации.

2.1. Циклическая перфтор-*o,o'*-бифенилен ртуть

Один из возможных способов модификации макроциклической системы для изменения размера полости заключается в варьировании длины органических фрагментов, связывающих атомы ртути в цикл. В связи с этим, интерес представляют данные [208, 209] о синтезе ртутьсодержащего макроцикла, в котором атомы ртути объединены в цикл перфторированными бифениленовыми фрагментами. Соединение получено взаимодействием *o,o'*-дилитийоктафторбифенила с HgCl_2 и охарактеризовано аналитическими и спектральными методами. Однако масс-спектры соединения и определение молекулярной массы осмометрическим методом не позволили авторам сделать выбор между трех или четырехчленным строением макроцикла:



L3 (*o,o'*- $\text{C}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_4\text{Hg}$)₃



L4 (*o,o'*- $\text{C}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_4\text{Hg}$)₄

Поскольку структура макроцикла оставалась неясной, и, учитывая перспективность его использования в качестве макроциклического хозяина для связывания анионов и нейтральных нуклеофилов, мы провели структурное исследование самого макроцикла, серии его сокристаллов с растворителями и комплексов с галогенид-анионами.

2.1.1. Структура макроцикла **L3** и координация с нейтральными гостевыми молекулами

Первая кристаллическая структура трехртутного макроцикла **L3** получена для сокристалла с *o*-ксилолом, из которого выращивались монокристаллы для РСА. Сокристалл имеет состав $(\mathbf{L3})(o\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2$ (**60**) [210]. Симметрически независимая часть элементарной ячейки содержит четыре молекулы макроцикла и восемь молекул *o*-ксилола ($Z' = 4$), которые объединяются в две кристаллографически независимые бесконечные цепи за счет слабых донорно-акцепторных взаимодействий между π -системой гостевой молекулы арена и атомами ртути макроцикла. Поскольку ранее макроцикл **L3** структурно не был описан, остановимся на его строении подробнее.

Четыре независимые молекулы макроцикла **L3** в кристалле **60** имеют одинаковое строение, строение одного из макроциклов представлено на Рисунке 71а, основные геометрические параметры приведены в Таблице 38. Пространственное строение макроцикла **L3** принципиально отличается от плоского трехртутного макроцикла **L1**. В макроцикле **L3** центральный 15-членный цикл имеет неплоское строение, и перфторированные фениленовые группы расположены по обе стороны от плоскости трех атомов ртути и ориентированы перпендикулярно к этой плоскости. В результате образуется достаточно узкий канал для подхода молекулы гостя к центральной части макроцикла. Следует отметить, что размер центрального Hg_3 фрагмента в макроциклах **L3** и **L1** примерно совпадает (внутримолекулярные расстояния $\text{Hg}\dots\text{Hg}$ в этих макроциклах в среднем составляют 3.55 и 3.62 Å соответственно). Следовательно, для макроцикла **L3** нельзя ожидать образования комплексов с инкапсулированной в полость макроцикла гостевой молекулой, а наличие стерических препятствий должно существенно затруднять образование пирамидальных фрагментов с кооперативным типом связывания нуклеофильной частицы (как это характерно для плоского макроцикла **L1**). Однако нужно учитывать, что в отличие от жесткой структуры макроцикла **L1**, макроцикл **L3** обладает дополнительными степенями свободы за счет нежесткости бифениленового фрагмента. В частности, эта нежесткость проявляется в относительно большом разбросе геометрических параметров для четырех кристаллографически независимых молекул макроцикла

L3 в структуре **60**. Так, расстояния между атомами ртути в макроцикле **L3** меняются в интервале значений 3.407(1)-3.742(1) Å, также заметно может меняться и степень разворота фениленовых колец в бифениленовых фрагментах (значения торсионных углов в Таблице 38). Другими словами, макроцикл **L3** может подстраиваться под стерические требования гостя для полидентатной координации, что будет продемонстрировано на примере комплексов с галогенид-анионами.

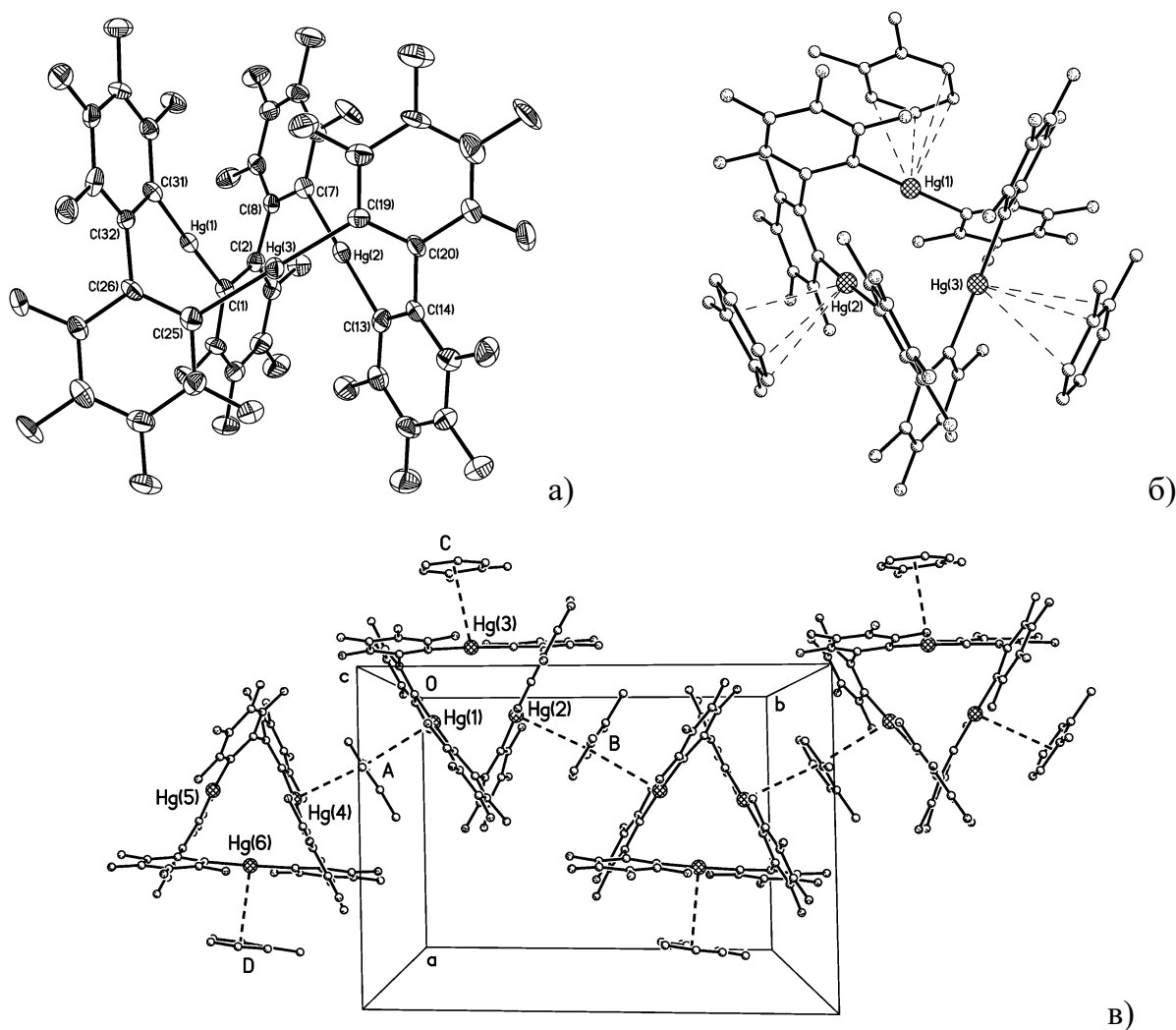


Рисунок 71. а) Строение тримерной перфтор-*o,o'*-бифениленртути ($C_{12}F_8Hg$)₃ (**L3**), тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%; б) Координация атомов ртути макроцикла с молекулами *o*-ксилола в кристаллической структуре (**L3**)(*o*-Me₂C₆H₄)₂ (**60**), пунктиром показаны наиболее короткие межмолекулярные контакты Hg...C, атомы водорода не показаны; в) Фрагмент кристаллической упаковки, иллюстрирующий мостиковый и терминальный тип координации молекул *o*-ксилола с атомами ртути макроциклов при образовании зигзагообразной цепи.

Таблица 38. Геометрические параметры для четырех независимых молекул макроцикла **L3** в сокристалле с *o*-ксилолом и двух независимых молекул в структуре чистого макроцикла.

Связь, Å	Сокристалл с <i>o</i> -ксилолом (60)				Чистый макроцикл L3	
Hg(1)-C(1)	2.074(8)	2.067(9)	2.067(8)	2.060(8)	2.089(11)	2.083(12)
Hg(1)-C(31)	2.066(8)	2.089(9)	2.065(8)	2.072(8)	2.057(13)	2.054(12)
Hg(2)-C(7)	2.075(8)	2.071(8)	2.073(8)	2.064(8)	2.086(12)	2.063(12)
Hg(2)-C(13)	2.060(9)	2.076(8)	2.066(8)	2.075(7)	2.036(13)	2.074(11)
Hg(3)-C(19)	2.074(8)	2.074(8)	2.113(8)	2.090(8)	2.061(12)	2.064(12)
Hg(3)-C(25)	2.075(8)	2.070(8)	2.072(8)	2.105(7)	2.086(12)	2.073(12)
<Hg-C>	2.075	2.075	2.076	2.078	2.069	2.069
Hg(1)-Hg(2)	3.518(1)	3.535(1)	3.651(1)	3.742(1)	3.4522(8)	3.3366(7)
Hg(1)-Hg(3)	3.559(1)	3.407(1)	3.479(1)	3.607(1)	3.5802(8)	3.5392(8)
Hg(2)-Hg(3)	3.458(1)	3.595(1)	3.540(1)	3.492(1)	3.3099(8)	3.5421(8)
<Hg-Hg>	3.512	3.512	3.557	3.614	3.447	3.473
Угол, град.						
C(31)-Hg(1)-C(1)	178.5(3)	178.6(3)	178.0(3)	172.4(3)	179.8(5)	179.2(5)
C(13)-Hg(2)-C(7)	179.5(3)	176.2(3)	174.3(3)	177.1(3)	175.3(5)	175.2(5)
C(19)-Hg(3)-C(25)	178.1(3)	178.1(3)	174.2(3)	173.6(3)	179.7(6)	176.8(5)
<C-Hg-C>	178.7	177.6	175.5	174.4	178.3	177.1
Торсионный угол, град.						
C(1)-C(2)-C(8)-C(7)	58.2(10)	58.2(10)	58.3(10)	59.7(10)	51.9(17)	51.9(16)
C(13)-C(14)-C(20)-C(19)	61.1(11)	58.8(11)	54.0(12)	59.2(11)	51.5(17)	60.4(16)
C(25)-C(26)-C(32)-C(31)	56.2(11)	54.9(12)	59.6(11)	58.9(11)	54.8(16)	56.1(14)
<C-C-C-C>	58.5	57.3	57.3	59.3	52.7	56.1

Важная особенность строения макроцикла **L3** определяется хиральностью молекулы. Асимметрия макроцикла задается осевой хиральностью бифениленовых фрагментов, жестко фиксированных в циклической структуре (Рисунок 72). Это свойство делает перспективным использование макроцикла **L3** в асимметрическом синтезе и катализе.

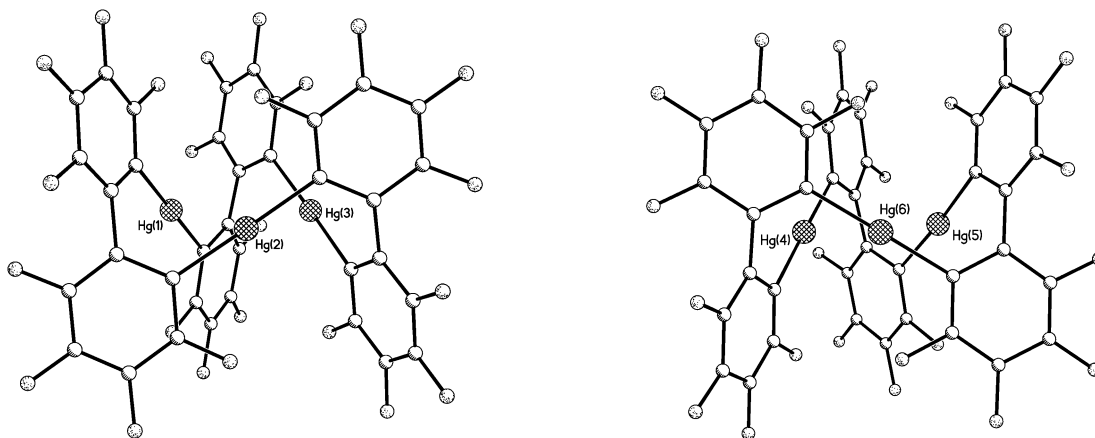


Рисунок 72. Две молекулы макроцикла **L3** противоположной хиральности в структуре **60**.

Несмотря на то, что кооперативное связывание гостевых молекул одновременно со всеми атомами ртути в случае макроцикла **L3** стерически затруднено, пространственное строение макроцикла предполагает доступность всех атомов ртути для «боковой» монодентатной координации с гостевыми молекулами. Это определяет строение супрамолекулярных ассоциатов в большинстве кристаллических структур макроцикла **L3** с анионами и нейтральными основаниями Льюиса.

Как уже сказано, в кристаллической структуре **60** образуются 1-D супрамолекулярные ассоциаты (зигзагообразные цепи) чередующихся макроциклов **L3** и гостевых молекул *o*-ксилола (Рисунок 71в), объединенных вторичными Hg...л взаимодействиями. При этом каждый макроцикл связан с тремя молекулами *o*-ксилола (каждый атом ртути с одной молекулой *o*-ксилола), одна из которых координирована только с одним атомом ртути (терминальный лиганд), а две другие координированы с двумя атомами ртути соседних молекул макроцикла (мостиковые лиганды). Координация атомов ртути с молекулами *o*-ксилола слабая, межмолекулярные расстояния Hg...C_{ксилол} меняются в широких пределах от

заметно укороченных контактов (3.18(1)-3.43(1) Å) до несвязывающих (3.91(1)-4.16(1) Å). Однако для всех 12 кристаллографически независимых атомов ртути имеется от 4 до 6 контактов Hg...C_{ксилол} короче формальной суммы ван-дер-ваальсовых радиусов ртути (при использовании значения 2.1 Å) и углерода (1.7 Å). Все расстояния от атомов ртути до центроидов связанных с ними молекул *o*-ксилола укладываются в относительно небольшой интервал значений 3.30-3.51 Å.

Аналогичная супрамолекулярная ассоциация в виде зигзагообразных цепей наблюдается в сокристаллах макроцикла **L3** с другими ароматическими молекулами: комплекс с хлорбензолом (**L3**)(ClC₆H₅)₂ (**61**) и комплекс с толуолом (**L3**)(MeC₆H₅)₂ (**62**). Кристаллы получены кристаллизацией из соответствующего растворителя. Структуры **60-62** при одинаковой температуре проведения эксперимента (100 К) имеют разные параметры элементарных ячеек, отличаются симметрией кристаллов (триклинные *P*-1 для *o*-ксилола и толуола, моноклинные *P*2₁/*c* для хлорбензола) и числом независимых молекул макроцикла (*Z'* = 4 для *o*-ксилола, *Z'* = 3 для хлорбензола, *Z'* = 2 для толуола). Тем не менее, в трех структурах строение цепочечного структурного мотива неизменно, каждая молекула макроцикла окружена тремя ароматическими молекулами, из которых только две участвуют в формировании 1-D супрамолекулярного ассоциата. Цепи гетерохиральны и состоят из чередующихся макроциклов противоположной конфигурации. Расстояния Hg...C_{аром} меняются в широких пределах 3.18-4.16 Å (*o*-ксилол), 3.16-4.16 Å (хлорбензол), 3.13-4.01 Å (толуол), однако большинство контактов короче формальной суммы ван-дер-ваальсовых радиусов ртути и углерода. Важно отметить, что в структуре с хлорбензолом взаимодействие макроцикла с молекулой гостя осуществляется только за счет Hg...C_{аром} координации, тогда как второй потенциальный центр координации, атом хлора, во взаимодействии с макроциклом не задействован.

Таким образом, установлено, что строение зигзагообразных цепей в сокристаллах макроцикла **L3** с малыми ароматическими молекулами не зависит от природы гостевой молекулы. Тем не менее, в случае отличающихся геометрических характеристик молекулы гостя можно предположить существование сокристаллов с другим соотношением молекул гость/хозяин и числа мостиковых или терминальных взаимодействий. Это предполагает

существование большого разнообразия супрамолекулярных архитектур в сокристаллах макроцикла **L3** с различными ароматическими соединениями.

Как уже отмечено, координация гостевых ароматических молекул с атомами ртути в сокристаллах **60-62** относится к слабым вторичным взаимодействиям. Это подтверждается неустойчивостью кристаллических образцов к длительному (недели) хранению при комнатной температуре. Свежеприготовленные прозрачные кристаллы постепенно мутнеют, и дифракционная картина существенно ухудшается (уширение профилей и заметное ослабление интенсивности дифракционных пиков). Высушивание в вакууме при повышенной температуре приводит к быстрому разрушению монокристаллов. Мы проследили динамические процессы, происходящие в кристаллических образцах при повышении температуры, на примере сокристалла с *o*-ксилолом (**60**).

Для сокристалла **60** при температуре около 210 К обнаружен структурный фазовый переход, сопровождающийся скачкообразным изменением симметрии кристалла, параметров элементарной ячейки и объема элементарной ячейки. В Таблице 39 приведены кристаллографические данные для низкотемпературной (ЛТ) и высокотемпературной (НТ) фазы. При повышении температуры повышается симметрия кристалла (от примитивной триклинной ячейки до *C* центрированной моноклинной) с уменьшением объема ячейки в два раза. Это приводит к изменению числа независимых молекул макроцикла от $Z'=4$ в ЛТ фазе до $Z'=1/2$ в НТ фазе (макроцикл находится на элементе симметрии). Восемь независимых молекул *o*-ксилола в ЛТ фазе объединяются в двух симметрически несвязанных позициях в НТ фазе с высокой степенью разупорядочения (выявить позиции отдельных атомов невозможно).

Таблица 39. Кристаллографические данные для низкотемпературной (ЛТ) и высокотемпературной (НТ) фазы сокристалла **60** и структуры чистого макроцикла **L3**.

Фаза	60-ЛТ	60-НТ	L3
Температура, К	100(2)	300(2)	200(2)
Сингония	триклинная	моноклинная	триклинная
Пр. гр.	$P \bar{1}$	$C2/c$	$P \bar{1}$
$a, \text{Å}$	13.8536(13)	18.5756(7)	10.1318(11)
$b, \text{Å}$	19.1334(18)	14.0522(5)	16.4775(17)
$c, \text{Å}$	36.581(3)	19.3855(8)	22.145(2)
$\alpha, \text{deg.}$	83.764(2)	90	69.314(2)
$\beta, \text{deg.}$	88.421(2)	94.257(1)	82.194(2)
$\gamma, \text{deg.}$	88.726(2)	90	87.679(3)
$V, \text{Å}^3$	9633.6(16)	5046.2(3)	3426.5(6)
Z	8	4	4

Наличие структурного фазового перехода подтверждено методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)[‡]. Согласно ДСК переход происходит с небольшим гистерезисом (интервал 209.4(5)-212.5(5) К) в зависимости от направления прохождения точки перехода (Рисунок 73а). Дальнейшее нагревание кристаллического образца приводит к потере 12.6% массы, что соответствует расчетному содержанию *o*-ксилола (12.34%). На дифференциальной кривой изменения массы (Рисунок 73б) видны две стадии удаления летучего продукта: 1) 87 – 98°C ($\Delta m = 6.0 \pm 1.0\%$); 2) 96 – 142°C ($\Delta m = 6.6 \pm 1.0\%$). Происходит последовательное удаление двух молекул *o*-ксилола. Интересно отметить, что на конечных этапах калориметрических измерений при температурах выше 160°C визуально наблюдается формирование новой мелкокристаллической фазы на поверхности аморфных частиц. По-видимому, новая фаза представляет собой кристаллы несольватированного макроцикла **L3**,

[‡] Термический анализ выполнен д.х.н. Ж.В.Доброхотовой (ИОНХ РАН)

возникающие в процессе возгонки в замкнутом объеме тигля. К сожалению, даже в условиях отдельно поставленного опыта по сублимации макроцикла **L3**, обнаружить монокристаллический образец достаточного качества для РСА и определить структуру этих кристаллов не удалось.

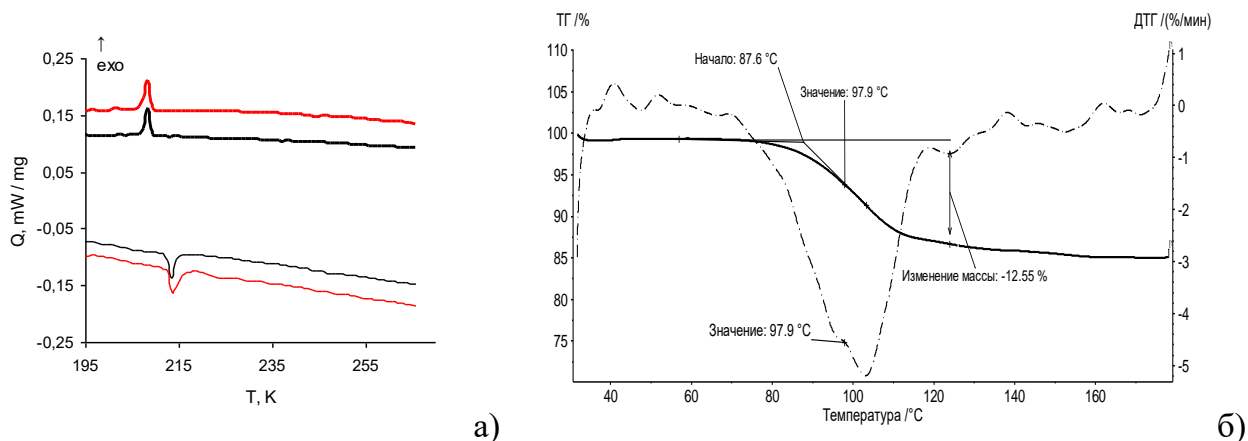


Рисунок 73. Термический анализ кристаллического соединения **60**: а) Фазовый переход на кривых ДСК (черные линии 5 град/мин, красные линии 7 град/мин, жирные линии – охлаждение, тонкие – нагрев); б) изменение массы и первой производной массы по температуре при нагревании.

Монокристаллы чистого макроцикла **L3** получены при медленной кристаллизации из раствора в CH_2Cl_2 . Строение макроцикла совпадает с наблюдающимся в сокристаллах с ароматическими молекулами **60-62** (см. Рисунок 71а, Таблица 38). Можно отметить в среднем небольшое удлинение внутрициклических связей Hg-C и расстояний Hg...Hg в макроцикле **L3** при формировании аддуктов с ароматическими молекулами. Это говорит о заметно более прочных межмолекулярных взаимодействиях атомов ртути с π -системами гостевых ароматических молекул, по сравнению с межмолекулярными взаимодействиями между макроциклами. В кристаллической структуре чистого макроцикла **L3** можно выделить цепи (Рисунок 74), топология которых подобна 1-D супрамолекулярным ассоциатам в структурах **60-62** (Рисунок 71в).

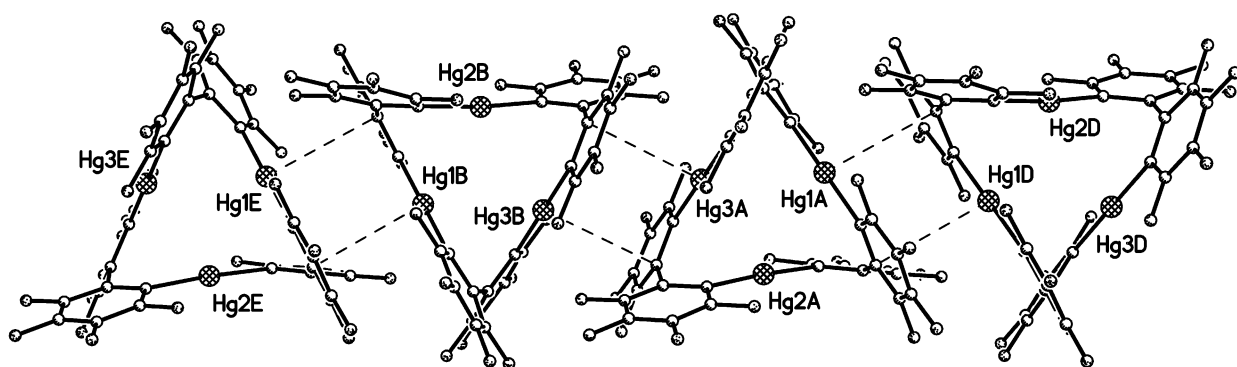


Рисунок 74. Фрагмент бесконечной цепи в кристаллической структуре чистого макроцикла **L3** (пунктиром показаны только кратчайшие межмолекулярные контакты Hg...C 3.70(1)-3.74(1) Å).

Соседние макроциклы в цепи (Рисунок 74) соприкасаются плоскими гранями треугольного кластера, образованные атомом ртути и двумя связанными с ним фениленовыми кольцами. Между макроциклами в цепи образуются слабые Hg...π контакты (кратчайшие межатомные расстояния Hg...C 3.70(1)-3.74(1) Å) и также слабые стэкинг взаимодействия между фениленовыми фрагментами (кратчайшие межатомные расстояния C...C 3.44(2)-3.47(2) Å, расстояния между центроидами фениленовых колец 4.53-4.89 Å и двугранные углы между их плоскостями 12.7-18.2°). Кратчайшие межмолекулярные расстояния Hg...Hg 4.780(1) и 4.785(1) Å свидетельствуют об отсутствии металлофильных взаимодействий в кристаллической структуре макроцикла **L3**. Соседние макроциклы в цепи имеют противоположную конфигурацию (см. Рисунок 72). Как будет показано далее, формирование парных ассоциатов, подобных двум соседним макроциклам в цепи, характерно для большинства кристаллических структур бифениленовых макроциклов **L3** и **L4**.

Подтверждение тримерного строения макроцикла **L3** получено в ходе структурного исследования сокристалла **63** с ацетонитрилом (пр.гр. $P-1$, $Z' = 2$, соотношение макроцикл : ацетонитрил = 1 : 3). Бесцветные кристаллы **63** получены при перекристаллизации макроцикла **L3** из ацетонитрила. В симметрически независимой части элементарной ячейки присутствуют две молекулы макроцикла, с каждой из которых координированы по три молекулы растворителя. Строение двух кристаллографически независимых аддуктов мало отличается, на Рисунке 75а приведен один из них. Две из трех координированных с макроциклом молекул ацетонитрила связаны с одним атомом ртути Hg(3), третья молекула ацетонитрила

связана с атомом Hg(2). Расстояния Hg...N имеют значения 2.778(7)-3.153(12) Å (ср. 2.91 Å), что значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов ртути и азота (1.75 + 1.6 = 3.35 Å). Наибольшее расстояние Hg(2)...N(3S) 3.153(12) Å соответствует менее выгодному расположению молекулы ацетонитрила (угол Hg(2)...N(3S)-C(3S) 129.1(3)°) для участия в координации с атомом ртути неподеленной пары электронов атома азота нитрильной группы. Остальные расстояния Hg...N укладываются в узкий интервал значений 2.778(7)-2.922(8) Å (ср. 2.86 Å) при более линейных углах Hg...N-C 154.0(2)-169.9(4)°. Для сравнения отметим, что координация ацетонитрила с макроциклом **L1** (комплекс **24**, Таблица 12) характеризуется в среднем более длинными расстояниями Hg...N 2.93(1)-2.99(1) Å (ср. 2.95 Å), что объясняется одновременной координацией атома азота ацетонитрила со всеми атомами ртути макроцикла в комплексе **24**.

В структуре **63** в каждом из макроциклов один из атомов ртути Hg(1) не участвует в координации с молекулами ацетонитрила. В кристалле макроциклы сближаются этими свободными гранями с образованием centrosимметричных димеров (Рисунок 75б), в которых реализуется тот же набор межмолекулярных контактов, как и в структуре чистого макроцикла **L3** (Рисунок 74).

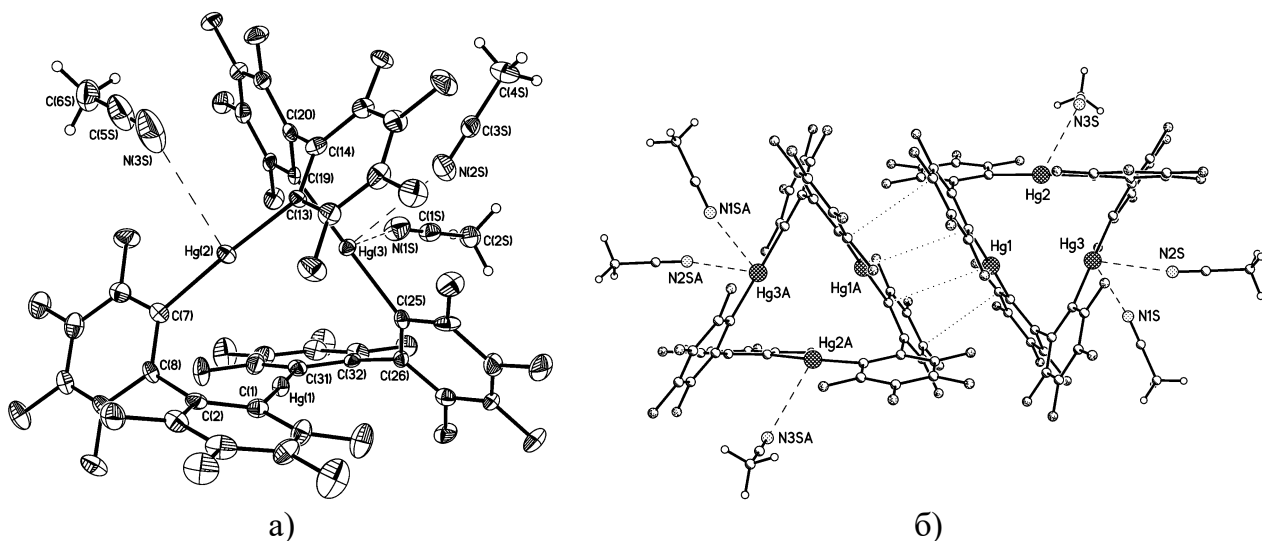


Рисунок 75. а) Координация гостевых молекул ацетонитрила с макроциклом **L3** в структуре **63** (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%); б) centrosимметричный димер (пунктиром показаны только кратчайшие межмолекулярные контакты Hg...C 3.83(1) Å и C...C 3.41(2) Å).

Строение макроцикла **L3** в структуре **63** не меняется при координации с молекулами ацетонитрила. Длины связей Hg-C 2.071(7)-2.096(7) Å <2.081 Å>, валентные углы C-Hg-C 176.3(3)-179.3(3)° <177.3°> и торсионные углы 54.7(9)-62.1(9)° <58.0°>, характеризующие разворот шестичленных колец в бифениленовых фрагментах, совпадают с аналогичными величинами в **60** и в структуре чистого макроцикла (Таблица 38).

Отсутствие кооперативного связывания гостевых молекул ацетонитрила со всеми атомами ртути макроцикла отличает макроцикл **L3** от тримерной перфтор-*o*-фениленртути (C₆F₄Hg)₃ (**L1**). Это объясняется стерической затрудненностью приближения координирующей частицы к центральному Hg₃ фрагменту в **L3**, по сравнению с **L1**, который содержит плоский 9-членный цикл.

*2.1.2. Структура макроцикла **L4** и координация с нейтральными гостевыми молекулами*

Одновременно с трехртутным макроциклом **L3** выделен и структурно охарактеризован его четырехртутный аналог, (*o,o'*-C₆F₄C₆F₄Hg)₄ (**L4**) [211]. Кристаллическая структура четырехртутного макроцикла **L4** получена для сокристалла с *o*-ксилолом, из которого выращивались монокристаллы для РСА. Сокристалл имеет состав (**L4**)(*o*-Me₂C₆H₄)₂ (**64**), т.е. на один макроцикл приходится две молекулы *o*-ксилола. Структура макроцикла и его координация с гостевыми молекулами *o*-ксилола приведены на Рисунке 76, основные геометрические характеристики для нового четырехртутного макроцикла **L4** приведены в Таблице 40.

В макроцикле **L4** четыре атома ртути находятся в одной плоскости (отклонения от средней плоскости для всех атомов ртути примерно одинаковы и составляют 0.053-0.055 Å) и образуют слабо искаженный параллелограмм с двумя короткими и двумя длинными сторонами (внутрициклические расстояния Hg...Hg составляют в среднем 3.39 и 5.28 Å, внутренние углы в среднем 110 и 70°). Макроцикл имеет вытянутую форму вдоль длинной диагонали Hg(1)...Hg(3) 7.1742(4) Å. Значения торсионных углов, характеризующих разворот шестичленных колец в бифениленовых фрагментах, разделяются на две группы (в среднем 58.5 и 105.0°),

что отвечает структуре макроцикла **L4** в форме параллелограмма. Для треугольной формы макроцикла **L3** характерны примерно одинаковые значения этих торсионных углов, близкие к 60° .

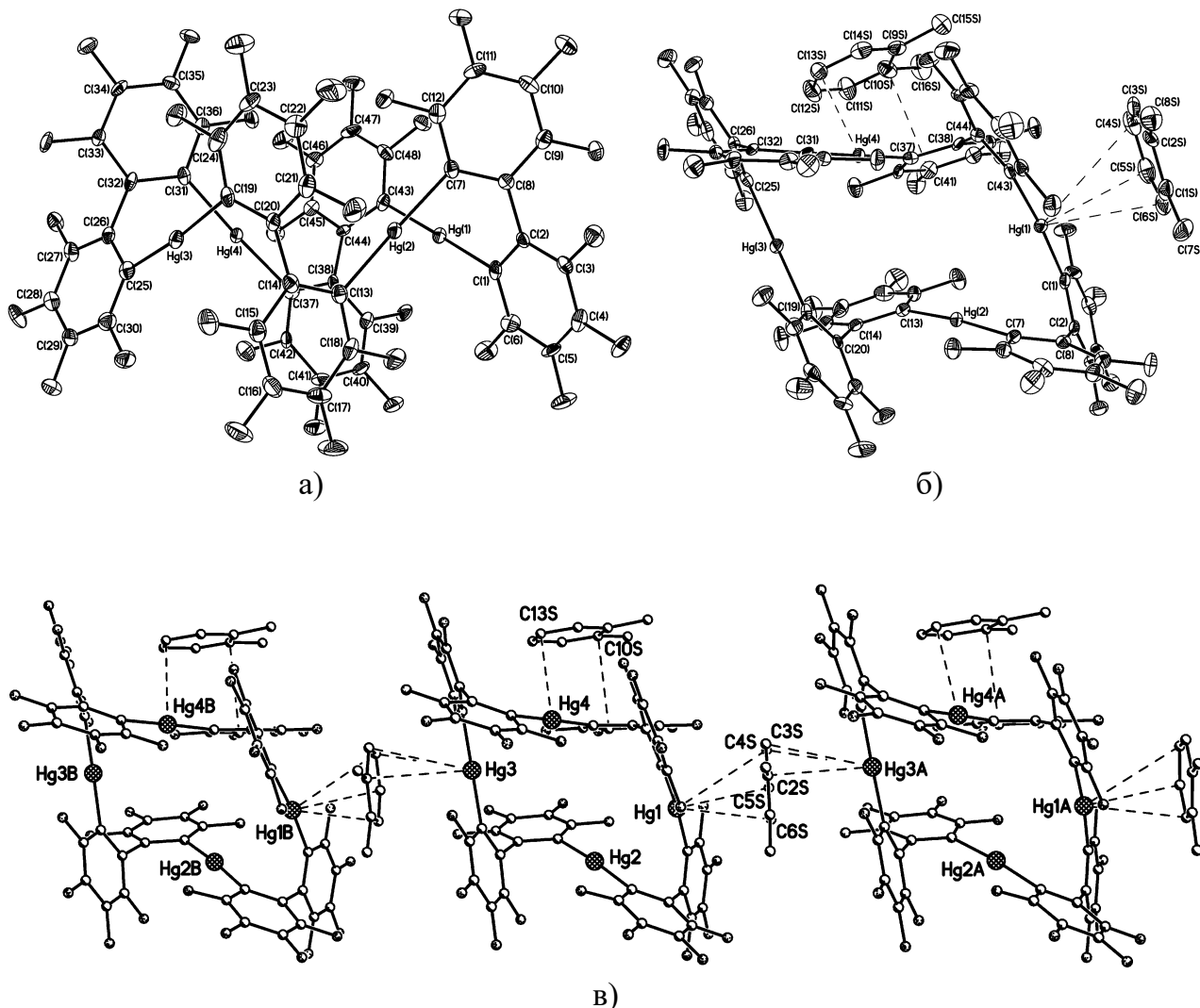


Рисунок 76. а) Строение тетрамерной перфтор-*o,o'*-бифениленртути ($(o,o'$ - $C_6F_4C_6F_4Hg)_4$ (**L4**) в сокристалле с *o*-ксилолом (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%); б) координация атомов ртути макроцикла с молекулами *o*-ксилола в кристаллической структуре $(L4)(o\text{-Me}_2C_6H_4)_2$ (**64**), пунктиром показаны наиболее короткие межмолекулярные контакты Hg...C 3.226(6)–3.791(7) Å, атомы водорода не показаны; в) фрагмент кристаллической упаковки, иллюстрирующий мостиковый и терминальный тип координации молекул *o*-ксилола с атомами ртути макроциклов при образовании 1-D структуры.

Таблица 40. Геометрические параметры четырехртутного макроцикла **L4** в сокристаллах с *o*-ксилолом (**64**) и ацетонитрилом (**65**).

Сокристалл	64	65
Hg(1)-C(1)	2.066(6)	2.078(6)
Hg(1)-C(43)	2.058(6)	2.073(6)
Hg(2)-C(7)	2.067(6)	2.071(6)
Hg(2)-C(13)	2.068(6)	2.077(6)
Hg(3)-C(19)	2.075(6)	2.086(6)
Hg(3)-C(25)	2.068(6)	2.083(6)
Hg(4)-C(31)	2.065(6)	2.074(6)
Hg(4)-C(37)	2.060(6)	2.083(6)
<Hg-C>	2.066	2.078
Hg(1)...Hg(2)	3.4349(3)	3.3515(4)
Hg(2)...Hg(3)	5.2821(3)	5.3014(4)
Hg(3)...Hg(4)	3.3407(3)	3.3476(4)
Hg(1)...Hg(4)	5.2844(3)	5.2821(4)
Hg(1)...Hg(3)	7.1742(4)	5.3257(4)
Hg(2)...Hg(4)	5.2210(3)	7.0757(5)
C(43)-Hg(1)-C(1)	175.3(2)	171.1(2)
C(7)-Hg(2)-C(13)	174.8(2)	174.4(2)
C(25)-Hg(3)-C(19)	173.4(2)	170.3(2)
C(37)-Hg(4)-C(31)	176.8(2)	173.7(2)
C(1)-C(2)-C(8)-C(7)	58.8(8)	51.1(8)
C(13)-C(14)-C(20)-C(19)	105.5(6)	109.5(7)
C(25)-C(26)-C(32)-C(31)	58.1(7)	50.5(9)
C(37)-C(38)-C(44)-C(43)	104.5(6)	109.4(7)

Как и в сокристалле трехртутного макроцикла **L3** с *o*-ксилолом, в кристаллической структуре **64** образуются цепочечные мотивы (Рисунке 76в) из чередующихся молекул макроцикла **L4** и одной из молекул *o*-ксилола (C1S÷C8S), которая координирована одновременно с двумя атомами ртути Hg(1) и Hg(3A)_{x,y-1,z} соседних макроциклов (мостиковая координация). Межмолекулярные расстояния Hg...C_{ксилол} меняются в широких пределах от 3.226(6) до 4.363(7) Å, однако для каждого из атомов ртути имеется по три контакта короче формальной суммы ван-дер-ваальсовых радиусов ртути и углерода (3.8 Å). Расстояния от атомов ртути Hg(1) и Hg(3A)_{x,y-1,z} до центроида мостиковой молекулы *o*-ксилола составляют 3.57 и 3.52 Å соответственно. Вторая молекула *o*-ксилола (C9S÷C16S) слабо связана с одним атомом ртути Hg(4) макроцикла. Кратчайшие контакты Hg(4)-C(13S) 3.791(7) Å и Hg(4)-C(14S) 3.867(7) Å, остальные расстояния Hg(4)...C существенно больше 4.5 Å (расстояние до центроида ароматического кольца *o*-ксилола 4.47 Å). Кроме того эта молекула *o*-ксилола участвует в арен-перфторарен стэкинг взаимодействии с одним из фениленовых колец C(37)÷C(42) (двугранный угол между плоскостями этих циклов равен 8.1°, расстояние между их центроидами 3.78 Å, кратчайшее межатомное расстояние C(10S)...C(41) 3.352(9) Å). Таким образом, каждый четырехртутный макроцикл в структуре **64** координирован с тремя молекулами *o*-ксилола, из которых две участвуют в формировании цепи и являются мостиками между соседними макроциклами, а третья является терминальным лигандом. Атом Hg(2) макроцикла не участвует в образовании сокращенных межмолекулярных контактов.

Размер внутрициклической полости в четырехртутном макроцикле **L4** заметно больше, чем в его трехртутном аналоге **L3**. Для сравнения расстояния от центра макроцикла до атомов ртути составляют 2.0 Å в **L3** и 2.6 и 3.6 Å в **L4**. Увеличение размера макроцикла недостаточно для включения в полость молекулы *o*-ксилола и в результате координация с гостевой молекулой в структуре **64** осуществляется только с внешней стороны макроцикла. Образующиеся 1-D супрамолекулярные ассоциаты (цепи) подобны наблюдавшимся в сокристаллах макроцикла **L3** с ароматическими гостевыми молекулами (структуры **60-62**). С другой стороны увеличение размера макроцикла **L4** может оказаться достаточным для включения более компактных гостевых молекул. Для проверки этого предположения

определено кристаллическое строение аддукта макроцикла **L4** с ацетонитрилом. Монокристаллы получены при медленной кристаллизации из ацетонитрила и содержат две молекулы растворителя на один макроцикл, $(\mathbf{L4})(\text{MeCN})_2$ (**65**). Строение аддукта представлено на Рисунке 77.

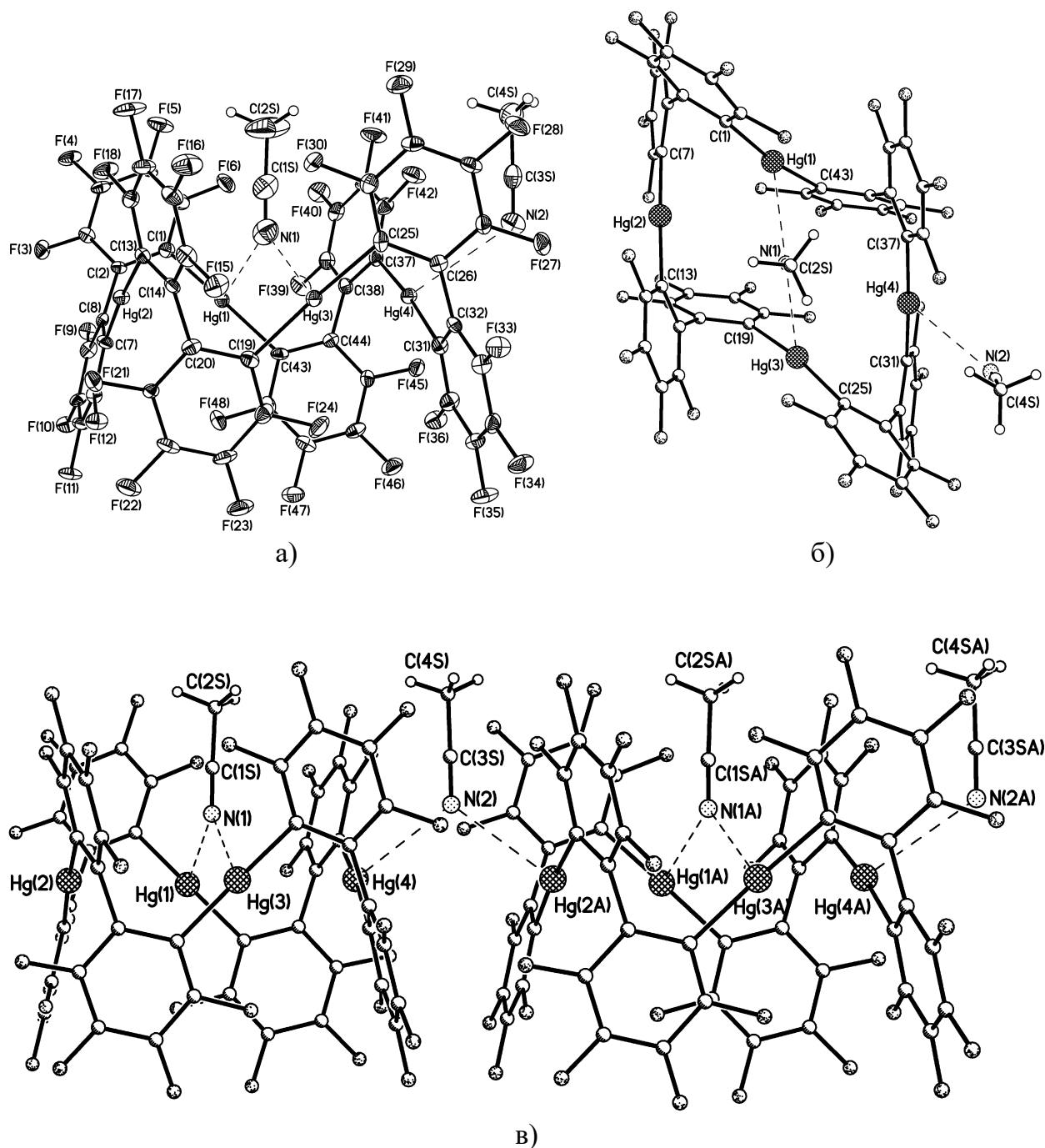


Рисунок 77. а) Строение комплекса тетрамерной перфтор-*o,o'*-бифениленртути $(\text{C}_{12}\text{F}_8\text{Hg})_4$ (**L4**) с ацетонитрилом (**65**) (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%); б) вид сверху для иллюстрации расположения гостевых молекул ацетонитрила относительно макроцикла в комплексе **65**; в) фрагмент бесконечной цепи в кристаллической структуре.

Одна из молекул ацетонитрила в структуре **65** располагается в полости макроцикла и координирована с двумя из четырех атомов ртути. Линейная молекула ацетонитрила ориентирована перпендикулярно плоскости атомов ртути (угол между перпендикуляром к этой плоскости и вектором N(1)-C(1S) составляет 1.7°) и находится примерно над центром 20-членного цикла. Расстояние от атома азота N(1) координированного ацетонитрила до средней плоскости четырех атомов ртути макроцикла составляет 1.62 \AA , т.е. реализуется пирамидальная структура комплекса, аналогично пирамидальным фрагментам в комплексах с плоским трехртутным макроциклом **L1**. В комплексах макроцикла **L1** с нитрилами расстояния от атома азота до плоскости атомов ртути составляет $2.08\text{-}2.27 \text{ \AA}$ (см. Таблицу 12), что определяется меньшим размером внутрициклической полости.

Вытянутая форма макроцикла **L4** определяет неэквивалентность четырех расстояний Hg...N(1). Два расстояния Hg(2)...N(1) $3.905(7) \text{ \AA}$ и Hg(4)...N(1) $3.852(7) \text{ \AA}$ с атомами ртути, расположенными на длинной диагонали четырехугольника, заметно больше верхнего предела для суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов ртути и азота ($2.1 + 1.6 = 3.7 \text{ \AA}$) и не могут рассматриваться как связывающее взаимодействие. Только два расстояния с атомами ртути, расположенными на короткой диагонали четырехугольника, Hg(1)...N(1) $3.156(7) \text{ \AA}$ и Hg(3)...N(1) $3.111(7) \text{ \AA}$, отвечают вторичным координационным взаимодействиям. Эти расстояния заметно длиннее большинства расстояний Hg...N $2.778(7)\text{-}2.922(8) \text{ \AA}$ (ср. 2.86 \AA) в структуре **63** при близкой к линейной координации молекул ацетонитрила с атомами ртути трехчленного макроцикла **L3**. Можно предположить, что такое удлинение определяется менее выгодным взаимным расположением неподеленной пары электронов атома азота и атомов ртути в комплексе **65** (углы Hg(1)...N(1)-C(1S) $120.0(6)^\circ$ и Hg(3)...N(1)-C(1S) $123.6(6)^\circ$). Аналогичное удлинение вторичной связи Hg...N наблюдается в структуре **63** для молекулы ацетонитрила заметно отклоняющейся от линейной координации с атомом ртути (расстояние Hg(2)...N(3S) $3.153(12) \text{ \AA}$, угол Hg(2)...N(3S)-C(3S) $129.1(3)^\circ$).

Вторая молекула ацетонитрила в структуре **65** координирована с внешней стороны макроцикла с одним из атомов ртути, не участвующих в координации с «инкапсулированной» молекулой ацетонитрила. Кроме того, эта внешняя молекула

ацетонитрила координирована со вторым атомом ртути соседнего макроцикла, являясь мостиковым лигандом и формируя в кристалле бесконечную цепь (Рисунок 77в). Следует отметить, что геометрические характеристики экзоциклической координации молекулы ацетонитрила полностью аналогичны характеристикам эндоциклической координации, описанной выше: расстояния Hg(4)...N(2) 3.124(6) Å и N(2)...Hg(2A)_{x+1,y,z} 3.162(6) Å, углы Hg(4)...N(2)-C(3S) 123.9(6)° и C(3S)-N(2)...Hg(2A) 123.6(6)°. Ориентация линейных молекул ацетонитрила также очень близка. Угол между векторами связей N(1)-C(1S) и N(2)-C(3S) равен 5.1°, т.е. вторая молекула ацетонитрила также расположена перпендикулярно плоскости атомов ртути макроцикла (угол с перпендикуляром к этой плоскости составляет 3.4°). Расстояние от атома азота N(2) до плоскости атомов ртути макроцикла составляет 1.75 Å. Межмолекулярное расстояние Hg(4)...Hg(2A)_{x+1,y,z} 5.2229(4) Å совпадает с внутрициклическим расстоянием Hg(1)...Hg(3) 5.3257(4) Å, что позволяет говорить об одинаковых размерах свободного пространства между соседними молекулами макроциклов и внутри самого макроцикла.

Координация с молекулами ацетонитрила не оказывает существенного влияния на строение макроцикла. По сравнению с макроциклом в сокристалле с *o*-ксилолом **64**, эндоциклическая координация в комплексе **65** приводит к немного более заметному отклонению валентных углов C-Hg-C (170-171°) от идеального значения 180° при атомах ртути Hg(1) и Hg(3), участвующих в координации (см. Таблицу 40). Также можно отметить небольшое удлинение связей Hg-C в макроцикле при координации с молекулами ацетонитрила (средние значения этих связей составляют 2.066 и 2.078 Å в структурах **64** и **65** соответственно). Меняются на 5-7° торсионные углы, характеризующие взаимный разворот фенильных колец и отвечающие образованию чашеобразной формы макроцикла за счет расширения верхнего пояса (со стороны координированной молекулы ацетонитрила).

Интересно отметить, что в обеих кристаллических структурах, содержащих четырехртутный макроцикл **L4**, супрамолекулярная ассоциация аддуктов приводит к формированию гомохиральных цепей, в которых все макроциклы имеют одинаковую конфигурацию. Аналогичная ассоциация в кристаллических структурах, содержащих трехртутный макроцикл **L3**, приводит к формированию

гетерохиральных цепей, в которых соседние макроциклы имеют противоположную конфигурацию.

Таким образом, продемонстрирована способность бифениловых макроциклов **L3** и **L4** образовывать слабые координационные комплексы с гостевыми нуклеофильными молекулами. Стерические условия, создаваемые перфторированными фениленовыми группами, делают наиболее предпочтительной монодентатную (боковую) координацию с молекулой гостя. Тем не менее, увеличение числа звеньев макроцикла (от трех до четырех атомов ртути) и, как следствие, увеличение размера внутрициклической полости, делают возможной полидентатную координацию гостевых молекул с их включением внутрь полости макроцикла (комплекс макроцикла **L4** с ацетонитрилом).

Принципиальные различия в координационных возможностях макроциклов **L3** и **L4** наиболее ощутимо проявились при изучении их комплексообразования с галогенид-анионами.

2.2. Комплексы макроциклов **L3** и **L4** с галогенид-анионами

2.2.1. Цепочечные структуры комплексов макроцикла **L3** с хлорид-, бромид- и иодид-анионами

Структурное исследование серии кристаллических образцов позволило установить, что трехрутутный макроцикл **L3** образует с галогенид-анионами комплексы состава 1:1 двух типов – бесконечные цепи и пирамидальные комплексы. Строение комплексов в твердом состоянии различается способом координации галогена с макроциклом и определяется не только природой галогена, но и строением противоиона.

При изучении комплексообразования макроцикла **L3** с галогенид-анионами в виде солей $[\text{PPh}_4]^+\text{X}^-$ для $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ выделены и структурно охарактеризованы кристаллы общего состава $[(\text{L3})\text{X}][\text{PPh}_4]^+ \cdot n(\text{solv})$ (**66-68**), отличающиеся типом и количеством сольватных молекул растворителя, из которого кристаллизовали соединение. Во всех трех соединениях анионные комплексы представляют собой бесконечные цепи из чередующихся молекул макроцикла и галогенид-анионов (Рисунок 78, Таблица 41). Аналогичное строение имеет иодид $[(\text{L3})\text{I}][\text{NBu}_4]^+$ (**69**).

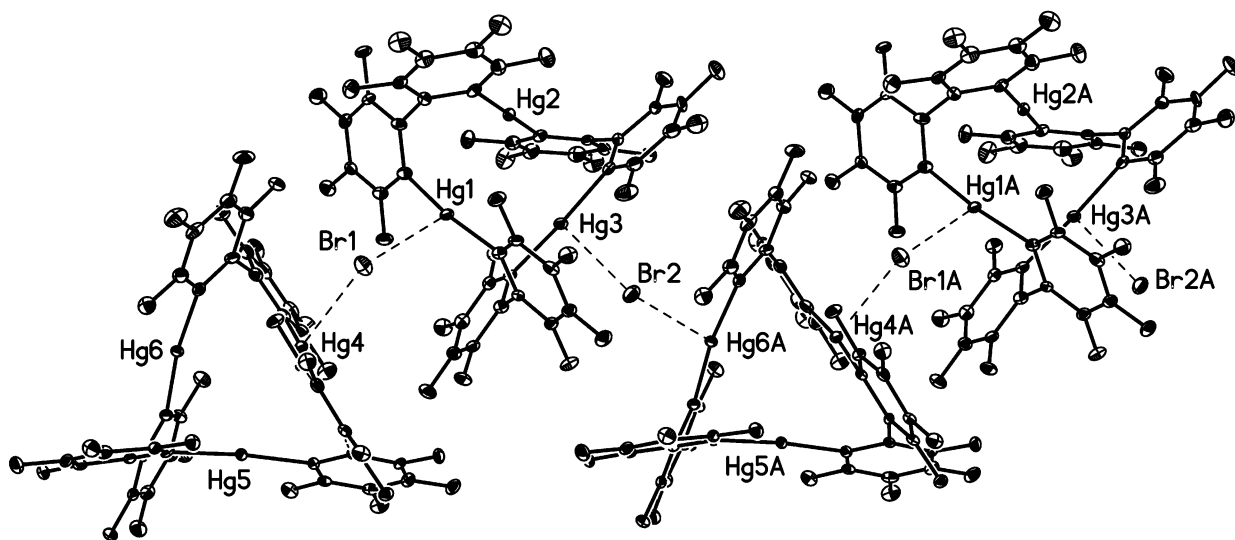


Рисунок 78. Фрагмент цепи в кристаллической структуре $[(\text{L3})\text{Br}][\text{PPh}_4]^+ \cdot \text{EtOH} \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ (**67**). Аналогичное строение имеют цепи в структурах $[(\text{L3})\text{Cl}][\text{PPh}_4]^+ \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**66**), $[(\text{L3})\text{I}][\text{PPh}_4]^+$ (**68**) и $[(\text{L3})\text{I}][\text{NBu}_4]^+$ (**69**).

Таблица 41. Некоторые параметры для комплексов **66-69** трехртутного макроцикла **L3** с галогенид-анионами, имеющих в кристалле строение полимерной цепи.

Комплекс	$[(\mathbf{L3})\text{Cl}]^-\text{[PPh}_4\text{]}^+$ CH_2Cl_2 (66)	$[(\mathbf{L3})\text{Br}]^-\text{[PPh}_4\text{]}^+$ $\text{EtOH}\cdot\text{Me}_2\text{CO}$ (67)	$[(\mathbf{L3})\text{I}]^-\text{[PPh}_4\text{]}^+$ (68)	$[(\mathbf{L3})\text{I}]^-\text{[NBu}_4\text{]}^+$ (69)
X / катион	Cl / PPh ₄	Br / PPh ₄	I / PPh ₄	I / NBu ₄
Hg-X	2.8624(19), 2.8163(17), 2.8170(19), 2.9333(18) < 2.857 >	2.8665(9), 2.8798(9), 2.8766(9), 2.8631(9) < 2.872 >	3.1543(6), 3.2032(6) < 3.179 >	3.2309(6), 3.1141(8), 3.2527(9), 3.0997(6) < 3.174 >
Hg-X-Hg	107.62(6), 111.13(6)	142.17(4), 143.82(4)	131.02(2)	110.54(2), 128.27(3)
Hg-C ^{a)}	2.084(9) - 2.125(9) <2.098>	2.075(7) - 2.109(6) <2.094>	2.098(7) - 2.115(8) <2.104>	2.068(8) - 2.098(8) <2.086>
Hg-C ^{b)}	2.070(8) - 2.089(9) <2.076>	2.072(7) - 2.089(6) <2.079>	2.062(7), 2.069(7) <2.066>	2.053(8) - 2.088(8) <2.073>
C-Hg-C ^{a)}	171.6(3) - 174.5(3) <173.0>	171.6(3) - 176.4(3) <173.5>	165.0(3), 168.8(3) <166.9>	169.4(3) - 174.1(3) <172.2>
C-Hg-C ^{b)}	172.8(3), 177.2(4) <175.0>	177.1(3), 175.0(2) <176.1>	174.1(3)	176.8(3), 175.6(3) <176.2>
Hg...Hg	3.394(1)-3.568(1) <3.483>	3.368(1)-3.781(1) <3.550>	3.560(1)-3.725(1) <3.630>	3.520(1)-3.685(1) <3.597>
$\omega^{\text{в)}}$	51.4(12)-57.4(10) <55>	51.4(10)-73.8(10) <59>	58.3(10)-62.9(9) <61>	55.7(10)-65.3(11) <60>

^{a)} для атомов ртути, участвующих во взаимодействии с галогенид-анионом;

^{b)} для атомов ртути, не участвующих во взаимодействии с галогенид-анионом;

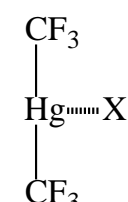
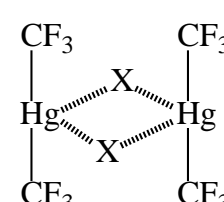
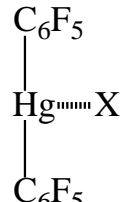
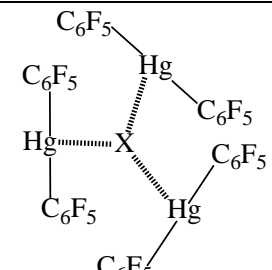
^{в)} торсионные углы, характеризующие поворот шестичленных колец в бифениленовых фрагментах (аналогичны торсионным углам в Таблице 38).

В анионных цепях в кристаллических структурах **66-69** каждый галогенид-анион связан с двумя соседними макроциклами за счет монодентатной η^1 -координации с одним из атомов ртути каждого из макроциклов. В двух структурах, **66** и **67**, присутствуют сольватные молекулы растворителя, которые не участвуют в координации с макроциклами или галогенид-анионами и не оказывают влияния на строение полимерной анионной цепи.

Расстояния Hg-X существенно меньше соответствующих расстояний в сэндвичевых комплексах макроцикла **L1** с галогенид-анионами (соединения **5-8**, Таблица 2), в которых каждый галогенид-анион связан сразу с шестью атомами ртути. Очевидно, что такое различие (более 0.2 Å) в длинах вторичных координационных связей Hg-X в комплексах с макроциклами **L3** и **L1** определяется разным типом координации галогенид-анионов с атомами ртути макроциклов: монодентатная координация с внешней стороны макроцикла в комплексах **66-69** или кооперативная полидентатная координация в комплексах **5-8**.

Близкими аналогами монодентатной координации галогенид-анионов с атомом ртути являются аддукты моноядерных перфторированных соединений двухвалентной ртути, Hg(CF₃)₂ или Hg(C₆F₅)₂, образующиеся при взаимодействии с солями галогенов (Таблица 42).

Таблица 42. Структурные формулы и расстояния Hg-X (Å) в аддуктах перфторированных соединений двухвалентной ртути, Hg(CF₃)₂ или Hg(C₆F₅)₂, с галогенид-анионами.

			
[(18crown-6)K] ⁺ X, X = Br (AQEP0B) [212] X = I (AQEP1V) [212]	[S(NMe ₂) ₃] ⁺ F ⁻ (TUQSUT) [213] [PPh ₄] ⁺ Cl ⁻ (GIFYUP) [214] [PMePh ₃] ⁺ Br ⁻ (AXEDEM) [215] [PMePh ₃] ⁺ I ⁻ (AXEDIQ) [215]	[(18crown-6)K] ⁺ X, X = Br (AQEQA0) [212] X = I (AQEPUH) [212]	[PPN] ⁺ Cl ⁻ (YAPJAB) [216] [PPh ₄] ⁺ Br ⁻ (YAPJEF) [216] [PPh ₄] ⁺ I ⁻ (YAPJOP) [216]
	Hg-F 2.395(7), 2.418(7) Hg-Cl 2.823(3), 2.837(4) Hg-Br 2.854(1) Hg-I 3.011(1)	Hg-Br 2.936(1) Hg-I 3.118(1)	Hg-Cl <2.92> Hg-Br <3.01> Hg-I <3.20>

Расстояния Hg-X, приведенные в Таблице 42, в среднем близки значениям длин связей в комплексах **66-69** и соответствуют сумме ионных радиусов Hg²⁺ (1.10 Å) и галогенид-анионов F⁻ (1.33), Cl⁻ (1.81), Br⁻ (1.96), I⁻ (2.20) [47]. Таким образом, можно полагать, что ионная составляющая вносит основной вклад во взаимодействие галогенид-анионов с атомами ртути макроциклов. Однако из данных Таблицы 41 можно сделать вывод о вкладе ковалентной составляющей во взаимодействие. Об этом говорит значимое удлинение валентных связей Hg-C и искажение линейного строения фрагментов C-Hg-C для тех атомов ртути макроцикла, которые участвуют в координации с галогеном. В наибольшей степени искажения проявляются в комплексах с йодом, подтверждая известную тенденцию о возрастании вклада ковалентной составляющей при увеличении атомного номера галогена.

Строение цепочечных комплексов трехртутного макроцикла **L3** с галогенид-анионами (**66-69**) воспроизводит кристаллическое строение аддуктов этого же макроцикла с ароматическими молекулами (комплексы **60-62**, Рисунок 71в). «Боковая» координация с внешней стороны макроцикла в этих соединениях определяется пространственным строением макроцикла и стерической затрудненностью приближения координирующей частицы к центральной части макроцикла. В связи с этим формирование комплексов с внешней координацией галогенид-анионов представляется вполне ожидаемым. Однако, отмеченная выше гибкость бифениленовых групп и, как следствие, относительная нежесткость макроцикла сделали возможным образование неожиданных пирамидальных комплексов состава 1:1, в которых галогенид-анион втянут во внутреннюю полость макроцикла и координирован со всеми тремя атомами ртути.

*2.2.2. Пирамидальные комплексы макроцикла **L3** с фторид-, хлорид- и бромид-анионами*

При изучении комплексообразования макроцикла **L3** с галогенид-анионами в виде солей [NBu₄]⁺X⁻ для X = F, Cl, Br выделены и структурно охарактеризованы кристаллы общего состава [(**L3**)X]⁻[NBu₄]⁺•H₂O (**70-72**). Во всех трех соединениях галогенид-анион расположен во внутренней полости макроцикла и координирован со всеми тремя атомами ртути, формируя пирамидальный комплекс (Рисунок 79).

Комплексы не имеют аналогов среди других галогенидных комплексов трехугнутых макроциклов с фениленовыми (**L1**) или карборановыми (**LB1**) фрагментами. В этих комплексах галогенид-анион координирован с двумя макроциклическими молекулами, формируя сэндвичевый фрагмент (или в виде изолированного комплекса, или в составе многопалубной стопки). Образование пирамидальной структуры в комплексах **70-72** становится возможным за счет экранирующего эффекта перфторированных бифениленовых фрагментов, препятствующих образованию дополнительных межмолекулярных взаимодействий с координационно ненасыщенным галогенид-анионом.

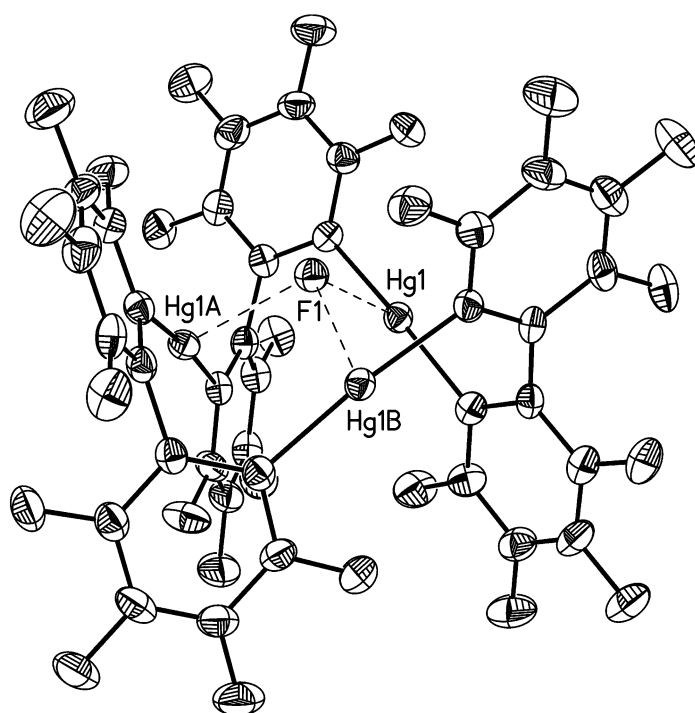


Рисунок 79. Строение пирамидального комплекса макроцикла **L3** с фторид анионом (комплекс **70**, тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%). Все пирамидальные комплексы в структурах $[(L3)X][NBu_4]^+ \cdot H_2O$ для $X = F, Cl, Br$ (**70-72**) имеют аналогичное строение.

В кристаллах изоструктурных соединений **70-72** пирамидальные комплексы находятся в частных позициях на оси третьего порядка (пр. гр. $R-3$), проходящей через галогенид-анион и центр макроцикла. В результате внедрения аниона в полость макроцикла, последний приобретает чашеобразную форму с галогенид-анионом в более широкой («верхней») части. Количественно это можно охарактеризовать, сравнивая расстояния между центроидами фениленовых колец в

верхнем и нижнем поясе макроцикла (параметры $d_{\text{верх}}$ и $d_{\text{низ}}$ в Таблице 43). Катион и сольватная молекула воды находятся на этой же оси, располагаясь с двух сторон от макроцикла, причем с раскрытой анион содержащей стороны макроцикла находится катион тетрабутиламмония, образуя своеобразную «крышку» для координированного аниона. Однако прочные межмолекулярные взаимодействия между анионом и катионом в структурах отсутствуют, кратчайшие межмолекулярные расстояния относятся к слабым С-Н...Х ван-дер-ваальсовым контактам. Молекула воды участвует в слабых водородных связях О-Н...F с атомами фтора перфторированных фениленовых колец.

Таблица 43. Некоторые параметры для пирамидальных комплексов **70-72** трехуглного макроцикла **L3** с галогенид-анионами.

Комплекс	70	71	72
Галоген/катион	F / NBU ₄	Cl / NBU ₄	Br / NBU ₄
Hg-X	2.505(3)	2.9865(10)	3.0762(12)
Hg-X-Hg	97.87(16)	77.65(3)	75.67(3)
X...Hg ₃ ^{a)}	1.23	2.06	2.17
Hg-C	2.085(6), 2.093(6)	2.080(4), 2.095(4)	2.086(8), 2.095(7)
C-Hg-C	174.5(2)	171.07(14)	171.5(3)
Hg...Hg	3.778(1)	3.745(1)	3.774(1)
ω ^{b)}	68.5(9)	65.7(5)	67.3(10)
$d_{\text{верх}} / d_{\text{низ}}$ ^{b)}	6.67 / 5.87	6.92 / 5.74	6.91 / 5.74

^{a)} расстояние от галогенид-аниона до плоскости трех атомов ртути;

^{b)} торсионные углы, характеризующие поворот шестичленных колец в бифениленовых фрагментах (аналогичны торсионным углам в Таблице 38);

^{b)} расстояния между центроидами фениленовых колец в верхнем и нижнем поясе макроцикла.

Следует отметить, что кооперативная координация галогенид-аниона с тремя атомами ртути макроцикла в хлоридном и бромидном комплексах **71** и **72** характеризуется увеличенными расстояниями Hg-X, по сравнению с цепочечными комплексами **66** и **67**, в которых галогенид-анион связан с двумя атомами ртути

соседних макроциклов (разница 0.1-0.2 Å). Расстояния Hg-X в сэндвичевых комплексах плоского макроцикла **L1** (Таблица 2), в которых каждый галогенид-анион связан сразу с шестью атомами ртути, увеличены в еще большей степени (разница 0.1-0.15 Å).

Координация с галогенид-анионом в пирамидальных комплексах **70-72** приводит к значимому искажению структуры макроцикла (Таблица 43), по сравнению с его некоординированной формой (Таблица 38). Удлиняются валентные связи Hg-C и нарушается линейное окружение атомов ртути C-Hg-C (средние значения составляют соответственно 2.069 Å и 177.7° для свободного макроцикла и 2.089 Å и 172.4° для координированного макроцикла). Кроме этого, координация с анионом приводит к увеличению размера макроциклической полости (внутрициклические расстояния Hg...Hg увеличиваются в среднем на 0.3 Å и углы разворота фениленовых фрагментов увеличиваются в среднем на 10°). Несмотря на выявленную способность макроцикла **L3** подстраиваться под геометрические характеристики гостевой частицы, его гибкости недостаточно для внедрения более крупного аниона, чем хлорид и бромид анионы. Так, при попытке получения пирамидального иодидного комплекса из соли $[\text{NBu}_4]^+\text{I}^-$, был выделен единственный кристаллический продукт $[(\text{L3})\text{I}^-][\text{NBu}_4]^+$ (**69**) с внешней координацией иодид-аниона с макроциклом, цепочечное строение которого полностью аналогично комплексу $[(\text{L3})\text{I}^-][\text{PPh}_4]^+$ (**68**) (Рисунок 78, Таблица 41).

Таким образом, трехртутный макроцикл **L3** образует комплексы с галогенид-анионами двух типов, которые в кристаллическом состоянии представляют собой либо цепочечные структуры с внешней координацией галогенид-аниона с одним из атомов ртути макроцикла, либо пирамидальные комплексы с внутренней координацией галогенид-аниона со всеми атомами ртути макроцикла. В случае хлорид и бромид анионов образуются комплексы обоих типов в зависимости от природы катиона. А принимая во внимание, что катионы в этих структурах не участвуют в каких-либо прочных специфических межмолекулярных взаимодействиях, которые могли бы повлиять на строение анионных комплексов, можно сделать вывод, что тип комплекса определяется упаковочными эффектами кристалла. Другими словами, в случае хлорид и бромид анионов энергетический барьер между разными типами комплексов невелик, и требуемая перестройка

макроцикла для внедрения аниона незначительна. Однако, внедрение более крупного иодид аниона в этих условиях становится энергетически невыгодным, и независимо от катиона образуется только цепочечная структура с внешней координацией иодид аниона. Напротив, для самого маленького фторид аниона установлено строение только пирамидального комплекса, что определяется, по-видимому, его более выгодным расположением в полости макроцикла.

2.2.3. Комплекс макроцикла **L4** с хлорид анионом

Литий хлоридный комплекс четырехртутного макроцикла **L4** получается в реакции *o,o'*-дилитийоктафторбифенила с HgCl₂ и его дальнейшая кристаллизация с добавлением краун-эфира 12-краун-4 позволяет выделить и структурно охарактеризовать комплекс [(**L4**)Cl]⁻[Li(12-краун-4)₂]⁺ (**73**).

Атомы ртути в четырехртутном макроцикле **L4** в комплексе **73** лежат в одной плоскости (среднее отклонение 0.04 Å) в вершинах почти правильного квадрата со сторонами 3.9195(4)-4.2219(4) Å с внутренними углами 87.88(1)-91.99(1)°. Диагональные расстояния между атомами ртути 5.6592(4) и 5.7361(4) Å, расстояние от центроида макроцикла до атомов ртути в среднем составляет 2.85 Å. Хлорид-анион в комплексе **73** расположен внутри полости макроцикла (Рисунок 80) и незначительно выходит на 0.79 Å из плоскости четырех атомов ртути. Хлорид-анион связан со всеми атомами ртути макроцикла с примерно одинаковыми расстояниями Hg-Cl 2.9221(14)-3.0205(15) Å (среднее 2.96 Å). Атомы ртути стянуты хлорид-анионом и заметно отклоняются от линейной *sp* гибридизации, валентные углы C-Hg-C равны 166.1(2)-169.2(2)° (среднее 167.1°). Основные геометрические характеристики комплекса приведены в Таблице 44.

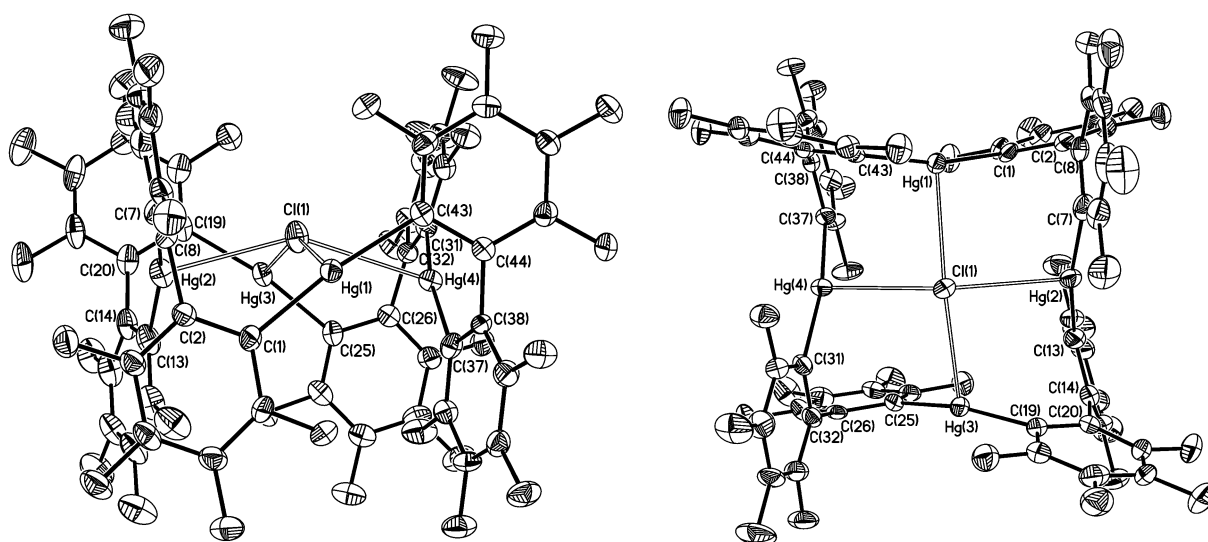


Рисунок 80. Структура комплекса макроцикла **L4** с хлорид-анионом в структуре $[(\mathbf{L4})\text{Cl}]^-[\text{Li}(12\text{-краун-}4)]^+$ (**73**), тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50% (две проекции).

Таблица 44. Некоторые параметры для комплексов **73-75** четырехртутного макроцикла **L4** с хлорид-анионом.

Комплекс	73	74	75
Катион/сольват	$\text{Li}(12\text{-краун-}4)_2$	PPN/EtOH	$\text{PPh}_4/4.5(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$
Hg-X	2.9221(14)-3.0205(15) <2.96>	3.043(3)-3.209(3) <3.11>	3.0262(14)- 3.1177(15) <3.07>
<i>cis</i> -Hg-X-Hg	82.72(3)-90.32(4)	73.50(8)-103.05(10)	76.94(3)-100.60(4)
<i>trans</i> -Hg-X-Hg	147.53(6), 150.27(6)	174.32(14)-177.45(13)	174.01(6), 174.20(6)
X...Hg ₄ ^{a)}	0.79	0.08	0.14
Hg-C	2.072(5)-2.096(6) <2.087>	2.055(14)-2.101(15) <2.080>	2.048(6)-2.085(6) <2.072>
C-Hg-C	166.1(2)-169.2(2) <167.1>	169.3(6)-174.3(6) <171.5>	168.8(3)-175.3(3) <173.1>
Hg...Hg	3.9195(4)-4.2219(4)	3.743(1)-4.901(1)	3.8078(5)-4.7455(5)
Hg...центр	2.85	3.11	3.06
ω ^{b)}	59.5(8)-77.6(7)	57.0(19)-115.8(15)	62.8(8)-104.5(7)

^{a)} расстояние от галогенид-аниона до плоскости четырех атомов ртути;

^{b)} торсионные углы, характеризующие поворот шестичленных колец в бифениленовых фрагментах (аналогичны торсионным углам в Таблице 38).

В результате координации с хлорид-анионом макроцикл **L4** существенно перестраивается, по сравнению с его строением в нейтральных сокристаллах с оксилолом (**64**) и ацетонитрилом (**65**) (см. Таблицу 40). Наиболее наглядно перестройка проявляется в изменении формы макроцикла от вытянутого параллелограмма в **64** и **65** до почти правильного квадрата в **73**. Очевидно, такие изменения обусловлены стягивающим влиянием симметрично координированного галогенид-аниона, расположенного в центре макроцикла, а лабильность макроцикла обеспечивается нежесткостью бифениленовых фрагментов, разворот фенильных колец в которых может меняться в широких пределах.

Принимая во внимание описанную выше способность трехртутного макроцикла **L3** в зависимости от типа катиона образовывать с хлорид- и бромид-анионами комплексы разных типов (с внешним и внутренним расположением аниона относительно полости макроцикла), было предпринято структурное исследование серии хлоридных комплексов макроцикла **L4** с различными катионами: комплекс **73** с катионом Li^+ в окружении двух молекул 12-краун-4; комплекс **74** с катионом $[\text{PPN}]^+$ и сольватной молекулой этилового спирта; комплекс **75** с катионом $[\text{PPh}_4]^+$ и несколькими сольватными молекулами хлорбензола. Основные геометрические характеристики комплексов приведены в Таблице 44. Во всех структурах хлорид-анион расположен в полости макроцикла и координирован со всеми атомами ртути макроцикла. Таким образом, в отличие от трехртутного макроцикла **L3** для его четырехртутного аналога **L4** независимо от природы катиона и сольватного окружения при комплексообразовании с хлорид-анионом всегда образуется комплекс одного типа с расположением аниона внутри полости макроцикла (Рисунок 80). Незначительные различия в строении комплексов связаны с величиной смещения хлорид-аниона из плоскости четырех атомов ртути (меняется от 0.79 Å в **73** к 0.08 и 0.14 Å в **74** и **75**) и искажением симметрии расположения атомов ртути (от почти правильного квадрата в **73** к вытянутому прямоугольнику в **74** и **75**). Последнее изменение строения макроцикла, по-видимому, обусловлено влиянием межмолекулярных взаимодействий с участием противоионов. Так, в структуре **73** отсутствуют специфические взаимодействия макроцикла с молекулами краун-эфиров, образующих сэндвичевые соединения с катионом лития. В результате почти квадратное строение макроцикла полностью

определяется симметричной координацией с хлорид-анионом. В структурах **74** и **75** катионы $[\text{PPN}]^+$ и $[\text{PPh}_4]^+$ участвуют в относительно прочных межмолекулярных взаимодействиях с молекулой макроцикла за счет стэкинг взаимодействия одного из фенильных заместителей и двумя перфторфениленовыми кольцами макроцикла (кратчайшие межмолекулярные С...С контакты составляют 3.26(3)-3.37(3) Å в **74** и 3.416(10)-3.420(11) Å в **75**). Их взаимное расположение на примере кристаллической структуры **75** приведено на Рисунке 81. По-видимому, стэкинг взаимодействие приводит к сжатию макроцикла вдоль одной из диагоналей и соответствующему удлинению вдоль другой. Следует отметить, что внедрение катиона в полость макроцикла не приводит к возникновению прочных взаимодействий катиона с галогенид-анионом, расстояния С-Н...Сl остаются на уровне обычных ван-дер-ваальсовых контактов (Н...Сl 3.18-2.23 Å).

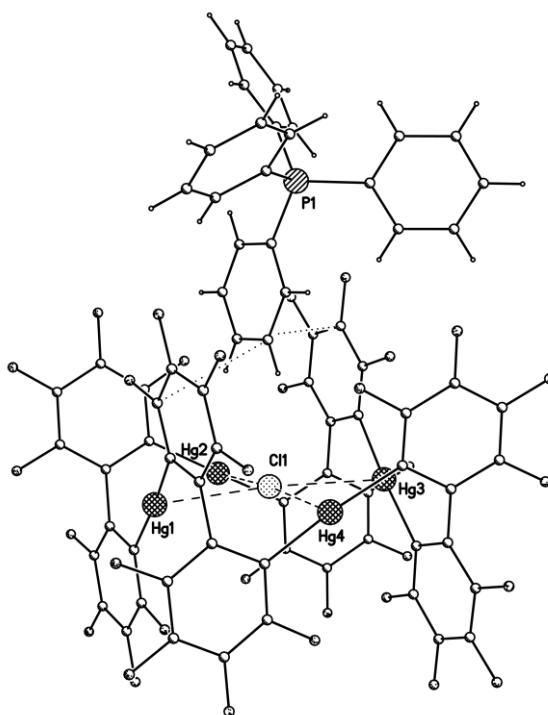


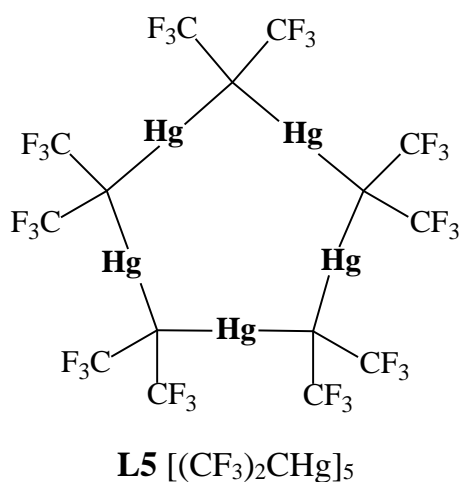
Рисунок 81. Взаимное расположение катиона $[\text{PPh}_4]^+$ и хлоридного комплекса $[(\text{L}4)\text{Cl}]^-$ в кристалле **75**. Точечным пунктиром показаны кратчайшие контакты С...С, отвечающие стэкинг взаимодействию между фенильным заместителем катиона и двумя диагонально расположенными перфторфениленовыми кольцами макроцикла.

Аналогичная координация галогенид-анионов (Сl, Вr, I) в виде сильно уплощенной тетрагональной пирамиды реализуется в комплексах четырехртутных *o*-карборанилртутных макроциклов **LB2** (Рисунок 15в). Для сравнения, в

хлоридном комплексе $[\mathbf{LB2}\cdot\text{Cl}]^-\text{[Li]}^+$ [8, 36] расстояния Hg-Cl 2.944(2) Å, внутрициклические расстояния между атомами ртути 4.092-4.129 Å при диагональных расстояниях 5.757-5.855 Å (расстояние от центроида макроцикла до атомов ртути в среднем составляет 2.92 Å). Эти значения близки полученным для макроцикла **L4** в комплексе **73**. Таким образом, по аналогии с четырехртутными *o*-карборанилртутными макроциклами для макроцикла **L4** можно предположить существование комплексов состава 1:1 с другими галогенид-анионами (Br, I и, возможно, F). Такой же вывод можно сделать для четырехртутного макроцикла **L2**, геометрические параметры которого в единственном описанном комплексе **15** имеют близкие значения (расстояния Hg...Hg 3.957(1)-4.033(1) Å, расстояние от центроида макроцикла до атомов ртути в среднем 2.82 Å). Однако в случае макроцикла **L2** следует учитывать его плоское строение и отсутствие объемных групп, способных стабилизировать анионную частицу в полости макроцикла. Получение новых комплексов четырехртутных макроциклов **L2** и **L4** с галогенид-анионами можно ожидать в дальнейших исследованиях.

2.3. Циклическая пентамерная перфторизопропилиденртуть (**L5**). Структура макроцикла и координация с анионами

Принципиальные результаты с точки зрения расширения наших представлений о координационных возможностях полиртутьсодержащих макроциклов по отношению к анионам получены при изучении комплексообразования пятичленного макроцикла – циклическая пятичленная перфторизопропилиденртуть $[(CF_3)_2CHg]_5$ (**L5**).



Синтез и строение макроцикла **L5** опубликованы в 1983 году в работе [217]. Макроцикл содержит плоский 10-членный Hg_5C_5 центральный цикл, тогда как CF_3 -группы расположены симметрично над и под плоскостью этого макроцикла. Атомы ртути находятся в *sp*-гибридизованном состоянии (среднее значение валентных углов $CHgC$ 176°), длины связей $Hg-C$ в цикле обычны и составляют 2.07(3)-2.15(3) Å (среднее значение 2.11 Å). Расстояния $Hg...Hg$ внутри цикла составляют 3.312(2)-3.354(2) Å. Авторы описывают кристаллическую структуру как кристаллосольват макроцикла **L5** с двумя молекулами воды и двумя молекулами пиридина. Последние образуют Н-связанные димеры (расстояния $N...O$ составляют 2.83(3) и 2.93(3) Å). Две молекулы воды расположены над и под плоскостью макроцикла примерно на одинаковых расстояниях от пяти атомов ртути ($Hg...O$ 3.29(1)-3.35(1) Å), однако, по мнению авторов, расстояния слишком велики, чтобы указывать на специфические межмолекулярные взаимодействия между атомами ртути и сольватными молекулами воды.

Поскольку точность структурного исследования макроцикла **L5** в работе [217] относительно невысока и координаты атомов в КБСД (код **BUZVUN**) приведены с явными ошибками, что не позволяет провести подробный кристаллохимический анализ, было проведено повторное структурное исследование соединения, синтезированного по опубликованной методике [217]. Кроме того, поскольку макроцикл **L5** представляет собой уникальный пример макроциклической системы с пятью льюсовоокислотными атомами ртути, и предполагалось интенсивное изучение его координирующих свойств по отношению к различным анионам и нейтральным гостевым молекулам, необходима достоверная и достаточно точная информация о его строении.

Наше структурное исследование неожиданно показало, что синтезированное соединение отличается по составу от опубликованной структуры **BUZVUN**. При полном совпадении параметров элементарной ячейки уточнение модели с двумя молекулами воды и двумя молекулами пиридина приводит к нереалистичным значениям тепловых параметров для атомов кислорода. Наилучшие параметры уточнения получены для структуры с двумя хлорид-анионами и двумя катионами пиридиния, $[(\mathbf{L5})\text{Cl}_2]^{2-} \cdot 2[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+$ (**76**). Совокупность данных (соблюдение схемы синтеза, совпадение параметров ячейки и всех геометрических характеристик комплексов, см. ниже) позволяет нам сделать вывод об ошибочном определении состава в структуре **BUZVUN**.

Строение комплекса **76** приведено на Рисунке 82а. Каждый хлорид-анион симметрично координирован со всеми пятью атомами ртути макроцикла (расстояния Hg-Cl 3.233(3)-3.354(3) Å, среднее 3.31 Å). Интервал расстояний Hg-Cl в **76** совпадает с опубликованными данными для расстояний Hg-O в структуре **BUZVUN**. Также совпадают расстояния Cl...N и O...N в Н-связанных фрагментах в обеих структурах. Следует отметить, что расстояния Cl...N в структуре **76** (Cl(1)...N(1) 2.92(3) Å и Cl(2)...N(2) 3.038(12) Å) согласуются с литературными данными для водородных связей N-H...Cl типа с участием катиона пиридиния и хлорид-аниона. Например, в кристаллической структуре хлорида пиридиния это расстояние составляет 3.01 Å [218].

Таким образом, комплекс **76** имеет необычную форму бипирамиды или волчка, экваториальным поясом которого является ртутьсодержащий макроцикл, а

направление оси задается хлорид-анионами, расположенными по разные стороны плоскости макроцикла приблизительно на одинаковых расстояниях от атомов ртути. Важно отметить, что каждый хлорид-анион симметрично координирован со всеми пятью атомами ртути макроцикла **L5**.

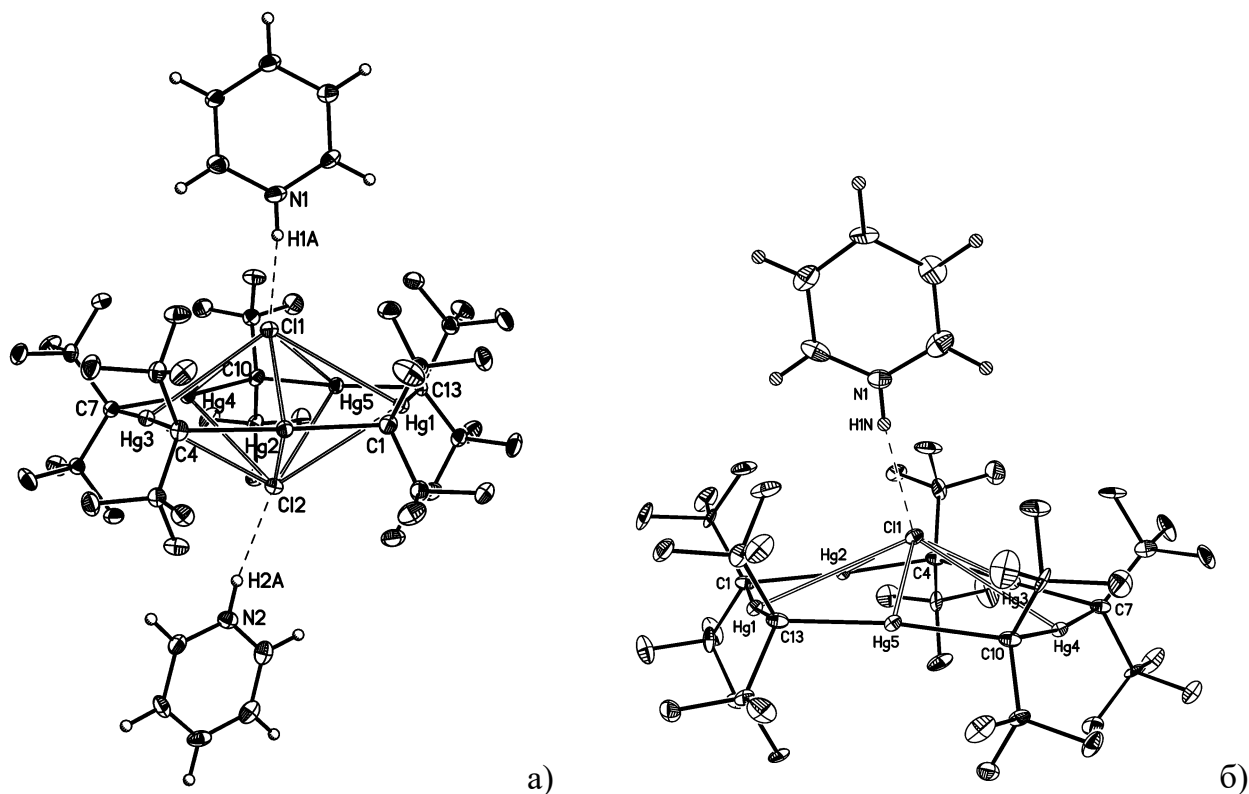


Рисунок 82. Строение комплексов пятиртутного макроцикла **L5** с хлоридом пиридиния (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%): а) бипирамидальный комплекс $[(\mathbf{L5})\text{Cl}_2]^{2-} \cdot 2[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+$ (**76**); б) пирамидальный комплекс $[(\mathbf{L5})\text{Cl}]^- \cdot [\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+$ (**77**).

В системе с хлоридом пиридиния был выделен и охарактеризован еще один комплекс, $[(\mathbf{L5})\text{Cl}]^- \cdot [\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+$ (**77**), имеющий в кристалле пирамидальное строение (Рисунок 82б). В отсутствие отталкивающего влияния второго галогенид-аниона в пирамидальном комплексе **77** расстояния Hg-Cl (2.953(3)-3.317(3) Å, $\langle 3.13 \rangle$ Å) короче, чем в бипирамидальном комплексе **76**. Для сравнения, в сэндвичевых комплексах макроцикла **L1**, в которых хлорид анион координирован с шестью атомами ртути (комплексы **5** и **6**), расстояния Hg-Cl в среднем составляют 3.09 Å.

При взаимодействии макроцикла **L5** с $[\text{PPh}_4]^+\text{Cl}^-$, $[\text{PPh}_4]^+\text{Br}^-$ или $[\text{PPh}_3\text{Me}]^+\text{I}^-$ образуются бипирамидальные комплексы $[(\mathbf{L5})\text{Cl}_2]^{2-} \cdot 2[\text{PPh}_4]^+$ (**78**), $[(\mathbf{L5})\text{Br}_2]^{2-} \cdot 2[\text{PPh}_4]^+$ (**79**), $[(\mathbf{L5})\text{I}_2]^{2-} \cdot 2[\text{PPh}_3\text{Me}]^+$ (**80**), строение которых аналогично комплексу

76 [219, 220]. Все комплексы имеют форму волчка, экваториальным поясом которого является ртутьсодержащий макроцикл, а направление оси задается галогенид-анионами, расположенными по разные стороны плоскости макроцикла приблизительно на одинаковых расстояниях от атомов ртути (Рисунок 83). В отличие от комплекса **76**, в кристаллических структурах **78-80** галогенид-анионы не участвуют в межмолекулярных взаимодействиях с катионом. Геометрические характеристики всех комплексов макроцикла **L5** с галогенид-анионами приведены в Таблице 45. О наличии координационных связей галогенид-анионов с атомами ртути в комплексах свидетельствуют не только укороченные контакты Hg...X (средние значения 3.24 Å для Cl⁻, 3.34 Å для Br⁻ и 3.48 Å для I⁻), но и аномально короткие расстояния X...X между анионами (3.25, 3.62 и 4.04 Å, соответственно), которые заметно меньше удвоенных радиусов соответствующего галогена. Другими словами, прочность аттрактивных взаимодействий Hg...X в комплексах значительно превышает энергию электростатического отталкивания между двумя анионами.

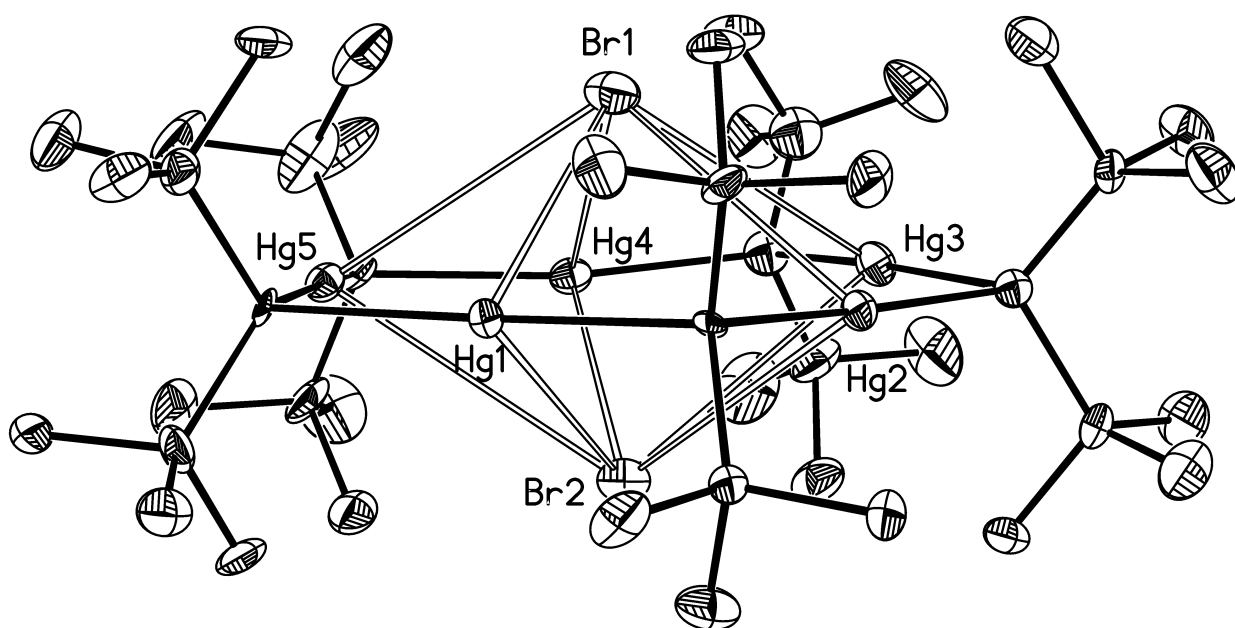


Рисунок 83. Строение бипирамидальных комплексов пятиртутного макроцикла **L5** с галогенид-анионами на примере комплекса $[(L5)Br_2]^{2-} \cdot 2[PPh_4]^+$ (**79**) (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%, катионы не показаны).

Таблица 45. Некоторые параметры комплексов пятиртутного макроцикла **L5** с галогенид-анионами.

Комплекс	$[(\mathbf{L5})\text{Cl}_2]^{2-}$ $\bullet 2[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+$ (76)	$[(\mathbf{L5})\text{Cl}]^-$ $\bullet [\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+$ (77)	$[(\mathbf{L5})\text{Cl}_2]^{2-}$ $\bullet 2[\text{PPh}_4]^+$ (78)	$[(\mathbf{L5})\text{Br}_2]^{2-}$ $\bullet 2[\text{PPh}_4]^+$ (79)	$[(\mathbf{L5})\text{I}_2]^{2-}$ $\bullet 2[\text{PPh}_3\text{Me}]^+$ (80)
Hg-X	3.233(3)-3.354(3) <3.31>	2.953(3)-3.317(3) <3.13>	3.089(6)-3.388(8) <3.24>	3.229(3)-3.453(3) <3.34>	3.396(1)-3.546(1) <3.48>
X...Hg ^{a)}	1.65, 1.74	1.21	1.69, 1.56	1.83, 1.79	2.05, 1.99
X...X	3.390(3)	----	3.253(6)	3.616(3)	4.036(1)
Hg-C	2.09(1)-2.14(1) <2.12>	2.05(1)-2.16(1) <2.12>	2.05(2)-2.13(1) <2.10>	2.04(2)-2.20(3) <2.12>	2.09(2)-2.17(2) <2.12>
C-Hg-C	174.9(4)-176.9(4) <175.7>	170.1(5)-178.1(5) <173.8>	172.1(5)-176.1(5) <174.4>	170.2(9)-174.5(8) <172.9>	173.8(6)-178.0(6) <175.4>
Hg...Hg	3.320(1)-3.365(1) <3.35>	3.358(1)-3.465(1) <3.41>	3.290(1)-3.330(1) <3.31>	3.279(2)-3.312(2) <3.30>	3.315(1)-3.351(1) <3.34>
Hg...центр	2.85	2.89	2.81	2.81	2.84

^{a)} расстояние от галогенид-аниона до плоскости пяти атомов ртути

Интересно сравнить расстояния Hg-Cl в комплексах **78-80**. При одинаковом влиянии водородно связанного пиридилий катиона, сокращение в среднем почти на 0.2 Å расстояний Hg-Cl в пирамидальном комплексе **77**, по сравнению с бипирамидальным аналогом **76**, объясняется наличием в последнем электростатического отталкивания между двумя хлорид-анионами. Также в бипирамидальных комплексах **76** и **78** расстояния Hg-Cl заметно различаются. В комплексе **78**, в котором хлорид анионы не участвуют в межмолекулярных взаимодействиях с катионами, эти расстояния в среднем на 0.07 Å короче. Принимая во внимание эту разницу, для «невозмущенного» взаимодействия хлорид аниона с пятиртутным макроциклом **L5** в гипотетическом комплексе состава 1:1 получаем значение длины связи Hg-Cl 3.06 Å. Эта величина хорошо согласуется со значениями длин связей Hg-Cl в сэндвичевых комплексах трехртутного макроцикла **L1** (в комплексах **5** и **6** расстояния Hg-Cl в среднем составляют 3.09 Å) и в комплексах состава 1:1 четырехртутного макроцикла **L4** (в

комплексах **73-75** расстояния Hg-Cl в среднем составляют 3.05 Å). Несколько более короткие расстояния Hg-Cl 2.944(2) Å наблюдаются в комплексе [LB2•Cl]⁻[Li]⁺ [8, 36] состава 1:1 четырехчленного *o*-карборанилртутного макроцикла **LB2** с хлорид-анионом.

Следует отметить, что образование бипирамидальных комплексов, в которых макроцикл координирован с двумя галогенид-анионами, нехарактерно для большинства макроциклических систем. Кроме пятиртутного макроцикла **L5**, аналогичные бипирамидальные структуры описаны только для комплексов четырехчленных *o*-карборанилртутных макроциклов **LB2** с иодид- и бромид-анионами (см. Рисунок 15г и обсуждение в разделе 1.1.3.3.). Причем, для комплексов этих макроциклов с иодид- и бромид-анионами возможны два типа соединений, в которых один галогенид-анион расположен в плоскости макроцикла (состав 1:1), или два аниона расположены над и под плоскостью макроцикла (состав 1:2). При комплексообразовании с хлорид-анионом четырехчленные *o*-карборанилртутные макроциклы дают комплексы только состава 1:1 (Рисунок 15в). Такое различие в координирующих свойствах макроциклов определяется размером внутренней полости и жесткостью центрального каркаса в каждом из них. Так, в жестком пятиртутном макроцикле **L5** размер полости (расстояния от центроида до атомов ртути во всех комплексах **76-80** примерно одинаковы и в среднем составляют 2.84 Å) не позволяет внедриться в центр макроцикла даже хлорид-аниону. А незначительное увеличение полости в конформационно нежестких четырехртутных макроциклах **L4** и **LB2** (примерно на 0.2 Å) приводит к комплексам с инкапсулированным хлорид-анионом.

Макроцикл **L5** имеет ряд характеристик, существенно отличающих его от всех описанных выше ртутьсодержащих макроциклов: число атомов ртути в макроциклической цепи, тип мостиковых группировок между атомами ртути, стерические затруднения для доступа к атомам ртути за счет CF₃ групп симметрично расположенных над и под плоскостью центрального цикла. Кроме того в макроцикле **L5** заметно увеличены длины связей Hg-C (в среднем 2.12 Å) по сравнению с этими связями в макроциклах с фениленовыми фрагментами (в среднем 2.08 Å), что согласуется с изменением радиуса атома углерода при изменении гибридизации (sp³ или sp²). Однако, несмотря на все эти отличия,

координирующие свойства всех макроциклов подобны. Для всех комплексов с галогенид-анионами характерно кооперативное связывание аниона со всеми атомами ртути макроцикла с примерно одинаковыми длинами вторичных координационных связей Hg-X. Кроме того, воспроизводятся и основные структурные типы комплексов. Нам удалось это продемонстрировать на примере нескольких структур с разными типами анионов (Рисунок 84).

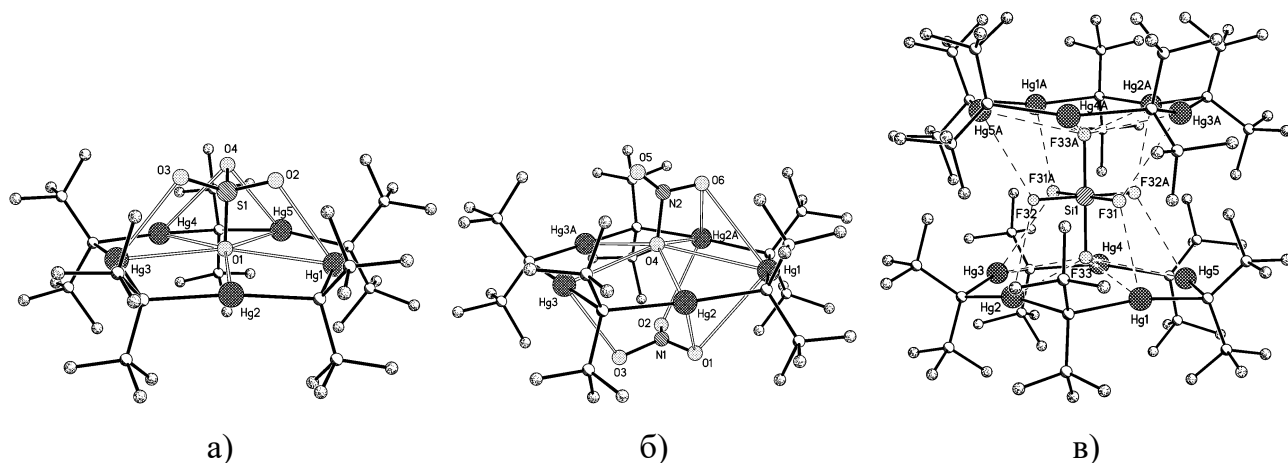


Рисунок 84. Структура анионных комплексов пятиртутного макроцикла **L5**: а) пирамидальный комплекс с $[\text{SO}_4]^{2-}$ дианионом в структуре $[(\text{L5})\text{SO}_4]^{2-} \cdot 2[\text{PPh}_4]^+ \cdot (\text{Me}_2\text{CO}) \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ (комплекс **81**); б) бипирамидальный комплекс с $[\text{NO}_3]^-$ анионом в структуре $[(\text{L5})(\text{NO}_3)_2]^{2-} \cdot 2[\text{PPh}_4]^+$ (комплекс **82**); в) сэндвичевый комплекс с $[\text{SiF}_6]^{2-}$ дианионом в структуре $[(\text{L5})_2\text{SiF}_6]^{2-} \cdot 2[\text{PPh}_4]^+$ (комплекс **83**).

Комплекс **81** с сульфат-анионом состава 1:1 имеет пирамидальное строение (Рисунок 84а). Сульфат-анион расположен над центральным 10-членным Hg_5C_5 циклом внутри цилиндрического канала из атомов фтора CF_3 заместителей и выступает в качестве тетрадентатного лиганда, образуя с макроциклом связи Hg-O трех типов. Один из атомов кислорода O(1) координирован со всеми пятью атомами ртути и располагается в плоскости центрального цикла с одинаковыми расстояниями Hg-O (2.843(8)-2.902(7) Å, среднее 2.89 Å, выход из средней плоскости Hg_5C_5 цикла 0.27 Å). Два атома кислорода O(2) и O(3) связаны только с одним из атомов ртути с наиболее короткими расстояниями Hg-O (2.632(7) и 2.624(7) Å соответственно). Четвертый атом кислорода O(4) координирован с двумя атомами ртути (расстояния Hg-O 2.731(9) и 2.936(8) Å). Таким образом, сульфат-анион в комплексе **81** координирован с пятиртутным макроциклом всеми четырьмя атомами кислорода по $\eta^5 : \eta^2 : \eta^1 : \eta^1$ типу. Важно подчеркнуть, что

аналогичный тип координации реализуется при связывании сульфат-аниона с четырехртутным макроциклом **L2** в комплексе **15** (Рисунок 13, Таблица 7). Как и в комплексе **15**, при координации с ртутьсодержащим макроциклом в комплексе **81** строение сульфат-аниона заметно искажается: связь S(1)-O(1) 1.508(7) Å с атомом кислорода, участвующим в кооперативной координации, заметно удлиняется по сравнению с тремя остальными связями S-O 1.443(8)-1.452(7) Å.

В комплексе **82** с пятиртутным макроциклом координированы два нитрат-аниона над и под плоскостью центрального 10-членного цикла, формируя бипирамидальную структуру (Рисунок 84б). Координация двух нитрат-анионов с макроциклом разная. Один из нитратов расположен почти перпендикулярно плоскости макроцикла так, что один из атомов кислорода координирован со всеми пятью атомами ртути и незначительно выходит из плоскости центрального цикла (расстояния Hg-O 2.824(12)-3.090(13) Å, среднее 2.95 Å, выход из средней плоскости Hg₅C₅ цикла 0.67 Å). Второй нитрат-анион расположен почти параллельно плоскости макроцикла так, что три атома кислорода координированы с четырьмя атомами ртути по η¹-η¹-η²-типу (расстояния Hg-O 2.824(12)-2.974(8) Å, среднее 2.86 Å). Оба типа координации в комплексе **82** находят свои аналоги в комплексах с другими макроциклами, например, в комплексах четырехчленного о-карборанилртутного макроцикла **LB2** с нитрат-анионами [75].

В комплексах **81** и **82** анионы полностью находятся в цилиндрической полости макроцикла, ограниченной атомами фтора CF₃ заместителей. Экранирующие свойства этих заместителей в данных случаях оказываются достаточными для формирования изолированных комплексов пирамидального и бипирамидального строения. Однако, в комплексе с более крупным октаэдрическим дианионом [SiF₆]²⁻ реализуется сэндвичевая структура **83**. В centrosymmetricком комплексе **83** дианион симметрично координирован с двумя молекулами пятиртутного макроцикла (плоскости макроциклов параллельны с межплоскостным расстоянием 5.06 Å). С каждым макроциклом дианион связан двумя типами контактов: кооперативная координация одного из атомов фтора F(33) со всеми атомами ртути (расстояния Hg...F 2.904(4)-3.164(4) Å, среднее 2.99 Å, выход из средней плоскости Hg₅C₅ цикла 0.82 Å); монодентатная координация четырех атомов фтора, расположенных параллельно плоскости макроцикла (расстояния Hg...F 2.743(5)-

2.850(5) Å, среднее 2.79 Å). Координация с макроциклами приводит к искажению октаэдрической геометрии $[\text{SiF}_6]^{2-}$ с заметным удлинением аксиальных связей Si-F 1.711(4) Å, направленных к центрам макроциклов, по сравнению с четырьмя экваториальными связями Si-F 1.668(5)-1.669(5) Å, расположенными параллельно плоскостям макроциклов. Сэндвичевое строение комплексов с анионами характерно не только для плоских макроциклов **L1** и **L2**, но и для стерически затрудненного трехчленного *o*-карборанилртутного макроцикла **LB1** с галогенид-анионами (Рисунок 15а).

Представленные данные о строении комплексов **81-83** пятиртутного макроцикла **L5** с разными анионами и выявленные аналогии со строением комплексов других ртутьсодержащих макроциклов позволяют говорить не только о структурном подобии и совпадении координационных типов, но и сделать вывод о единой природе взаимодействий анион-макроцикл несмотря на существенные различия геометрического и химического строения рассмотренных ртутьсодержащих макроциклов. Наиболее наглядно сходство координирующих свойств ртутьсодержащих макроциклов проявляется при сравнении их комплексов с галогенид-анионами. Для всех макроциклов наиболее характерным является кооперативное связывание галогенид-аниона со всеми атомами ртути (льюисовоокислотными центрами). В зависимости от размера полости макроцикла анион либо находится в центре, либо смещается вдоль собственной оси симметрии макроцикла с образованием пирамидального фрагмента. В последнем случае возможно формирование комплексов трех основных структурных типов: пирамидальные, бипирамидальные и сэндвичевые. В случае стерически незатрудненных плоских макроциклов в основном реализуются сэндвичевые комплексы или цепочечные многопалубные структуры. Изолированные пирамидальные и бипирамидальные комплексы образуются в тех случаях, когда анион в полости макроцикла в достаточной степени экранирован органическими заместителями.

Для описания природы кооперативного связывания галогенид-анионов с ртутьсодержащими макроциклами в разное время предлагались различные схемы. Связывание галогенид-аниона с тремя атомами ртути можно описать тремя эквивалентными донорно-акцепторными связями. Каждая связь образуется за счет

неподеленной электронной пары галогенид-аниона, находящейся на его sp^3 -гибридной АО, и вакантной АО атома ртути, ориентированных по направлению друг к другу. Однако такое описание с помощью двухцентровых двухэлектронных связей не подходит для систем с числом атомов ртути больше трех. Для описания связывания галогенид-анионов с четырехртутными макроциклами или в сэндвичевых комплексах с двумя трехртутными макроциклами была предложена модель трехцентровых двухэлектронных (3ц-2э) связей, построенных из вакантных орбиталей двух атомов ртути и дважды занятой p_x -(p_y)-АО аниона [33, 36, 59, 60].

Однако модели связывания, основанные на концепции локализованных донорно-акцепторных связей, оказываются несостоятельными при переходе к комплексам пятиртутного макроцикла **L5**. Описание связи галогенид-анионов с полиметаллациклами, не зависящее от числа атомов ртути в макроцикле, основывается на модели обобщенных химических связей, с успехом использованной при рассмотрении π -комплексов переходных металлов [221]. В рамках этой модели взаимодействие галогенид-аниона с макроциклом описывается в терминах трех обобщенных химических связей – фарообразной связи σ -типа и двух двухлепестковых связей π -типа [222, 223, 224]. Орбитали обобщенных химических связей строятся из АО галогенид-аниона и из подходящих по симметрии комбинаций направленных на него вакантных орбиталей атомов ртути. На основании расчетов полуэмпирическим методом MNDO авторами был сделан вывод о целесообразности описания химических связей галогенид-анионов с полиртутьсодержащими макроциклами в терминах обобщенных химических связей. Действительно, такое рассмотрение правильно описывает основные черты геометрического и электронного строения пирамидальных и бипирамидальных комплексов. Однако для описания связывания в сэндвичевых комплексах данная схема не годится, поскольку у галогенид-аниона, обладающего четырьмя валентными АО, нет возможности образовать с каждым из макроциклов по три обобщенных химических связи. Более того, согласно MNDO расчетам минимуму энергии соответствуют несимметричные сэндвичевые комплексы, в которых макроциклы расположены на разных расстояниях от галогенид-аниона (пирамидальный комплекс слабо связанный с макроциклом, расстояния Hg...X достигают значений 6.3-7.3 Å [224]). Очевидно, эти результаты теоретических

расчетов находятся в противоречии с более поздними экспериментальными данными о строении сэндвичевых комплексов плоского макроцикла **L1** (комплексы **4-8**) и *o*-карборанилртутного макроцикла **LB1** (Рисунок 15а) с одинаковыми расстояниями анион-макроцикл в каждом пирамидальном фрагменте.

Позже появились теоретические работы, посвященные изучению электронного строения ртутисодержащих макроциклов и описанию связывания с различными гостевыми молекулами, с использованием более совершенных методов расчета (в основном в приближении метода DFT). В большинстве работ рассматривается макроцикл **L1**, его димерные ассоциаты и фотофизические свойства [29, 136, 186, 225] и в незначительной степени способность макроцикла образовывать комплексы с нейтральными молекулами [165, 169, 226]. Результаты этих исследований свидетельствуют о преимущественном вкладе дисперсионных или электростатических сил в энергию стабилизации нейтральных комплексов. К такому же выводу приходят авторы недавней работы [227], в которой подробно рассмотрено взаимодействие галогенид-анионов с пятиртутным макроциклом **L5** в бипирамидальных комплексах $[(L5)X_2]^{2-}$, где X = Cl, Br, I. Показано (TZP-ZORA/TPSS уровень теории), что взаимодействие имеет электростатический характер и примерно на 97% определяется ион-дипольным вкладом. При этом взаимодействие с более «жестким» хлорид ионом оказывается, согласно расчетам, заметно предпочтительнее, чем с «мягким» иодид ионом. Столь необычный результат определяется существенным возрастанием дестабилизирующего вклада электростатического отталкивания с возрастанием размера галогена при примерно одинаковой величине переноса заряда 0.13e с анионов на макроцикл по всей серии галогенов.

Как видно, все расчетные работы последних лет, в которых рассматривается вопрос о природе связывания между основанием Льюиса и ртутисодержащим макроциклом, указывают на преимущественный вклад электростатических и дисперсионных сил в эти взаимодействия. Такой вывод не противоречит структурным данным для большинства комплексов, учитывая существенно удлиненные, по сравнению с суммой ковалентных радиусов, расстояния от атомов ртути до льюисовоосновных центров гостевых молекул, и почти полное отсутствие изменений в строении взаимодействующих молекул. С другой стороны имеется

ряд структурных особенностей, которые могут свидетельствовать о значительном вкладе орбитальных взаимодействий. Прежде всего, это направленность взаимодействия, которая проявляется в особой выгоде кооперативного связывания со всеми атомами ртути макроциклов и которая отвечает за формирование в кристаллическом состоянии нескольких типичных структур комплексов (пирамида, бипирамида и сэндвич). Также необходимо учитывать, что в некоторых кристаллических структурах происходит направленное искажение валентных фрагментов C-Hg-C в макроциклах от линейного строения (до 160-170°) и наблюдаются значимые изменения в строении гостей (например, удлинение связей S-O в сульфат анионе, участвующих в кооперативном связывании с четырьмя или пятью атомами ртути макроциклов в комплексах **15** или **81**). Кроме того, важно отметить имеющиеся экспериментальные данные о высоких значениях констант устойчивости некоторых комплексов в растворе, как, например, это было показано для комплексов с борогидридами $[\text{BH}_4]^-$, $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ и $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, для которых константы устойчивости достигают $10^7 \text{ л}^2/\text{моль}^2$ [81]. О реализации прочных координационных взаимодействий в большинстве комплексов с анионами и с некоторыми нейтральными основаниями Льюиса говорят и результаты ЯМР ^{199}Hg исследований. Например, для сэндвичевых комплексов $[(\text{L}1)_2\text{X}]^-$, где X = F, Cl, Br, I, в ЯМР ^{199}Hg (ацетон-d₆) наблюдается сдвиг сигнала $\delta(\text{Hg})$ более чем на 50 ppm в слабое поле относительно некоординированного макроцикла и величина сдвига увеличивается в ряду галогенов F < Cl < Br < I (соответственно -281, -195, -172, -121 ppm) [51]. Все эти экспериментальные данные свидетельствуют о заметном вкладе обменных взаимодействий с переносом заряда при связывании различных электрононасыщенных молекул с ртутьсодержащими макроциклами. Таким образом, вопрос о природе взаимодействий в описываемых комплексах остается открытым и, без сомнения, будет привлекать внимание исследователей в будущем.

В завершение этой главы следует особенно подчеркнуть установленный факт, что уникальная способность связывать анионы и нейтральные основания Льюиса обнаруживается не только для плоского трехртутного макроцикла **L1**, но и для всех описанных ртутьсодержащих макроциклов других типов **L2-L5**, несмотря на то, что пространственное и электронное строение всех этих макроциклов существенно различается. Структурное исследование серии комплексов макроциклов с разным числом атомов ртути и природой органических лигандов, объединяющих атомы ртути в циклическую систему, позволяет сформулировать ряд общих выводов:

- Независимо от числа атомов ртути (от трех до пяти) и природы органических лигандов (ароматические или алифатические), объединяющих атомы ртути в циклическую систему, наиболее выгодным типом координации гостевой молекулы с макроциклом является кооперативное связывание нуклеофильного центра со всеми атомами ртути макроцикла.
- Особенности строения макроциклов (размер полости, наличие стерических заместителей в органических лигандах, ограничивающих доступность атомов ртути для координации, конформационная нежесткость макроцикла) определяют типы наиболее устойчивых архитектур комплексов – пирамида, бипирамида, сэндвич, или расположение в полости макроцикла.
- Подобие структурных типов комплексов разных макроциклов и геометрических характеристик связывания указывают на единую природу взаимодействия гостевых молекул с ртутными макроциклами. Наиболее явно это проявляется на примере комплексов с галогенид-анионами, охарактеризованных для большинства описанных макроциклов: сэндвичевые комплексы для трехртутных макроциклов **L1** и **LB1**, пирамидальные комплексы для трехртутного макроцикла **L3**, бипирамидальные комплексы для пятиртутного макроцикла **L5**, и комплексы четырехртутных макроциклов **L4** и **LB2** с галогенид-анионом, координированным в центре полости макроцикла. Во всех комплексах, несмотря на заметные различия в строении и координационном окружении галогенид-анионов, расстояния Hg-X имеют близкие значения (Таблица 46).

Таблица 46. Средние значения длин связей Hg-X (Å) в комплексах ртутьсодержащих макроциклов с кооперативным типом связывания нуклеофильного центра.

Макроцикл	L1	L2	L3	L4	L5	LB1	LB2
Hg-F	2.63		2.51				2.61
Hg-Cl	3.09		2.99	3.05	3.24	3.16	2.94
Hg-Br	3.22		3.08		3.34	3.21	3.06
Hg-I	3.35				3.48	3.26	3.12
Hg-N (нитрилы)	2.97			3.13		2.95	
Hg-O (SO ₄ , NO ₃)	2.74	2.84			2.92		2.92

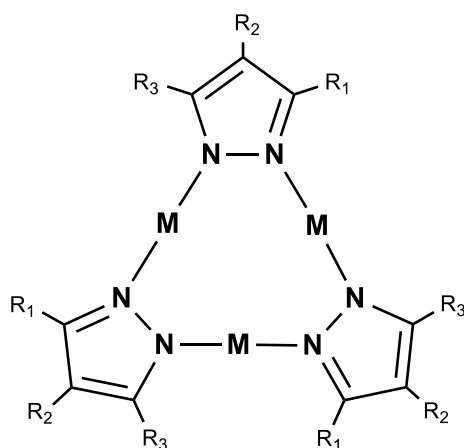
ГЛАВА 3. Комплексообразование тримерных макроциклических пиразолатов меди(I) и серебра(I) с органическими и металлоорганическими основаниями

Начиная примерно с 80-х годов прошлого века, с появлением и развитием основных концепций супрамолекулярной химии [228] происходит стремительный рост числа синтезированных макроциклических соединений, содержащих атомы металлов. Это во многом определяется не только возможностью создания хорошо структурированных макроциклов с четко сформированными внутренними полостями определенной формы и размера, но и уникальным набором функциональных свойств и практических приложений, задаваемых типом металла и его лигандным окружением. Развитие синтетических методов для создания металлосодержащих макроциклов определяется появлением новых подходов к самосборке сложных каркасных соединений из строительных блоков заданных формы и координирующих свойств. Все это привело к появлению большого разнообразия металлациклов, среди которых можно найти металлкрауны, металлкриптанты, металлалаликсарены и многие другие необычные соединения [229]. Достаточно подробное изложение последних достижений в данной области супрамолекулярной химии с исчерпывающей подборкой литературных источников приведены в недавнем обзоре [230].

Несмотря на многообразие металлоциклических соединений, среди них можно найти совсем немного примеров макроциклов, содержащих несколько металлических центров, которые обладают свойствами кислоты Льюиса и предорганизованы для кооперативного связывания гостевых молекул. Как уже отмечалось, наиболее перспективными в этом смысле оказались макроциклы, содержащие несколько (от двух до пяти) атомов Hg(II) и способные эффективно связывать разнообразные анионы и нейтральные основания Льюиса с образованием комплексов, в которых нуклеофильный центр кооперативно координирован с несколькими кислотными центрами макроцикла. Ближайшими аналогами ртути содержащих макроциклов, обладающими свойствами антикраунов, являются циклические пиразолаты металлов 11-й группы. Исследования показывают, что металлы 11-й группы образуют макроциклические соединения состава $[(Pz)M]_n$, где n зависит от типа заместителей в пиразольном кольце и атома металла. В

зависимости от количества металлов в составе комплекса меняется размер полости макроцикла, что открывает значительные перспективы для взаимодействия с самыми разнообразными основаниями. Наибольший интерес представляют трехчленные пиразолатные макроциклы (Схема 6), в которых реализуется удачное сочетание координационной доступности трех линейных фрагментов N-M-N в плоском макроциклическом окружении и возможность варьирования электронных и стерических свойств макроцикла за счет заместителей в пиразольных фрагментах. Кроме того, обнаружены специфические фотофизические свойства трехчленных макроциклов, которые могут варьироваться за счет температуры и растворителя. Тем удивительней оказался факт, что исследования их взаимодействия по типу «хозяин-гость» практически не проводились. Далее приведен краткий обзор литературных данных о строении и свойствах пиразолатных комплексов металлов 11-й группы, в котором дано обоснование выбора трехчленных макроциклов Cu(I) и Ag(I) в качестве молекул хозяина. Во второй части представлены собственные результаты структурного исследования комплексообразования этих макроциклов с различными органическими и металлоорганическими гостевыми молекулами.

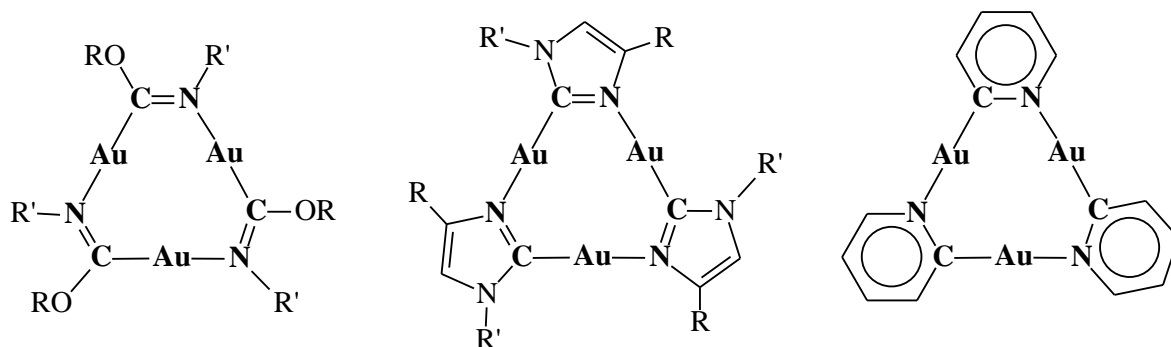
Схема 6. Структурная формула тримерного пиразолата, где M = Cu(I), Ag(I) и Au(I)



3.1. Литературный обзор

Металлы подгруппы меди исключительно склонны к комплексообразованию с азотсодержащими лигандами [231]. Описан ряд трехъядерных комплексов Au(I), содержащих наряду с Au-N связи Au-C: алкокси-алкилимино-метильные [232], 1-алкилимидазолатные [233] и пиридиновые комплексы [234] (Схема 7). Для других металлов 11-й группы (Cu(I) и Ag(I)) выделены только комплексы с азотсодержащими лигандами. Связь M-C в случае меди и серебра относительно неустойчива, что не позволяет выделить и охарактеризовать комплексы. Основной акцент исследований был смещен к трехъядерным пиразолатным комплексам металлов 11-й группы, в которых линейный фрагмент N-M-N, образующийся при взаимодействии бидентантного пиразольного лиганда с металлом, обладает достаточно высокой стабильностью [235].

Схема 7. Структурные формулы тримерных комплексов золота.



Важно отметить, что атомы металлов 11-й группы могут находиться в разных валентных состояниях. В случае пиразолатных комплексов двухвалентной меди Cu(II) сохраняется тенденция к образованию циклических соединений, однако, добавляется координация дополнительных лигандов к атому металла. Пиразолаты двухвалентной меди могут образовывать пирамидальные или бипирамидальные трехчленные металациклы с одной или двумя μ_3 -связанными анионными частицами. Например, заряженные комплексы $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-Pz})_3\text{Cl}_3]^-$, $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-Pz})_3\text{Cl}_3]^{2-}$, $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\mu\text{-Pz})_3\text{Cl}_3]^{2-}$, $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Pz})_3\text{Br}_3]^{2-}$ получены взаимодействием соответствующей соли двухвалентного металла CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) с пиразолом [236, 237, 238]. Альтернативно, похожие макроциклы получены в

результате окисления пиразолата Cu(I) молекулярным кислородом [239]. Примеры таких структур представлены на Рисунке 85.

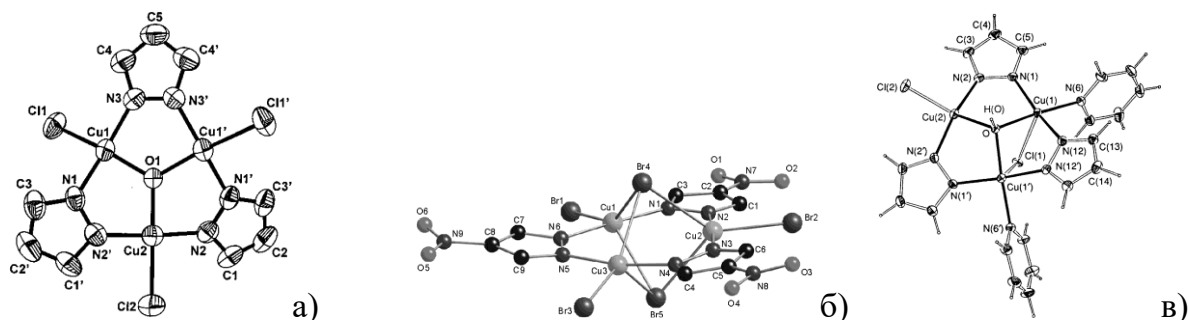


Рисунок 85. Примеры структур трехчленных циклических пиразолатов двухвалентной меди: а) $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-Pz})_3\text{Cl}_3]^{2-}$ [236]; б) $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Pz}^*)_3\text{Br}_3]^{2-}$ [237]; в) $[\text{Cu}_3(\text{OH})(\text{pz})_3(\text{py})_2\text{Cl}_2]$ [239].

Дальнейшие превращения триметаллических комплексов в присутствии воды, проходящие с последовательным раскрытием цикла, олигомеризацией и последующим образованием новой циклической структуры, приводят к ряду уникальных макроциклических систем $[\text{cis-Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Pz})]_n$, $n = 6, 8, 9, 12, 14$ [240]. Эти макроциклы образуют многокомпонентные супрамолекулярные ассоциаты, включающие анионы. Связывание анионов происходит исключительно за счет многочисленных водородных связей с участием OH групп соседних макроциклов. Комплексы меди(I) способны активно участвовать в окислительно-восстановительных процессах, причем, по-видимому, взаимодействие с галоидами промотирует окисление меди(I) до меди(II). Так, взаимодействие трехъядерного пиразолатного комплекса меди(I) с галогенид или нитрит анионами в присутствии следов воды и кислорода воспроизводимо приводит к шестиядерным металлациклам $[\text{trans-Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-3,5-(CF}_3)_2\text{-Pz})]_6(\mu_6\text{-X})^-$, где $X = \text{Cl, Br, I, NO}_2$ [241, 242] (Рисунок 86). Авторы методики настаивали на использовании «мокрого» и «насыщенного кислородом» ацетонитрила в качестве растворителя при синтезе таких комплексов. Замечательная особенность этих шестичленных макроциклов заключается в формировании цилиндрической полости, в центре которой могут располагаться различные анионные гости. Макроциклический каркас содержит шесть атомов Cu(II), соединенных шестью мостиковыми гидроксильными группами и шестью пиразолатными лигандами. Трансоидное расположение лигандов в плоскоквадратном окружении каждого атома меди приводит к

образованию структуры в форме полого бочонка, аналогично структурам кавитандов. Эластичность макроциклического каркаса оказывается достаточной для связывания не только различных сферических галогенид анионов, но и более крупного трехатомного нитрит аниона (Таблица 47). Достаточно полное описание координационной химии таких соединений и темплатных свойств анионов в процессах самосборки пиразолов и медных центров в макроциклы различной звенности дано в недавнем обзоре [243].

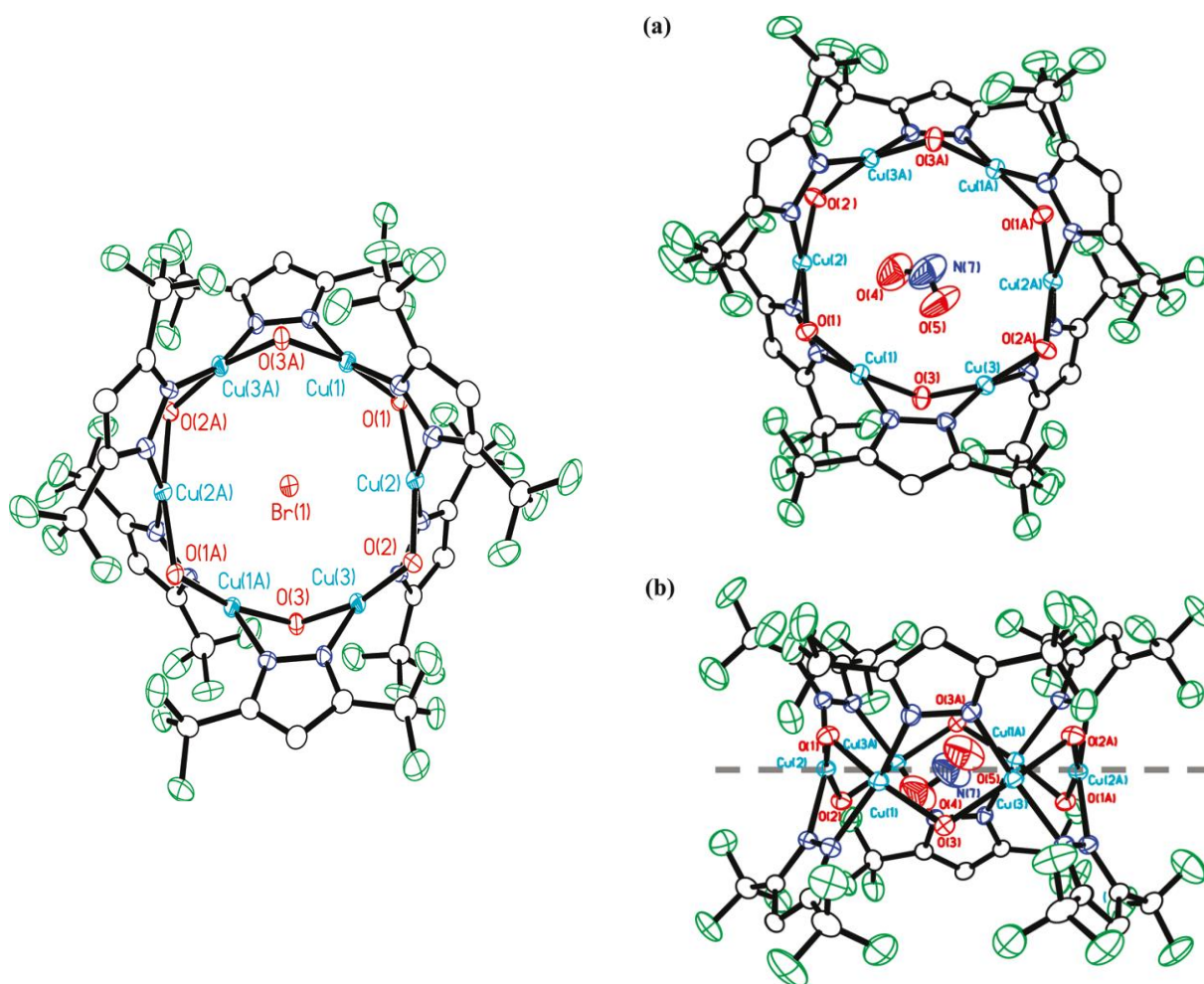


Рисунок 86. Строение шестичленных циклических пиразолатов двухвалентной меди $[\{trans-Cu^{II}(\mu-OH)(\mu-3,5-(CF_3)_2-Pz)\}_6(\mu_6-X)]^-$ с бромид (слева) и нитрит (справа, две проекции) анионом, инкапсулированным в полость макроцикла [240, 241].

Таблица 47. Геометрические параметры шестичленных циклических пиразолов двухвалентной меди [$\{trans\text{-Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-}3,5\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{-Pz})\}_6(\mu_6\text{-X})\}^-$ [240, 241]

X	Cl	Br	I	NO ₂
Cu...Cu	3.075	3.076	3.098	3.122
Cu-X	3.071	3.073	3.095	---- ^{a)}
Диаметр полости	6.141	6.147	6.191	6.247

^{a)} анион NO₂ разупорядочен вокруг центра инверсии, поэтому позиции атомов кислорода определены с низкой точностью.

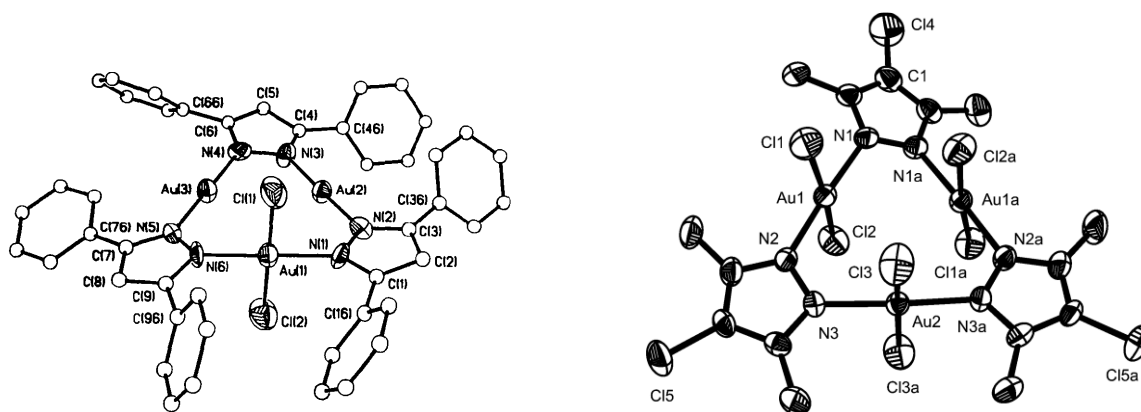


Рисунок 87. Примеры смешанно-валентных Au(III)/Au(I) комплексов [$\{3,5\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{Pz}\}\text{Au}\}_3\text{Cl}_2$ [244] (слева) и [$\{4\text{-Cl-}3,5\text{-Me}_2\text{-Pz}\}\text{Au}\}_3\text{Cl}_6$ [246].

В отличие от меди, для золота более характерно трехвалентное состояние. Золото Au(III) может образовывать комплексы с пиразолом, приводя к смешанно-валентным Au(III)/Au(I) циклическим пиразолатам с дополнительной координацией лигандов по атому металла (Рисунок 87). Причем в литературе описаны комплексы всех возможных соотношений атомов золота Au(III)/Au(I)₂, Au(III)₂/Au(I) и Au(III)₃ [244, 245, 246].

Во всех комплексах атомы металлов, находящиеся в степенях окисления отличных от +1, имеют либо плоско квадратное, либо тригонально бипирамидальное координационное окружение. Это существенно уменьшает стерическую доступность атома металла, по сравнению с линейной координацией атомов M(I). Кроме того, самосборка макроциклов во многих случаях происходит благодаря темплатному эффекту аниона и эти соединения не существуют без координированного внутри полости аниона. Таким образом, исследования таких

систем обычно заканчиваются на этапе их получения, поскольку их использование в дальнейшем в качестве молекул хозяев в традиционном понимании химии комплексов гость-хозяин фактически невозможно. В этом смысле макроциклические пиразолаты одновалентных металлов имеют бесспорное преимущество, поскольку представляют собой нейтральные циклические системы с координационно ненасыщенными линейными фрагментами N–M–N, предорганизованные для дальнейшей координации с гостевыми молекулами.

В 1984 году группе итальянских ученых впервые удалось охарактеризовать пиразолатный комплекс Au(I) состава $[\{3,5-(CF_3)_2Pz\}Au]_3$ [247]. Комплекс представляет собой трехъядерный металацикл, в котором атомы азота пиразолатных лигандов связаны с атомами золота, при этом угол связи N–Au–N близок к 180° (Рисунок 88). Центральный девятиатомный Au_3N_6 фрагмент макроцикла имеет практически плоское строение.

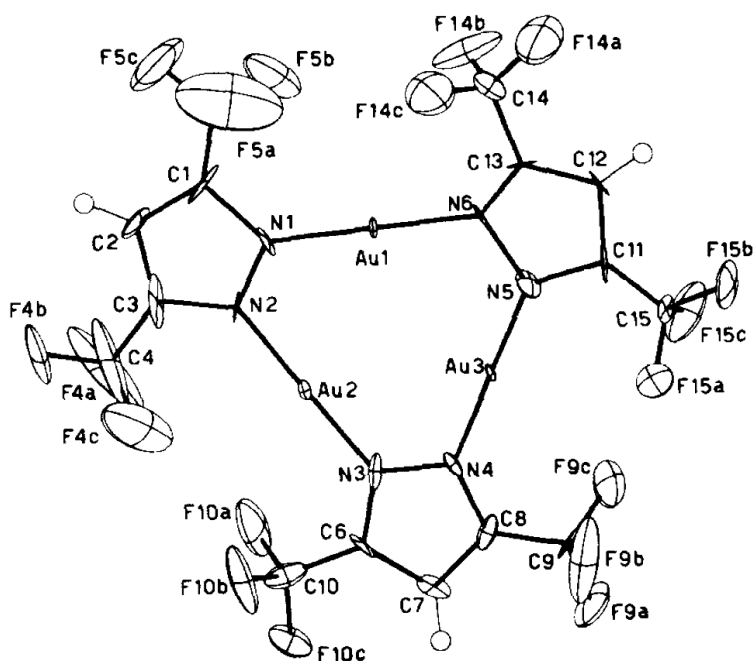


Рисунок 88. Структура $[\{3,5-(CF_3)_2-Pz\}Au]_3$ из работы [247].

Чуть позже в литературе появились данные о серии кристаллических структур всех d^{10} металлов 11-й группы с дифенил замещенными пиразолатными лигандами, $[\{3,5-Ph_2-Pz\}M]_3$ ($M = Cu(I), Ag(I), Au(I)$) [248, 249] (медь-содержащий пиразолат представлен, как пример, на Рисунке 89). Влияние стерического эффекта фенильных заместителей приводит к значительному искажению планарности

центрального девятичленного цикла, в отличие от плоского строения описанного ранее макроцикла с трифторметильными заместителями.

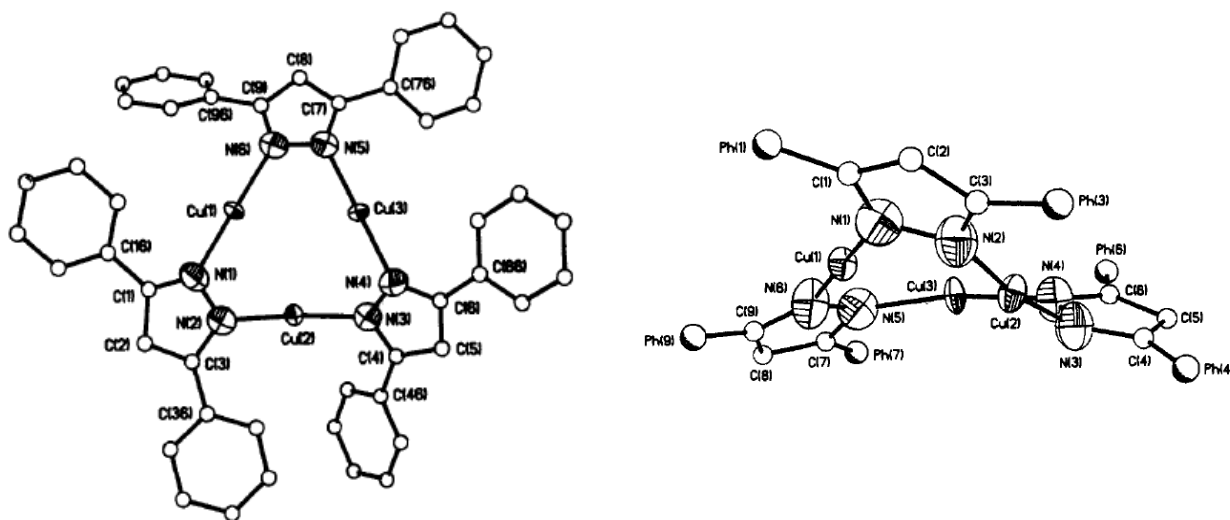


Рисунок 89. Две проекции для комплекса $[\{3,5\text{-Ph}_2\text{-Pz}\}\text{Cu}]_3$ [248], иллюстрирующие неплоское строение стерически нагруженного трехчленного макроцикла.

Оказалось, что использование пиразолов с объемными, стерически затрудненными заместителями приводит к формированию четырехъядерных пиразолатных макроциклов металлов 11-й группы [250, 251, 252, 253, 254]. Как и в трехъядерных пиразолатных комплексах, сохраняется линейная координация атома металла с углом N–M–N близким к 180° . Однако, в отличие от трехъядерных комплексов, центральный двенадцатичленный M_4N_8 цикл неплоский и образует седловидную структуру (Рисунок 90). Для четырехъядерных структур были отмечены различные формы расположения четырех центральных ионов металлов (квадрат, ромб, параллелограмм) в зависимости от атома металла и типа заместителей в пиразольном кольце. Во всех случаях четыре атома металла лежат примерно в одной плоскости, а пиразолатные лиганды образуют с этой плоскостью двугранные углы $50\text{--}60^\circ$. При этом все межатомные расстояния и углы в данном типе комплексов мало отличаются от таковых в трехъядерных пиразолатах.

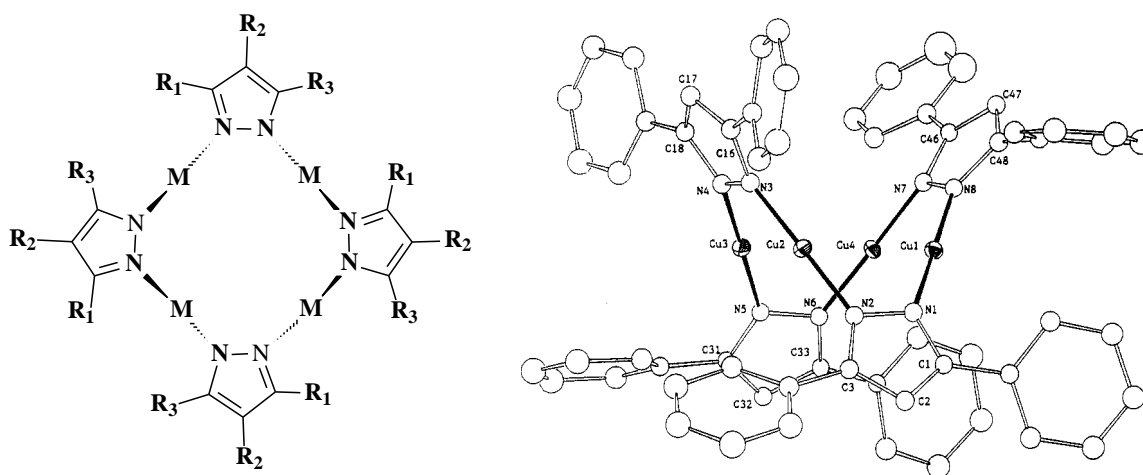


Рисунок 90. Структурная формула четырехъядерных пиразолатных комплексов $[\{(R_1-R_2-R_3)Pz\}M]_4$, $M = Cu(I), Ag(I), \text{ и } Au(I)$ (слева) и строение комплекса $[\{(3,5-Ph)_2Pz\}Cu]_4$ (справа), иллюстрирующий седловидную структуру макроцикла.

В результате подробного изучения всех структурных характеристик трехъядерных и четырехъядерных комплексов авторами перечисленных работ выделены основные факторы, отвечающие образованию того или иного типа комплекса – различия в ковалентных радиусах металлов и влияние заместителей в пиразольном кольце (стерический фактор). Эмпирически сформулировано следующее правило: стерически затрудненные заместители благоприятствуют образованию четырехъядерных комплексов. Однако, эти экспериментальные наблюдения не имеют четкой предсказательной силы и носят скорее вероятностный характер. Особенно явно это демонстрируют результаты нескольких работ, описывающих комплексы меди с 3,5-дифенил замещенным пиразолатным лигандом. Так в зависимости от метода синтеза в двух разных лабораториях получены трехъядерный [248] и четырехъядерный [250] комплексы, $[\{3,5-Ph_2-Pz\}Cu]_3$ и $[\{(3,5-Ph)_2Pz\}Cu]_4$ соответственно. Еще более непредсказуемые результаты получены при координации этого же лиганда с разными металлами. Лиганд образует трехъядерный и четырехъядерный комплексы с медью, трехъядерный комплекс с серебром, трехъядерный и шестиядерный комплексы с золотом. Строение шестиядерного пиразолатного комплекса золота $[\{(3,5-Ph)_2Pz\}Au]_6$ представлено на Рисунке 91а. В этом макроцикле центральный 18-

атомный Au_6N_{12} цикл имеет сложную форму пропеллера при сохранении линейной координации каждого атома металла.

Помимо полиядерных макроциклических соединений разнообразного строения пиразолаты металлов 11-й группы образуют ациклические комплексы, которые в кристаллическом состоянии имеют строение 1-D зигзагообразных цепей (Рисунок 91б) [255, 256].

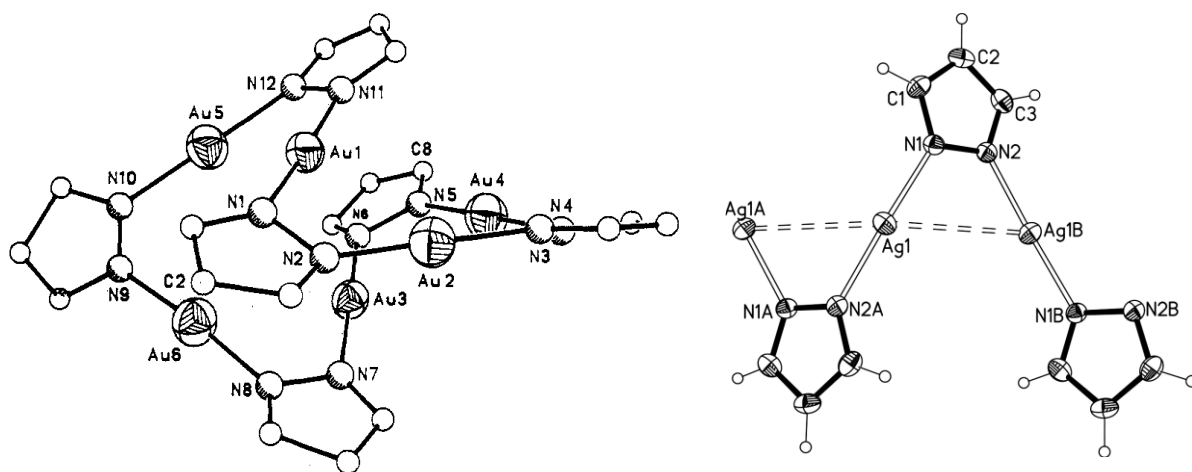
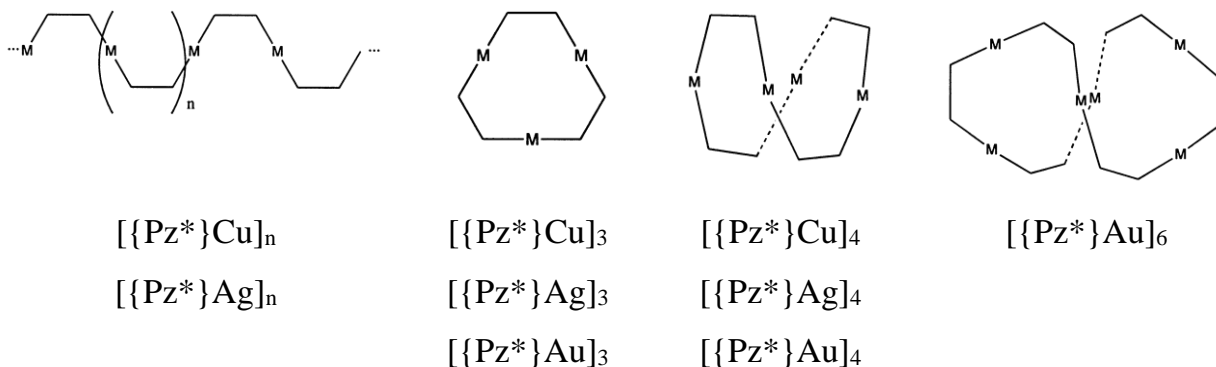


Рисунок 91. а) Строение шестиядерного пиразолатного комплекса золота $[\{(3,5\text{-Ph})_2\text{Pz}\}Au]_6$ (фенильные заместители не показаны) [248]; б) фрагмент полимерной цепи в кристалле $[\{\text{Pz}\}Ag]_n$ [255].

Таким образом, из огромного числа структурно охарактеризованных пиразолатных комплексов металлов 11-й группы можно выделить всего несколько структурных типов (Схема 8), существующих для металлов в одновалентном состоянии: 1-D полимерные цепи, трехзвенные макроциклы с плоским центральным M_3N_6 циклом, четырехзвенные макроциклы с седловидной формой центрального M_4N_8 цикла, шестичленные макроциклы в форме пропеллера центрального M_6N_{12} цикла.

Схема 8. Структурные типы пиразолатных комплексов одновалентных металлов 11-й группы



Следует отметить, что только для трехъядерных и четырехъядерных макроциклов охарактеризованы комплексы всех металлов 11-й группы. Причем подавляющее число комплексов имеют строение плоского трехъядерного макроцикла, а четырехъядерные макроциклы встречаются существенно реже (данные КБСД). Шестиядерный макроцикл и 1-D полимерные структуры описаны на единичных примерах. Также важно, что отмечают многие авторы, пиразолатные комплексы со структурой трехъядерного макроцикла являются наиболее устойчивыми. Наконец, строение этих макроциклов максимально близко напоминает строение трехртутного макроцикла **L1**, для которого описано наибольшее разнообразие комплексов с нуклеофилами (см. Главу 1). Принимая во внимание эти доводы, для изучения координирующих свойств пиразолатных комплексов металлов 11-й группы мы выбрали плоские трехъядерные макроциклы.

Важнейшим свойством тримерных циклических комплексов состава $[\{Pz^*\}M]_3$ (где Pz^* – замещенный пиразол) является ярко выраженная склонность к супрамолекулярной ассоциации макроциклов в димеры или стопочные упаковки, как считается за счет межмолекулярных металлофильных взаимодействий $M...M$. Надо сказать, что обсуждению всех контактов $M...M$, реализующихся как внутри, так и между молекулами макроциклов, посвящена большая часть всех структурных описаний кристаллического строения данного класса соединений. Дело в том, что макроциклические пиразолаты металлов 11-й группы обладают необычными фотофизическими свойствами и представляют интерес для получения молекулярных светоиспускающих материалов (OLEDs). Проявление

фотофизических свойств по литературным данным обусловлено влиянием тяжелого атома (т.н. внешний и внутренний эффект тяжелого атома “external and internal heavy-atom effect”) и способностью металлов 11-й группы образовывать слабые металлофильные связи (взаимодействия закрытых оболочек d^{10} - d^{10}). Макроциклические молекулы обычно демонстрируют яркую люминесценцию в видимом диапазоне длин волн при воздействии УФ-излучения в твердом состоянии. Люминесценция может меняться в зависимости от температуры, длины волны возбуждения, воздействия паров растворителя или давления [257, 258, 259, 260, 261, 262, 263]. Имеется большое число публикаций по изучению фотофизических и фотохимических свойств пиразолатов металлов 11-й группы (см., например, обзор [264] и многочисленные ссылки в нем). Однако имеется не так много работ, в которых проведен тщательный анализ строения тримерных макроциклических пиразолатов в поисках корреляций структура-свойство в рядах родственных макроциклов. Кратко остановимся на основных результатах подобных исследований.

К настоящему времени имеется всего четыре пиразольных лиганда, $(3,5-(iPr)_2-Pz)$, $(3,5-(Ph)_2-Pz)$, $(3-(CF_3),5-Me-Pz)$ и $(3,5-(CF_3)_2-Pz)$, для которых описано кристаллическое строение трехчленных макроциклов для всех металлов 11-й группы Cu(I), Ag(I), Au(I). Для удобства основные геометрические параметры для этих комплексов собраны в общую Таблицу 48. Отметим, что в большинстве случаев структуры соединений описаны в разрозненных публикациях, структуры некоторых комплексов определялись разными авторами при различных условиях (разные способы получения монокристаллов могли приводить к разным полиморфам, проведение рентгенодифракционного эксперимента при разных температурах также могло приводить к заметным различиям в кристаллическом строении). Единое структурное исследование для всех атомов металлов подгруппы меди представлено только в двух публикациях [265] и [260] для лигандов $3,5-(iPr)_2-Pz$ и $3,5-(CF_3)_2-Pz$, соответственно. И только в одном случае все три комплекса $\{[3,5-(CF_3)_2-Pz]M\}_3$ ($M = Cu, Ag, Au$) имеют схожие параметры элементарных ячеек и их строение определено при одинаковой температуре [260].

Таблица 48. Некоторые геометрические характеристики макроциклов [$\{Pz^*\}M\}_3$ (приведены интервалы значений и среднее, для $M...M_{inter}$ наиболее короткие расстояния)^{a)}.

M	Pz*	M-N, Å	N-M-N, град.	M...M _{intra} , Å	M...M _{inter} , Å	T, К	Пр.гр.	Ссылка
Cu	3,5-(ⁱ Pr) ₂ -Pz	1.843(3)- 1.863(3) <1.855>	169.1(1)- 176.9(1) <172.6>	3.1907(6)- 3.2370(6) <3.209>	3.0250(7)	208	<i>P</i> _{21/a}	[252, 265]
Cu	3,5-(ⁱ Pr) ₂ -Pz	1.845(1)- 1.863(1) <1.856>	169.84(4)- 176.89(5) <172.7>	3.195- 3.235 <3.214>	2.989	100	<i>P</i> _{21/c}	[259]
Ag	3,5-(ⁱ Pr) ₂ -Pz	2.045(8)- 2.095(7) <2.075>	174.8(3)- 167.2(3) <171.4>	3.364(1)- 3.482(1) <3.432>	3.048(1)	214	<i>P</i> -1	[265]
Ag	3,5-(ⁱ Pr) ₂ -Pz	2.048(3)- 2.088(3) <2.066>	170.2(1)- 177.7(1) <173.8>	3.3245(5)- 3.4892(4) <3.416>	2.9870(4)	100	<i>P</i> _{21/c}	[266]
Au	3,5-(ⁱ Pr) ₂ -Pz	1.980(15)- 2.046(15) <2.015>	174.3(6)- 176.3(7) <175.2>	3.3367(8)- 3.3664(8) <3.349>	3.3360(9)	----	<i>P</i> -1	[265]
Cu	3,5-(Ph) ₂ -Pz	2.041(7)- 2.105(7) <2.081>	169.2(3)- 178.6(3) <172.4>	3.280(1)- 3.406(1) <3.339>	5.400	295	<i>P</i> -1	[249]
Ag	3,5-(Ph) ₂ -Pz	2.073(3)- 2.106(4) <2.088>	171.2(2)- 172.3(2) <171.7>	3.357- 3.525 <3.458>	2.9712(14)	110	<i>C</i> _{2/c}	[267]
Au	3,5-(Ph) ₂ -Pz	1.978(9)	179.5	3.368(1)	7.567	295	<i>R</i> -3c	[248]
Cu	3-(CF ₃),5-Me-Pz	1.852(3)- 1.863(3) <1.857>	178.1(1)- 179.0(1) <178.6>	3.201- 3.245 <3.217>	3.704- 3.915	100	<i>C</i> _c	[259]
Ag	3-(CF ₃),5-Me-Pz	2.076(3)- 2.084(3) <2.078>	177.8(1)- 178.6(1) <178.1>	3.392- 3.493 <3.449>	3.3553(4)	100	<i>P</i> -1	[268]

Au	3-(CF ₃),5-Me-Pz	1.97(1)- 2.02(1) <2.00>	178.3(5)- 178.8(5) <178.5>	3.3268(8)- 3.3625(8) <3.346>	3.880(1)- 4.039(1)	100	Cc	[269]
Cu	3,5-(CF ₃) ₂ -Pz	1.853(4)- 1.869(4) <1.862>	178.7(2)- 179.2(2) <179.0>	3.221- 3.242 <3.232>	3.879- 3.893	298	P-1	[270]
Cu	3,5-(CF ₃) ₂ -Pz	1.855(2)- 1.863(2) <1.859>	178.4(1)- 178.6(1) <178.5>	3.218- 3.247 <3.232>	3.813(1), 3.987(1)	100	P-1	[259, 260]
Ag	3,5-(CF ₃) ₂ -Pz	2.066(6)- 2.097(6) <2.084>	172.5(2)- 178.6(3) <175.8>	3.440- 3.541 <3.479>	3.307(1), 3.830(1)	298	C2/c	[270]
Ag	3,5-(CF ₃) ₂ -Pz	2.081(3)- 2.096(3) <2.091>	172.0(1)- 177.7(1) <174.8>	3.439- 3.547 <3.497>	3.204(1), 3.968(1)	100	P-1	[260]
Au	3,5-(CF ₃) ₂ -Pz	1.89(3)- 1.96(3) <1.93>	178(1)- 180(1) <179>	3.344(2)- 3.355(2) <3.348>	3.998(2)	298	P-1	[271]
Au	3,5-(CF ₃) ₂ -Pz	1.990(4)- 2.003(4) <1.996>	179.5(2)- 179.9(2) <179.6>	3.341- 3.360 <3.351>	3.885(1), 3.956(1)	100	P-1	[260]

^{a)} В Таблице не приводятся данные для структур, содержащих какие-либо дополнительные молекулы (либо сольватные молекулы растворителя не связанные с макроциклом, либо гостевые молекулы, образующие слабые молекулярные комплексы с макроциклами).

Из структурных данных в Таблице 48 можно сделать следующие общие наблюдения. Имеется прямая зависимость внутрициклических длин связей M-N и M...M_{intra} от ковалентных радиусов металлов. Так средние расстояния M-N 1.859(Cu), 2.091(Ag), 1.996(Au) Å, с учетом значения для ковалентного радиуса азота (0.71 Å) получаем значения для ковалентных радиусов двухкоординированных одновалентных металлов 1.15(Cu), 1.38(Ag), 1.29(Au) Å, что согласуется с известной последовательностью радиусов Cu (1.13 Å) < Au (1.25 Å) < Ag (1.33 Å), предложенной в работах [272, 273]. Расстояния M...M в трехъядерных комплексах 3.232(Cu), 3.497(Ag), 3.351(Au) Å немногим больше

удвоенных ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующего металла (Cu - 2.80 Å, Ag - 3.44 Å, Au - 3.32 Å) [101], что указывает на возможность возникновения слабых внутримолекулярных взаимодействий. Эта тенденция соблюдается для всех трехъядерных комплексов. Искажение плоского строения цикла также зависит от ионного радиуса металла, несколько увеличиваясь по мере его увеличения [265]. Линейная координация атома металла во всех комплексах сохраняется с незначительными отклонениями величины валентного угла N-M-N от идеального значения 180°.

Влияние атома металла на супрамолекулярную ассоциацию трехъядерных пиразолатов в кристаллическом состоянии и проявляемые ими люминесцентные свойства подробно описаны на ряде примеров [231, 249, 260, 270]. Показателен ряд комплексов $[\{3,5-(CF_3)_2-Pz\}M]_3$ (M = Cu, Ag, Au) [260]. Во всех случаях макроциклы образуют стопочные структуры, в которых соседние молекулы связаны центром симметрии (Рисунок 92). Однако строение стопок заметно отличается для разных металлов. Так серебросодержащие макроциклы образуют ярко выраженные димеры за счет двух металлофильных взаимодействий Ag...Ag 3.204(1) Å. В свою очередь эти димеры формируют ступенчатую стопку с заметно более длинными контактами Ag...Ag между димерами 3.968(1) Å. Медь- и золотосодержащие макроциклы образуют лестничные стопки, в которых металлофильные контакты между макроциклами также заметно удлинены (Cu...Cu 3.813(1) и 3.987(1) Å, Au...Au 3.885(1) и 3.956(1) Å). Число металлофильных взаимодействий между макроциклами в каждой стопке разное и увеличивается в ряду Cu < Ag < Au в соответствии с увеличением вклада релятивистского эффекта, который играет важную роль в стабилизации металлофильных взаимодействий [274].

Следует отметить, что межплоскостные расстояния между плоскими центральными M₃N₆ циклическими фрагментами в стопочных структурах определяются длиной металлофильных контактов. Соответствующие значения межплоскостных расстояний в трех структурах $[\{3,5-(CF_3)_2Pz\}M]_3$, где M = Cu, Ag, Au, приведены на Рисунке 92. Так, образование димера с короткими расстояниями Ag...Ag сопровождается сближением макроциклов на расстояние 3.21 Å. Более длинные расстояния M...M в остальных случаях соответствуют более длинным

межплоскостным расстояниям 3.64-3.85 Å. При этом укороченные контакты, отвечающие М...л или л...л взаимодействиям, в случае трехчленных пиразолатных макроциклов не реализуются. Также отметим относительно большой боковой сдвиг макроциклов в стопках (Cu 2.85 и 3.13 Å, Ag 2.71 и 4.73 Å, Au 2.85 и 2.92 Å), что приводит к лестничному типу стопок и, по-видимому, определяется стерическими требованиями CF₃ групп.

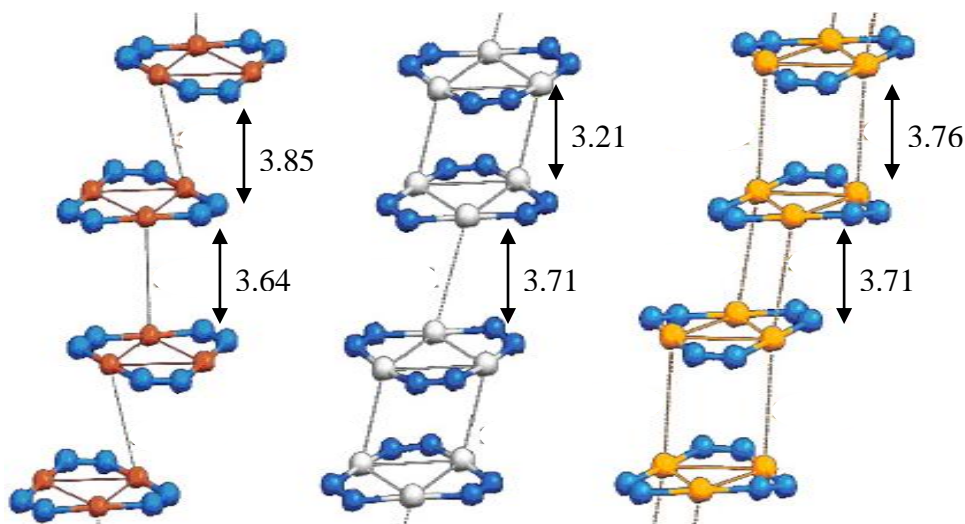


Рисунок 92. Стопочная упаковка трехчленных макроциклов в кристаллических структурах комплексов $[\{3,5-(CF_3)_2Pz\}M]_3$, где $M = Cu, Ag, Au$ (слева направо) [260]. Показаны только центральные M_3N_6 циклы, сбоку даны величины межплоскостных расстояний (Å).

Заместители в пиразольных лигандах слабо влияют на геометрические характеристики трехчленных макроциклов (Таблица 48). Наибольшие изменения отмечаются для комплексов $[\{3,5-(Ph)_2Pz\}M]_3$, в которых стерические напряжения приводят к удлинению связей M-N и внутрициклических расстояний $M...M_{intra}$, а центральный M_3N_6 фрагмент становится неплоским. Такие искажения приводят к уменьшению устойчивости трехчленного макроцикла и получению четырехчленных и даже шестичленных макроциклов [248, 250]. Однако, наиболее существенное влияние заместители в пиразольных лигандах оказывают на супрамолекулярную ассоциацию макроциклов в кристаллах [259, 265, 266, 268]. Так, варьирование донорно-акцепторных и стерических свойств заместителей позволяет достаточно широко изменять типы и количество межмолекулярных

М...М контактов (Рисунок 93). Например, в кристаллах комплексов с фторированными заместителями в пиразольных лигандах чаще образуются зигзагообразные цепи трехчленных макроциклов с длинными контактами М...М, тогда как для нефторированных аналогов характерно образование в кристалле димеров за счет металлофильных взаимодействий [231, 259]. Самые короткие межмолекулярные расстояния М...М среди таких макроциклов составляют 2.905 Å в {[2-(3-Pz)Py]Cu}₃ [275], 2.971 Å в [3,5-(Ph)₂Pz]Ag₃ [267], 3.160 Å в {[Pz]Au}₃ [257].

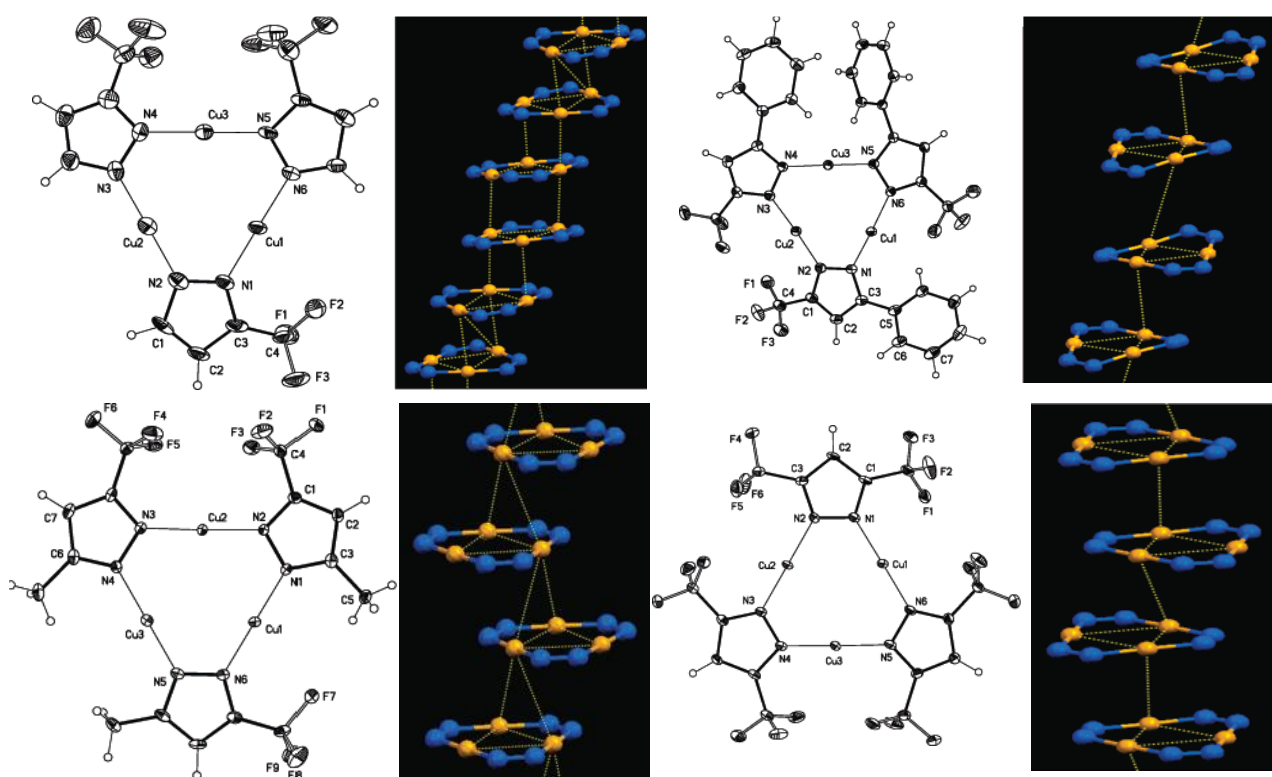


Рисунок 93. Структура медьсодержащих макроциклов {[3-(CF₃)Pz]Cu}₃, {[3-(CF₃),5-(Ph)Pz]Cu}₃, {[3-(CF₃),5-(Me)Pz]Cu}₃, {[3,5-(CF₃)₂Pz]Cu}₃ и упаковки центральных М₃Н₆ фрагментов по данным работы [259].

Возможны и другие способы супрамолекулярной упаковки металлопиразолатов, например, за счет взаимодействия атомов металла макроцикла с заместителями в пиразольных лигандах соседних молекул. Примером упаковки макроциклических пиразолатов за счет М...R взаимодействия являются комплексы с галогенами в 4-м положении пиразольного лиганда, строение и свойства которых активно исследуются в последнее время [276, 277, 278, 279]. В кристаллических структурах

подобных пиразолатов металлофильные взаимодействия встречаются гораздо реже, чем в их Н-замещенных аналогах. Расположение макроциклов способствует реализации многоцентровых взаимодействий с участием атомов металла одной молекулы и атомом галогена пиразольного лиганда соседней молекулы (Рисунок 94). При этом образуются 1-D или 2-D супрамолекулярные ассоциаты, в которых можно выделить пирамидальные $M_3...NaI$ или бипирамидальные $NaI...M_3...NaI$ фрагменты. Длины контактов $M...NaI$ в этих комплексах (Таблица 49) обычно в пределах суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих элементов или несколько больше и, по мнению большинства авторов, относятся к слабым электростатическим взаимодействиям. Во всех публикациях отмечается, что и металлофильные и многоцентровые $M...NaI$ взаимодействия имеют сопоставимые энергетические характеристики и в равной степени могут отвечать за формирование кристаллической упаковки. Их вклад в каждом конкретном случае определяется набором различных стерических и электронных факторов, включая свойства заместителей в пиразольных лигандах и электронное строение атомов металла в макроцикле. Целенаправленный поиск оптимального сочетания этих факторов для получения материалов с разнообразными физико-химическими свойствами и перспективными в практическом применении определяет содержание многих исследований макроциклических пиразолатов металлов подгруппы меди. Эти соединения представляют интерес как объекты с уникальными фотофизическими свойствами. Практически для всех известных комплексов в литературе представлены качественные, а иногда и количественные, характеристики. Так для $\{(3,5-(CF_3)_2Pz)M\}_3$ показано, что комплексы проявляют яркую фотолюминесценцию, чувствительную к изменению температуры, растворителя и концентрации вещества [258-263]. Для большинства макроциклов зафиксированы люминесцентные спектры в твердом состоянии и показано, что положение максимума эмиссии (находится в области 480-610 нм при возбуждении с длиной волны 280 нм) чувствительно к природе атома металла и заместителей в пиразольном кольце. Примечательно поведение некоторых комплексов, проявляющих сольватолюминесценцию, т.е. эмиссию при контакте с растворителем при облучении длинноволновым УФ светом. Положение полос эмиссии достаточно легко варьируется при смене растворителя. Явление подробно

изучено на примере комплекса $[\{3,5-(CF_3)_2Pz\}Cu]_3$ [258] (Рисунок 95). Такое необычное поведение, очевидно, обусловлено способностью макроциклов координировать гостевые молекулы, что приводит к изменению их супрамолекулярной ассоциации и фотофизических свойств. Таким образом, систематическое исследование комплексообразования макроциклических пиразолов металлов подгруппы меди с различными типами гостевых молекул представляет несомненный интерес, как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения.

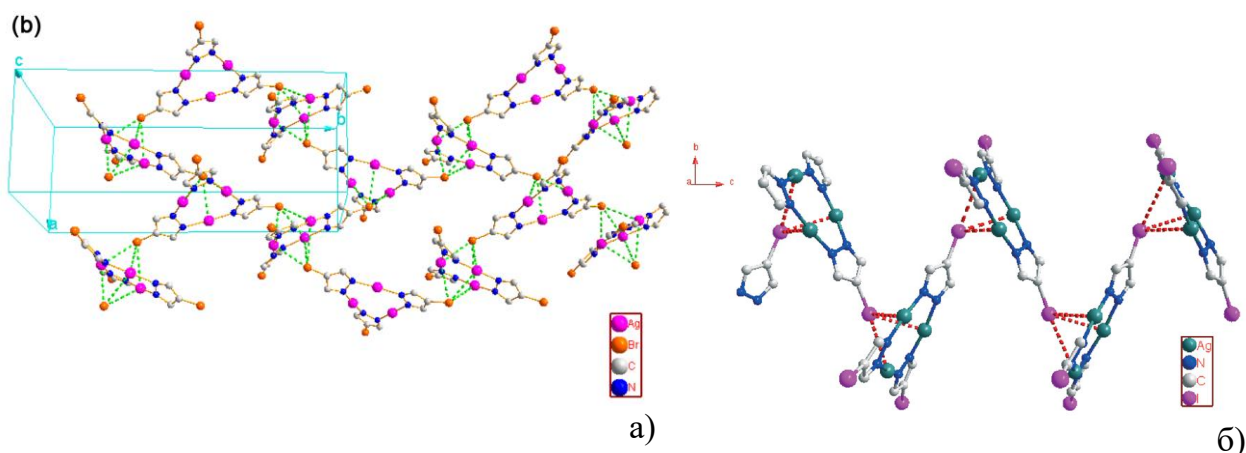


Рисунок 94. Примеры супрамолекулярной ассоциации металлопиразолов за счет $M_3 \dots NaI$ взаимодействий: а) 2-D сетка в кристаллической структуре $\{[4-Br-3,5-(Ph)_2Pz]Ag\}_3$, сформированная за счет $Ag_3 \dots Br$ взаимодействий [276]; б) 1-D цепь в кристаллической структуре $\{[4-I-3,5-(Ph)_2Pz]Ag\}_3$, сформированная за счет $Ag_3 \dots I$ взаимодействий [279].

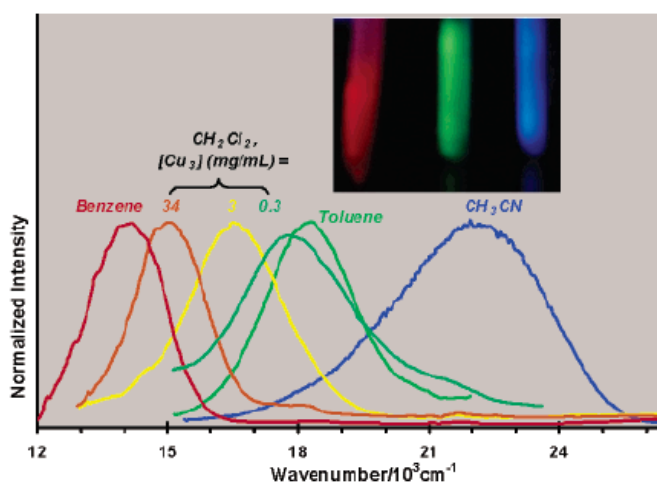


Рисунок 95. Спектры фотолуминесценции замороженных (77К) растворов $[\{3,5-(CF_3)_2Pz\}Cu]_3$ в зависимости от растворителя [258].

Таблица 49. Некоторые геометрические характеристики комплексов {[4-Hal-3,5-(R)₂Pz]M}₃ (приведены интервалы значений, для M...M_{inter} наиболее короткие расстояния)^{a)}.

Комплекс	M-N, Å	N-M-N, град.	M...M _{inter} , Å	M...Hal, Å	Ссылка
{[4-Cl-3,5-(CF ₃) ₂ Pz]Cu} ₃	1.862(4)-	177.2(2)-	5.076	3.604-	[277]
	1.873(5)	178.3(2)		4.637	
{[4-Br-3,5-(CF ₃) ₂ Pz]Cu} ₃	1.864(3)-	176.8(2)-	5.132	3.555-	[277]
	1.878(3)	178.0(2)		4.129	
{[4-Cl-3,5-(CF ₃) ₂ Pz]Ag} ₃	2.098(4)-	177.7(2)-	5.670	3.658-	[277]
	2.112(4)	178.5(1)		4.159	
{[4-Br-3,5-(CF ₃) ₂ Pz]Ag} ₃	2.102(3)-	176.8(1)-	5.754	3.568-	[277]
	2.115(3)	178.9(1)		3.916	
{[4-Cl-3,5-(Ph) ₂ Pz]Ag} ₃	2.088(8)-	176.3(3)-	—	3.345-	[278]
	2.101(8)	177.2(3)		3.448	
{[4-Br-3,5-(Ph) ₂ Pz]Ag} ₃	2.054(10)-	170.1(4)-	—	3.208-	[279]
	2.122(10)	178.4(4)		3.722	
{[4-I-3,5-(Ph) ₂ Pz]Ag} ₃	2.075-	173.6-174.8	5.037	3.389-	[279]
	2.093			3.818	
{[4-I-3,5-(Ph) ₂ Pz]Au} ₃	2.003-	175.4-178.0	5.043	3.498-	[279]
	2.044			4.035	
{[4-Br-3-(^t Bu)Pz]Ag} ₃	2.049(15)-	169.31(9)-	3.142(3)	3.567-	[276]
	2.132(14)	179.8(2)		3.968	
{[4-Cl-3,5-(ⁱ Pr) ₂ Pz]Ag} ₃	2.055(12)-	169.4(5)-	3.100(2)	7.087	[278]
	2.097(11)	172.0(5)			
{[4-Br-3,5-(ⁱ Pr) ₂ Pz]Ag} ₃	2.053(4)-	168.6(2)-	3.0438(5)	3.513-	[266]
	2.094(4)	172.9(2)		3.889	
{[4-I-3,5-(ⁱ Pr) ₂ Pz]Ag} ₃	2.064(8)-	173.4(3)-	—	3.368-	[278]
	2.117(7)	179.2(3)		4.512	

^{a)} В Таблице не приводятся данные для структур, содержащих какие-либо дополнительные молекулы (либо сольватные молекулы растворителя не связанные с макроциклом, либо гостевые молекулы, образующие слабые молекулярные комплексы с макроциклами).

Как уже отмечалось, важной особенностью циклических пиразолатов металлов 11-й группы является возможность мягко регулировать донорно-акцепторные свойства макроцикла за счет варьирования как природы заместителей, так и атомов металла. Кроме того, изменяя стерические свойства заместителей в пиразоле можно менять не только стерическую доступность атомов металла, но и размер полости за счет изменения числа атомов металла в цикле. Все это делает пиразолаты металлов 11-й группы весьма перспективными макроциклическими хозяевами для возможного комплексообразования с гостевыми молекулами с различными электронными и геометрическими характеристиками. Тем не менее, на сегодняшний день известны крайне немногочисленные примеры, когда присущие пиразолатным металлациклам свойства хозяина использовались для исследования координационных возможностей по отношению к различным гостевым молекулам. Пожалуй, кроме нескольких работ, где описываются кристаллические структуры комплексов с аренами, и нескольких случайно охарактеризованных кристаллосольватов с молекулами растворителя (CH_2Cl_2 , NCMe и др.), систематические исследования в этом направлении не проводились. Это тем более удивительно, что в отличие от описанных в предыдущих главах макроциклических соединений $\text{Hg}(\text{II})$, циклические пиразолаты одновалентных металлов подгруппы меди могут проявлять как свойства кислоты Льюиса, так и свойства основания Льюиса. Во многом это определяется возрастающей основностью металлов в ряду $\text{Ag} < \text{Cu} < \text{Au}$ [260, 280]. Способность макроциклических соединений одновалентного золота связывать различные электрофилы продемонстрирована на ряде примеров. Описано формирование супрамолекулярных упаковок с видимой люминесценцией за счет взаимодействия нуклеофильного трехчленного комплекса $\text{Au}(\text{I})$ с несколькими типами электрофилов, включая ионы тяжелых металлов Ag^+ [281] и Tl^+ [282], а также с нейтральными органическими акцепторами электронов, такими как перфторированные ароматические молекулы или тетрацианохинодиметан [283, 284, 285, 286]. Наиболее показателен пример необычных супрамолекулярных комплексов макроциклических соединений золота с ртутным макроциклом **L1** [287]. В этих комплексах ртутный макроцикл выполняет роль полидентатной кислоты Льюиса, а золотосодержащие макроциклы $[\text{Au}(\mu\text{-C}(2),\text{N}(3)\text{-bzim})]_3$ (bzim = 1-бензилимидазолят) или $[\text{AuC}(\text{R})=\text{N}(\text{Ar})]_3$ ($\text{R} =$

EtO; Ar = *p*-MeC₆H₄) выступают в качестве полидентатного основания Льюиса. Противоположные свойства ртуть и золото содержащих макроциклов наглядно продемонстрированы на картах распределения электростатического потенциала, полученного на основании DFT расчета изолированных молекул без оптимизации геометрии (функционал B3LYP). Расчеты показывают область положительного потенциала в центре ртутного макроцикла **L1** и область отрицательного потенциала в центре золото содержащего макроцикла (Рисунок 96а). По данным РСА ртутный макроцикл в данных комплексах находится между плоскостями двух золотосодержащих макроциклов, т.е. комплексы имеют сэндвичевое строение с сильно сокращенными расстояниями Au^I...Hg^{II} 3.2749(6) и 3.2422(4) Å. В кристалле оба комплекса образуют стопки за счет межмолекулярных ауофильных взаимодействий Au...Au 3.3298(5) и 3.5439(4) Å (Рисунок 96б).

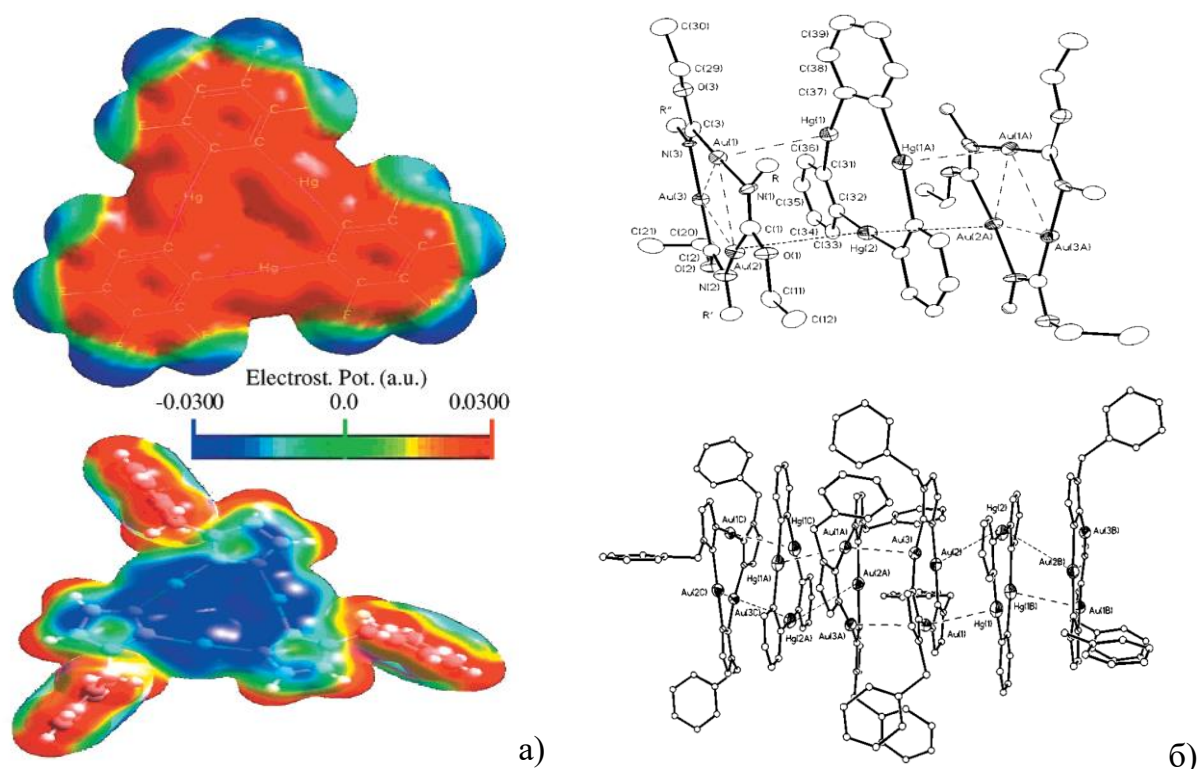


Рисунок 96. а) Распределение электростатического потенциала для ртутного макроцикла **L1** (вверху) и золотосодержащего макроцикла [AuC(R)=N(Ar)]₃ (внизу) по результатам DFT расчетов; б) строение сэндвичевого комплекса (вверху) и фрагмент стопки в кристалле (внизу), атомы H и F не показаны.

В отличие от золотосодержащих макроциклов, триметаллические пиразолаты меди(I) и серебра(I) в большей степени склонны к комплексообразованию с электрононасыщенными молекулами (нуклеофилами) [279]. Это свойство выступать в роли полидентатной кислоты Льюиса многократно усиливается при введении электроноакцепторных групп, как например трифторметильные или нитро группы, в качестве заместителей в пиразольных лигандах [288]. В частности, опубликовано несколько работ, где описываются кристаллические структуры и фотофизические свойства комплексов медных и серебряных макроциклов [$\{3,5-(CF_3)_2Pz\}M\}_3$ ($M = Cu(I) \{Cu_3\}$, $Ag(I) \{Ag_3\}$) с аренами [289, 290, 291]. Комплексы имеют сэндвичевое строение и образованы за счет слабых $M...л$ взаимодействий. Состав и супрамолекулярная ассоциация комплексов в кристаллах различаются и зависят не столько от природы гостевой ароматической молекулы, а от условий кристаллизации. При кристаллизации серебряного макроцикла $\{Ag_3\}$ из бензола или мезитилена получают сэндвичевые комплексы $[(C_6H_6)\{Ag_3\}(C_6H_6)]$ или $[(Mes)\{Ag_3\}(Mes)]$, содержащие две молекулы арена на один макроцикл (Рисунок 97а) [289]. При кристаллизации этого же серебряного макроцикла из смесей бензол/ CH_2Cl_2 или мезитилен/ CH_2Cl_2 выделены комплексы одинакового состава 1:1, $[(C_6H_6)\{Ag_3\}]$ и $[(Mes)\{Ag_3\}]$. Однако их строение в кристалле различно. Комплекс 1:1 с бензолом представляет собой изолированные димеры $[(C_6H_6)\{Ag_3\}_2(C_6H_6)]$, образованные за счет металлофильных взаимодействий $Ag...Ag$ 3.2894(4) Å между соседними макроциклами (Рисунок 97б). Комплекс 1:1 с мезитиленом в кристаллическом состоянии представляет собой многослойную стопку из чередующихся молекул макроцикла и арена, $[(Mes)\{Ag_3\}]_\infty$ (Рисунок 97в). Такое же стопочное строение имеют комплексы медного макроцикла $\{Cu_3\}$ с мезитиленом и нафталином [291] и комплекс макроцикла $\{Ag_3\}$ с нафталином [290]. Формирование таких же стопочных структур характерно для комплексов ртутного макроцикла **L1** с ароматическими молекулами (см. раздел 1.2.6.1.). Еще один структурный тип обнаружен для комплекса медного макроцикла $\{Cu_3\}$ с бензолом [291]. Комплекс имеет состав $[(C_6H_6)\{Cu_3\}]_2$, и авторами описывается как стопочная структура с чередующимися молекулами бензола и димера из двух макроциклов, связанных короткими $Cu...Cu$ контактами 3.031 и 3.091 Å (Рисунок 97г). Этот же структурный мотив можно описывать как стопка сэндвичевых

комплексов $[\{\text{Cu}_3\}(\text{C}_6\text{H}_6)\{\text{Cu}_3\}]_\infty$ по аналогии с распространенной стопочной упаковкой сэндвичевых комплексов макроцикла **L1**.

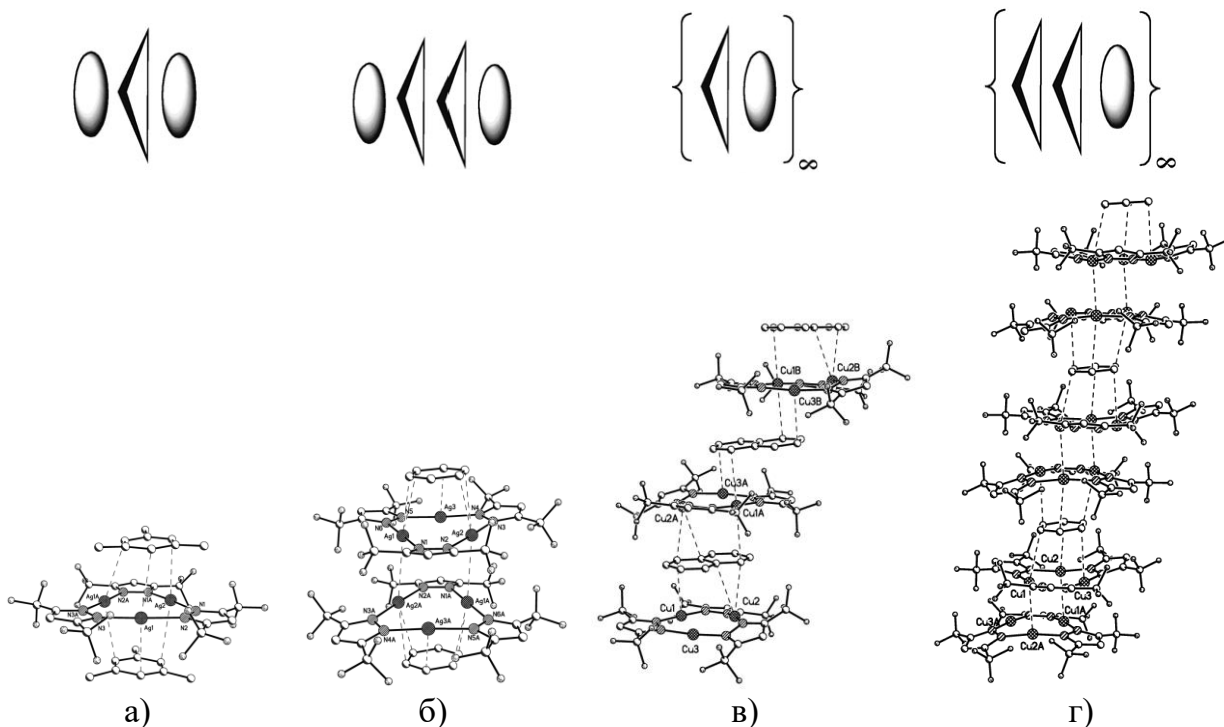


Рисунок 97. Кристаллические структуры комплексов медных и серебряных макроциклов $[\{3,5\text{-(CF}_3)_2\text{Pz}\}M]_3$ ($M = \text{Cu(I)} \{\text{Cu}_3\}$, $\text{Ag(I)} \{\text{Ag}_3\}$) с аренами [289, 290, 291].

Некоторые геометрические характеристики сэндвичевых фрагментов в кристаллических структурах комплексов медных и серебряных пиразолатных макроциклов $[\{3,5\text{-(CF}_3)_2\text{Pz}\}M]_3$ ($M = \text{Cu(I)} \{\text{Cu}_3\}$, $\text{Ag(I)} \{\text{Ag}_3\}$) с аренами приведены в Таблице 50. Сравнивая строение этих комплексов со строением аналогичных комплексов плоского трехугонного макроцикла **L1**, можно отметить большую склонность пиразолатных макроциклов образовывать сэндвичевые структуры с непараллельным расположением молекулы гостя и хозяина. Это вполне естественно объясняется стерическими затруднениями, возникающими при сближении трифторметильных заместителей в пиразольных лигандах. Однако, несмотря на имеющиеся стерические и электронные отличия в строении пиразолатных макроциклов $\{\text{Cu}_3\}$ и $\{\text{Ag}_3\}$, по сравнению с макроциклом **L1**, параметры основных взаимодействий с ароматическими молекулами для этих макроциклических хозяев фактически совпадают (межплоскостные расстояния, расстояния между центроидами молекул гостя и макроцикла, характерные длины

стэкинг контактов М...л, для сравнения см. Таблицу 21). Эти данные позволяют нам предположить для пиразолатных макроциклов существование столь же богатой координационной химии с разнообразными нуклеофилами, как и в случае трехрутного макроцикла **L1**.

Таблица 50. Геометрические характеристики* кристаллических упаковок медных и серебряных макроциклов [$\{3,5-(CF_3)_2Pz\}M\}_3$ (M = Cu(I) {**Cu**₃}, Ag(I) {**Ag**₃}) с аренами.

Комплекс (тип)**	M...M, Å	α , град.	d , Å	l , Å	M...C _{арене} , Å	Ссылка
[{ Cu ₃ }(C ₆ H ₆){ Cu ₃]} _∞ (Г)	3.031	2.3, 2.6	3.07, 3.11	3.09, 3.12	3.17-3.24	[291]
[(Mes){ Cu ₃]} _∞ (В)	----	0.0	3.32	3.32	3.34-3.49	[291]
[(Naph){ Cu ₃]} _∞ (В)	----	1.7	3.21	3.49	3.09-3.35	[291]
[(C ₆ H ₆){ Ag ₃ }(C ₆ H ₆)] (а)	----	6.7, 7.2	2.97, 3.10	3.18, 3.23	3.11-3.61	[289]
[(C ₆ H ₆){ Ag ₃]} ₂ (C ₆ H ₆) (б)	3.289	5.3	3.12	3.26	3.19-3.61	[289]
[(Mes){ Ag ₃ }(Mes)] (а)	----	2.3, 2.7	3.22, 3.18	3.22, 3.24	3.20-3.59	[289]
[(Mes){ Ag ₃]} _∞ (В)	----	0.0	3.25	3.25	3.25-3.56	[289]
[(Naph){ Ag ₃]} _∞ (В)	----	12.4, 12.5	3.17, 3.23	3.76, 3.78	3.01-3.61	[290]
[{ Ag ₃ }(Tol){ Ag ₃]} _∞ (Г)	3.091	2.8-10.1	3.09-3.17	3.10-3.22	3.16-3.61	[268]
[{ Au ₃ }(Tol){ Au ₃]} _∞ (Г)	3.298	8.9, 17.3	3.34, 3.46	3.39, 3.83	3.29-3.54	[260]

* α – двугранный угол между плоскостями макроцикла и ароматической молекулы; d – расстояние от плоскости макроцикла до центроида ароматической молекулы; l – расстояние между центроидами макроцикла и ароматической молекулы (плоскость макроцикла и его центроид построены через девять атомов M₃N₆ центрального цикла).

** в скобках указан тип комплекса в соответствии с обозначением на Рисунке 97 (Mes – мезитилен, Tol – толуол, Naph - нафталин).

Здесь следует сказать несколько слов о выборе значений ван-дер-ваальсовых радиусов для атомов металлов 11-й группы, поскольку в дальнейшем мы будем опираться на эти величины при рассмотрении укороченных контактов с их участием. Стандартные значения ван-дер-ваальсовых радиусов, которые используются чаще всего в литературе, предложены в классической работе А. Bondi [101] и составляют $r_{Cu} = 1.4 \text{ Å}$, $r_{Ag} = 1.72 \text{ Å}$, $r_{Au} = 1.66 \text{ Å}$. Заметно большие

величины предложены в работе [105]: $r_{\text{Cu}} = 2.0 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ag}} = 2.1 \text{ \AA}$, $r_{\text{Au}} = 2.1 \text{ \AA}$, а в некоторых более поздних исследованиях [292, 293, 294, 295] в качестве предельных значений рассматриваются еще большие величины (вплоть до 2.38, 2.53 и 2.32 \AA соответственно). Очевидно, значения радиусов этих металлов, превышающие 2 \AA , ограничивают верхний предел межатомных расстояний в кристалле, для которых можно говорить о существовании сколько-нибудь значимого взаимодействия. Поэтому стандартные значения ван-дер-ваальсовых радиусов, предложенные в работе [101], хотя и представляются несколько заниженными (особенно для атома меди), в большей мере отвечают цели нашей работы по выявлению вторичных координационных взаимодействий в комплексах металлосодержащих макроциклов с различными гостевыми молекулами. Тем не менее, при обсуждении кристаллических структур всегда нужно обращать внимание не только на длину межатомного контакта, но и на другие характеристики (направленность контакта, химический смысл, данные спектральных методов и др.).

В завершение нашего краткого обзора важно подчеркнуть, что исследования строения и свойств макроциклических пиразолатов металлов 11-й группы проводятся значительным количеством научных лабораторий по всему миру, что связано как с уникальностью структур таких соединений, так и с широкими перспективами их последующего прикладного внедрения. Мы сознательно сузили круг рассматриваемых соединений, уделив основное внимание потенциальной способности макроциклических пиразолатов образовывать молекулярные комплексы по типу «гость-хозяин». Особый интерес представляют супрамолекулярные упаковки тримерных макроциклов, обладающие уникальными фотофизическими свойствами. При этом остается практически нереализованной идея получения и последующего установления строения и свойств комплексов макроциклических металлопиразолатов с широким кругом органических и металлоорганических соединений. Перспективность этой идеи достаточно очевидна в связи с особенностями строения тримерного пиразолатного цикла, обладающего удобной для будущих взаимодействий планарной структурой и широкими возможностями управления кислотно-основными свойствами цикла за счет варьирования его лигандного окружения. Принимая во внимание существенное ослабление кислотных свойств в ряду одновалентных металлов Au <

Cu < Ag и их усиление при использовании акцепторных заместителей в пиразольных лигандах, для изучения комплексообразования с гостевыми молекулами мы выбрали медь и серебро содержащие макроциклы с трифторметильными заместителями в 3 и 5 положениях пиразольных колец: [$\{3,5-(CF_3)_2Pz\}M\}_3$ (M = Cu(I) {**Cu₃**}, Ag(I) {**Ag₃**}).

Далее представлены результаты структурного исследования серии комплексов макроциклов {**Cu₃**} и {**Ag₃**} с органическими и металлоорганическими соединениями, дан кристаллохимический анализ их супрамолекулярной ассоциации, оценена конкурентная способность различных электрононасыщенных групп к координации с макроциклами.

3.2. Структурная химия молекулярных комплексов тримерных макроциклических пиразолатов {Cu₃} и {Ag₃}. Конкуренция электрононасыщенных групп при координации с макроциклами

Исследования комплексообразования тримерных макроциклических пиразолатов были начаты в ИНЭОС РАН в середине 2000-х годов в лаборатории гидридов металлов под руководством проф. Е.С.Шубиной. В это время имелись крайне немногочисленные данные о способности макроциклических пиразолатов металлов 11-й группы координировать гостевые молекулы, в основном описывающие стопочные ассоциаты с ароматическими молекулами в кристаллах. Также было известно, что при взаимодействии с галогенид-анионами происходит окисление атомов металла, приводящее к образованию новых ковалентных связей и полной перестройке самого макроцикла. В связи с этим было предложено в реакциях комплексообразования с тримерными макроциклическими пиразолатами меди(I) и серебра(I) использовать такие слабо координирующие анионы, как полиэдрические борогидридные дианионы [B₁₀H₁₀]²⁻ и [B₁₂H₁₂]²⁻. Тем более, что ранее была продемонстрирована уникальная способность ртутьсодержащих макроциклов образовывать с этими и другими борводородами супрамолекулярные комплексы за счет многоцентровых В-Н...Hg взаимодействий [77, 82]. Кроме того, с использованием данных квантовохимических расчетов и ИК спектроскопии в растворе установлена необычайно высокая прочность супрамолекулярных комплексов, образующихся при взаимодействии макроцикла **L1** с борводородами [81, 82]. Поэтому можно было предположить, что и при взаимодействии с макроциклическими пиразолатами металлов 11-й группы полиэдрические борогидридные дианионы будут давать достаточно прочные аддукты. Действительно, образование таких комплексов зафиксировано в растворе [296] и по данным ИК спектроскопии определены константы комплексообразования. Атом металла в макроцикле оказывает незначительное влияние на константы комплексообразования, а при переходе от [B₁₂H₁₂]²⁻ к [B₁₀H₁₀]²⁻ константы увеличиваются на порядок, что согласуется с увеличением основности этих полиэдрических дианионов. Кроме того константы устойчивости комплексов полиэдрических дианионов с макроциклическими пиразолатами {Cu₃} и {Ag₃} на

порядок выше чем для комплексов с ртутьсодержащим макроциклом **L1**. К сожалению, кристаллическая структура этих супрамолекулярных аддуктов осталась неисследованной и окончательные выводы об их строении и способе координации борогидридов с макроциклическими пиразолатами отсутствовали.

3.2.1. Взаимодействие с триэтиламин-бораном

Принимая во внимание высокое сродство циклических тримерных 3,5-бис(трифторметил)пиразолатов меди(I) и серебра(I) к гидридам бора, исследование было продолжено на примере нейтрального гидрида, триэтиламин-борана (BH_3NEt_3) [297]. По данным ИК спектроскопии зафиксировано комплексообразование триэтиламин-борана с обоими макроциклами и строение комплекса с серебряным макроциклом установлено по результатам РСА (монокристаллы получены медленным упариванием раствора 1:1 в гексане).

Комплекс $(\text{BH}_3\text{NEt}_3)\{\text{Ag}_3\}$ (**84**) в кристалле имеет пирамидальное строение (в терминологии, принятой для описания комплексов плоского трехрутного макроцикла **L1**). В координации с атомами серебра участвует только BH_3 группа триэтиламин-борана (Рисунок 98, Таблица 51). Хорошее качество исследованного кристалла позволило локализовать атомы водорода BH_3 группы и более подробно описать координацию в комплексе **84**. Вектор связи $\text{B}(1)\text{-N}(1\text{B})$ заметно отклоняется от перпендикуляра к плоскости макроцикла (угол со средней плоскостью центрального девятичленного цикла составляет 40.6°). Атом бора расположен несимметрично по отношению к трем атомам серебра – одно расстояние короткое ($\text{B}(1)\text{-Ag}(2)$ 2.965(4) Å), а два других расстояния заметно длиннее ($\text{B}(1)\text{-Ag}(1)$ 3.502(4) Å $\text{B}(1)\text{-Ag}(3)$ 3.677(4) Å). Один из атомов водорода ($\text{H}(3\text{B})$) участвует в координации с двумя атомами серебра $\text{B}(1)\text{-H}(3\text{B})\dots\text{Ag}(3)$ 2.56(3) Å и $\text{B}(1)\text{-H}(3\text{B})\dots\text{Ag}(2)$ 2.70(3) Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов $1.20(\text{H}) + 1.72(\text{Ag}) = 2.92$ Å). Расстояние от этого атома водорода до третьего атома серебра $\text{B}(1)\text{-H}(3\text{B})\dots\text{Ag}(1)$ 2.96(3) Å незначительно превышает сумму ван-дер-ваальсовых радиусов. Второй атом водорода $\text{H}(2\text{B})$ взаимодействует только с одним атомом серебра и образует с ним самый короткий контакт $\text{B}(1)\text{-H}(2\text{B})\dots\text{Ag}(2)$ 2.32(3) Å. Третий атом водорода $\text{H}(1\text{B})$ заметно удалён от плоскости макроцикла (кратчайшее расстояние $\text{B}(1)\text{-H}(1\text{B})\dots\text{Ag}(1)$ 3.30(3) Å). Таким образом, из трех атомов водорода

ВН₃ группы в координации с атомами серебра макроцикла участвуют только два атома водорода. Плоскость, проведённая через атомы В(1)Н(1В)Н(2В) слегка наклонена к плоскости атомов серебра Ag(1)Ag(2)Ag(3), угол наклона составляет 24.1°, при этом угол наклона вектора связи В(1)-Н(3В) к плоскости атомов серебра (Ag(1)Ag(2)Ag(3)) равен 44.8°. Данное расположение ВН₃ группы приводит к образованию линейного фрагмента В-Н...Ag с участием атома Н(3В) (валентный угол В(1)-Н(3В)...Ag(3) равен 169(2)°). Остальные углы В-Н...Ag лежат в интервале значений 92(2)-116(2)°. Длина связи В-N 1.612(4) в комплексе **84** в пределах погрешности совпадает с расстоянием В-N 1.616 Å в структуре свободного триметиламин-борана [298].

Таблица 51. Основные длины связей (Å) и валентные углы (град.) в комплексе (ВН₃NEt₃){Ag₃} (**84**)

Ag(1)-N(1)	2.078(3)	Ag(2)-N(3)	2.128(3)	N(1)-Ag(1)-N(6)	178.02(8)
Ag(1)-N(6)	2.078(3)	Ag(3)-N(4)	2.104(2)	N(3)-Ag(2)-N(2)	173.61(8)
Ag(2)-N(2)	2.130(3)	Ag(3)-N(5)	2.101(2)	N(4)-Ag(3)-N(5)	172.64(8)
В(1)-N(1)	1.612(4)	Ag(1)-Н(1В)	3.30(3)	В(1)-Н(1В)-Ag(1)	92(2)
В(1)-Н(1В)	1.08(3)	Ag(2)-Н(2В)	2.32(3)	В(1)-Н(2В)-Ag(2)	116(2)
В(1)-Н(2В)	1.13(3)	Ag(2)-Н(3В)	2.70(3)	В(1)-Н(3В)-Ag(1)	109(2)
В(1)-Н(3В)	1.08(3)	Ag(3)-Н(3В)	2.56(3)	В(1)-Н(3В)-Ag(2)	92(2)
Ag(1)-В(1)	3.502(4)	Ag(1)-Н(3В)	2.96(3)	В(1)-Н(3В)-Ag(3)	169(2)
Ag(2)-В(1)	3.677(4)				
Ag(3)-В(1)	2.965(4)				

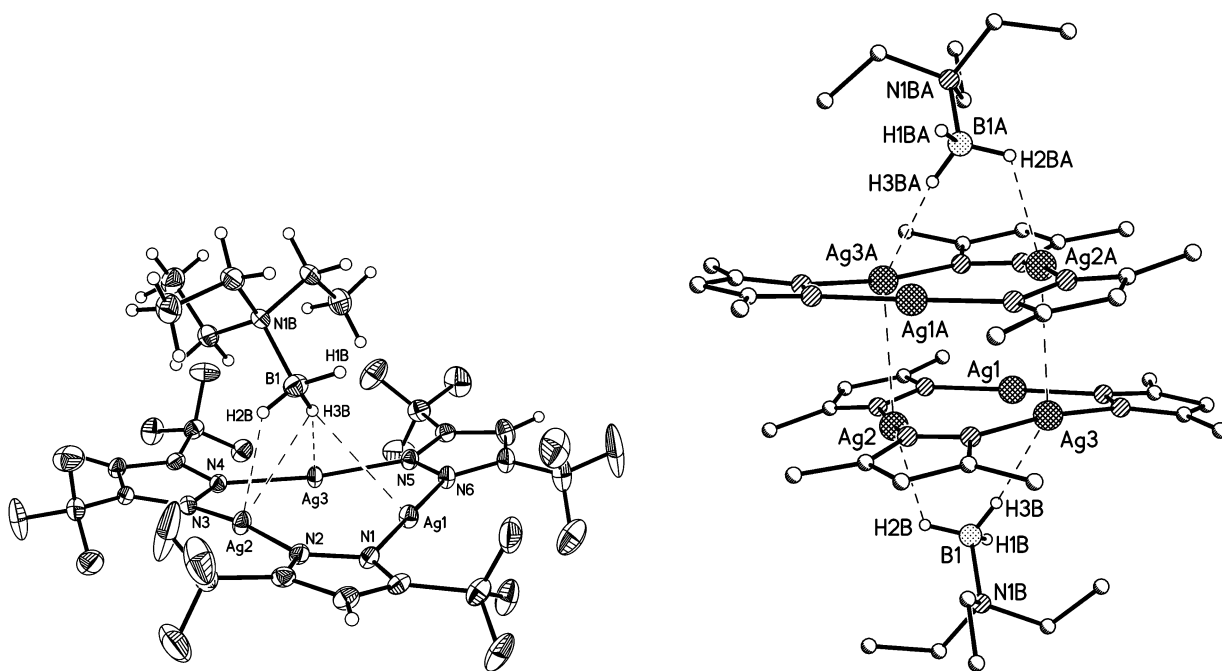


Рисунок 98. Строение комплекса $(\text{BH}_3\text{NEt}_3)\{\text{Ag}_3\}$ (**84**) (слева, тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%) и строение centrosимметричного димера в кристаллической структуре (справа, атомы фтора не показаны).

В целом, координация BH_3NEt_3 в комплексе **84** аналогична координации этого же амин-борана с ртутьсодержащим макроциклом **L1** (см. описание комплекса **11** [68]). Для удобства строение комплексов **11** и **84** приведено на одном Рисунке 99. В обоих комплексах ориентация BH_3 группы относительно плоскости макроцикла примерно совпадает и характеризуется образованием одного линейного контакта В-Н...М. При этом расстояние от атома бора до средней плоскости макроцикла также примерно одинаково в обоих комплексах, 2.73 Å в **11** и 2.70 Å в **84**. Это свидетельствует о едином характере взаимодействия макроциклических систем, содержащих Hg(II) или Ag(I) центры, с борогидридами. Однако, в строении комплексов имеются и важные отличия. В комплексе **11** все атомы водорода BH_3 группы связаны с атомами ртути макроцикла, образуя мостики В-Н...Hg двух типов. Одна из ВН связей аминоборана кооперативно координирована со всеми тремя атомами ртути макроцикла. Две другие ВН связи аминоборана взаимодействуют каждая только с одним ртутным центром, что в сумме приводит к пяти взаимодействиям В-Н...Hg 2.61-3.01 <2.81> Å. В комплексе **84** один из атомов водорода BH_3 группы не связан ни с одним из атомов серебра макроцикла, а два оставшихся атома водорода участвуют в четырех взаимодействиях В-Н...Ag

2.32-2.96 <2.63> Å. Принимая во внимание примерно одинаковый размер атомов ртути и серебра (ван-дер-ваальсовы радиусы 1.75 и 1.72 Å соответственно), из сравнения расстояний В–Н...М в комплексах **11** и **84** можно сделать осторожное предположение о большей прочности взаимодействия аминоборана с серебряным макроциклом. В принципе этот вывод согласуется с имеющимися спектральными данными для комплексов с полиэдрическими борогидридными дианионами $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, согласно которым константы устойчивости комплексов с макроциклическими пиразолатами $\{Cu_3\}$ и $\{Ag_3\}$ на порядок выше, чем для комплексов с ртутьсодержащим макроциклом **L1** [296].

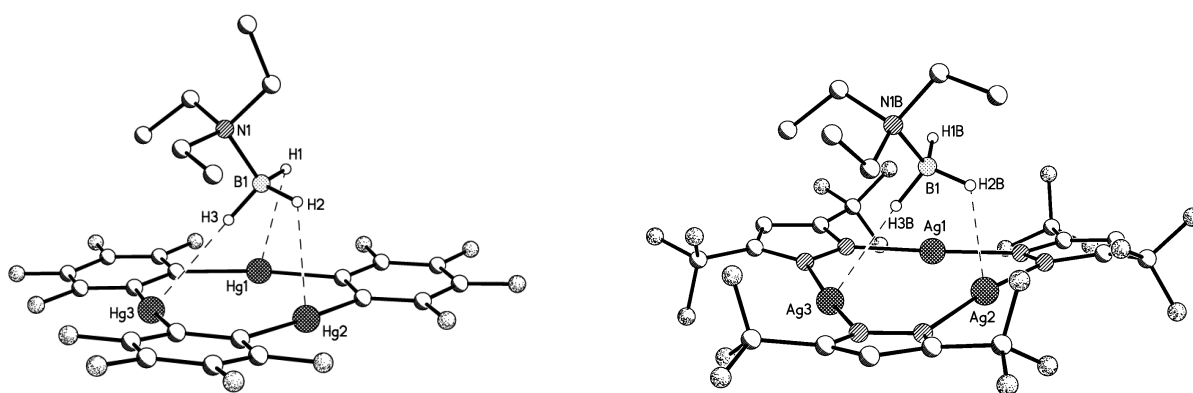


Рисунок 99. Строение комплексов триэтиламин-борана с ртутным макроциклом **L1** (комплекс **11**, слева) и серебряным макроциклом $\{Ag_3\}$ (комплекс **84**, справа).

В кристалле **84** молекулы попарно сближены свободными плоскостями макроциклов с образованием centrosymmetричных димеров, характеризующихся укороченными межмолекулярными контактами $Ag(2)\dots Ag(3)_{-x,-y,1-z}$ 3.2734(3) Å (Рисунок 98). Макроциклические фрагменты в димере находятся в заторможенной конформации. Металлофильные взаимодействия характерны для кристаллических структур тримерных пиразолатов металлов подгруппы меди (см. Таблицу 48). В структуре чистого серебряного макроцикла $\{Ag_3\}$ также образуются димерные супрамолекулярные ассоциаты макроциклов с расстояниями $Ag\dots Ag$ 3.204 Å [260]. Несколько увеличенное расстояние $Ag\dots Ag$ 3.273 Å между двумя макроциклами в **84**, по-видимому, объясняется дополнительным взаимодействием с борогидридом, которое ослабляет взаимодействие между двумя макроциклами.

В литературе имеются данные о строении двух полиморфных модификаций макроцикла $\{Ag_3\}$, соответственно моноклинная (пр.гр. $C2/c$, $T = 295K$) и

триклинная (пр.гр. P-1, T = 100K) модификации (см. Таблицу 48). Здесь и далее, сравнивая геометрические параметры комплексов, исследованных в диссертационной работе, с молекулярным строением исходных макроциклов {Cu₃} и {Ag₃}, мы будем использовать данные из работы [260], в которой строение этих макроциклов определено с наилучшей точностью при температуре 100 К. Важно, что все рентгендифракционные эксперименты в нашем исследовании проводились также при низких температурах (100-120K). Как отмечается в ряде работ [260, 299], длины межмолекулярных контактов в кристаллах макроциклических металлопиразолатов существенно меняются с изменением температуры. Поэтому сравнение с низкотемпературной фазой из работы [260] более корректно.

Образование centrosymmetric димера отмечается и в структуре комплекса **11**. Однако, в этом димере кратчайшие расстояния между атомами ртути 3.759(1) и 3.901(1) Å говорят об отсутствии металлофильных взаимодействий, а димерный ассоциат образуется за счет Hg...π и π...π стэкинг взаимодействий (расстояния Hg...C 3.29-3.51 Å). В димере комплекса **84** стэкинг взаимодействия затруднены из-за стерического влияния объемных CF₃ групп (кратчайшие межмолекулярные расстояния Ag...N/C_{пиразол} 3.44-3.66 Å). Тем не менее, прочность металлофильных взаимодействий достаточна, чтобы сблизить макроциклы с межплоскостным расстоянием 3.16 Å (для сравнения межплоскостное расстояние в димере самого макроцикла {Ag₃} 3.21 Å, Рисунок 92). Это позволяет описать структуру **84** как комплекс состава 2:2, содержащий две молекулы макроцикла на две молекулы борогидрида, аналогично предложенному в работе [289] для структуры одного из полиморфов аддукта макроцикла {Ag₃} с бензолом (Таблица 50, Рисунок 976). В этом димере кратчайшее расстояние Ag...Ag 3.2894(4) Å близко совпадает с величиной 3.2734(3) Å в димере **84**.

Участие атомов серебра в структуре **84** в межмолекулярных вторичных взаимодействиях (с гостевой молекулой аминоборана и с соседним макроциклом в димере) заметно сказывается на характеристиках их линейной координации с атомами азота пиразольных лигандов в самом макроцикле. Отметим, что из трех атомов серебра макроцикла во вторичных взаимодействиях участвуют только два, Ag(2) и Ag(3). Именно для этих атомов наблюдается отклонение валентного угла N-Ag-N от идеального значения 180° (173.61(8) и 172.64(8)° соответственно). Тогда

как этот угол при атоме Ag(1) составляет $178.02(8)^\circ$ (см. Таблицу 51). Кроме того в комплексе **84** наблюдается существенная неэквивалентность длин связей Ag-N в макроцикле. Так связи при атоме Ag(1) $<2.078>$ Å короче, а при атомах Ag(2) $<2.129>$ Å и Ag(3) $<2.103>$ Å заметно длиннее, чем расстояния Ag-N $<2.091>$ Å в структуре триклинной модификации чистого макроцикла {Ag₃} (см. Таблицу 48). При этом наибольшее удлинение связей Ag-N происходит для атома серебра, образующего наиболее короткий контакт с бораном (Ag(2)-H(2B) 2.32(3) Å).

Таким образом, по результатам рентгеноструктурного исследования комплекса (NH₃NEt₃){Ag₃} (**84**) можно сделать ряд выводов важных для дальнейшего обсуждения:

- тримерные макроциклические пиразолаты металлов подгруппы меди способны образовывать комплексы с электрононасыщенными частицами по аналогии со свойствами ртутного макроцикла **L1**;
- при комплексообразовании с серебряным макроциклом {Ag₃}, по сравнению с ртутным макроциклом **L1**, возрастает вклад ковалентной составляющей во взаимодействие с гостевой молекулой, что проявляется в заметном искажении линейной координации с атомами азота пиразольных лигандов в макроцикле;
- супрамолекулярная ассоциация макроциклических фрагментов {Ag₃} в кристаллических структурах осуществляется за счет аргентофильных взаимодействий, а стэкинг взаимодействия с участием π-системы пиразольных лигандов в существенной степени затруднены.

3.2.2. Взаимодействие с металлоорганическими соединениями, содержащими π-электронные лиганды

Для макроциклических пиразолатов {Cu₃} и {Ag₃} хорошо известна способность образовывать комплексы с ароматическими молекулами за счет вторичных М...π взаимодействий (см. Таблицу 50, Рисунок 97). Представляло интерес изучить комплексообразование этих макроциклов с π-лигандами, участвующими в координации с переходным металлом. В качестве объекта такого исследования был выбран ферроцен, Fe(η⁵-C₅H₅)₂, один из наиболее широко распространенных представителей металлоорганических соединений с π-лигандами. Кроме того,

ранее нами было установлено строение аддукта ртутного макроцикла **L1** с ферроценом (комплекс **43**), что позволяло рассчитывать на положительный результат и в случае макроциклов $\{\text{Cu}_3\}$ и $\{\text{Ag}_3\}$. Как оказалось, ферроцен достаточно легко образует комплексы с обоими макроциклами [300]. Монокристаллические образцы, пригодные для РСА, получены медленным упариванием раствора из смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{гексан}$. В кристалле данные соединения образуют бесконечные стопки $[(\text{Cp})_2\text{Fe}]\{\text{Cu}_3\}$ (**85**) и $[(\text{Cp})_2\text{Fe}]\{\text{Ag}_3\}$ (**86**) состава 1:1, в которых молекулы ферроцена чередуются с молекулами макроцикла и связаны друг с другом за счет укороченных контактов $\text{M}\dots\text{C}$ (Рисунок 100, Таблица 52).

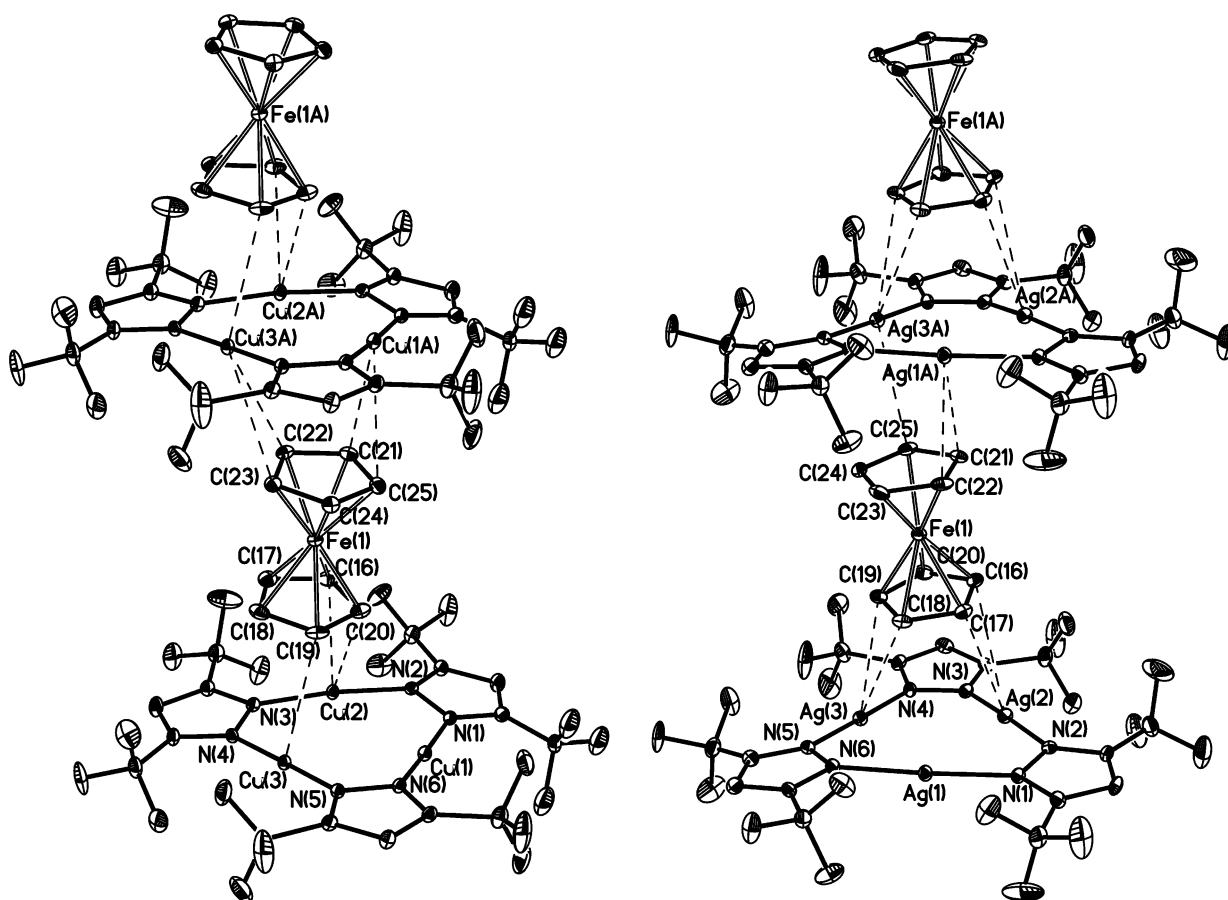


Рисунок 100. Фрагменты стопочных структур в кристаллах $[(\text{Cp})_2\text{Fe}]\{\text{Cu}_3\}$ (**85**, слева) и $[(\text{Cp})_2\text{Fe}]\{\text{Ag}_3\}$ (**86**, справа). Атомы водорода не показаны, тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%.

Таблица 52. Основные длины связей (Å) и валентные углы (град.) в комплексах $[(Cp)_2Fe]\{Cu_3\}$ (**85**) и $[(Cp)_2Fe]\{Ag_3\}$ (**86**).

$[(Cp)_2Fe]\{Cu_3\}^{1)}$		$[(Cp)_2Fe]\{Ag_3\}^{2)}$	
Cu(1A)-C(21)	2.942(4)	Ag(2A)-C(21)	3.121(6)
Cu(1A)-C(25)	3.160(4)	Ag(2A)-C(22)	2.998(7)
Cu(2)-C(16)	2.939(4)	Ag(1)-C(16)	3.275(6)
Cu(2)-C(20)	3.067(4)	Ag(1)-C(17)	3.049(6)
Cu(3)-C(19)	3.042(4)	Ag(3)-C(18)	3.110(7)
Cu(3A)-C(22)	3.154(4)	Ag(3)-C(19)	2.982(7)
Cu(3A)-C(23)	3.151(4)	Ag(3A)-C(25)	3.074(6)
Cu(1)-N(1)	1.873(3)	Ag(1)-N(1)	2.098(5)
Cu(1)-N(6)	1.869(3)	Ag(1)-N(6)	2.093(5)
Cu(2)-N(2)	1.866(3)	Ag(2)-N(2)	2.093(5)
Cu(2)-N(3)	1.869(3)	Ag(2)-N(3)	2.094(5)
Cu(3)-N(4)	1.868(3)	Ag(3)-N(4)	2.118(5)
Cu(3)-N(5)	1.872(3)	Ag(3)-N(5)	2.113(5)
N(6)-Cu(1)-N(1)	175.9(1)	N(6)-Ag(1)-N(1)	175.9(2)
N(2)-Cu(2)-N(3)	172.7(1)	N(2)-Ag(2)-N(3)	176.7(2)
N(4)-Cu(3)-N(5)	178.5(1)	N(5)-Ag(3)-N(4)	179.0(2)

Атомы с индексом А получены из базовых координат симметрическим преобразованием:

¹⁾ x, 1+y, z;

²⁾ 1+x, y, z

Строение стопок в кристаллах **85** и **86** совпадает вплоть до числа укороченных контактов и их значений (Cu...C 2.939(4)-3.160(4) <3.07> Å и Ag...C 2.982(7)-3.275(6) <3.09> Å). В обоих комплексах молекула ферроцена расположена между взаимно параллельными макроциклами и незначительно наклонена к их плоскостям (угол наклона оси ферроцена, проходящей через центры Cp лигандов и атом железа, к плоскости макроцикла составляет 84.6 и 82.4° для комплексов с **85** и **86**, соответственно). Следует отметить, что длины контактов Cu...C находятся у

верхней границы суммы ван-дер-ваальсовых радиусов ($1.4 + 1.7 = 3.1 \text{ \AA}$) и даже несколько превосходят это значение, однако кратчайшие расстояния Cu...C 2.939(4) и 2.942(4) \AA в структуре **85** явно указывают на взаимодействие между макроциклом {Cu₃} и ферроценом. Более того эти расстояния заметно меньше кратчайших расстояний Cu...C в комплексах этого макроцикла с бензолом (3.17 \AA), мезитиленом (3.34 \AA) и нафталином (3.09 \AA), описанных в недавней работе [291]. В комплексе **86** все расстояния Ag...C меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов ($1.72 + 1.7 = 3.42 \text{ \AA}$), а кратчайшие расстояния 2.982(7) и 2.998(7) \AA короче найденного в комплексах макроцикла {Ag₃} с ароматическими молекулами (3.01-3.25 \AA , см. Таблицу 50). В комплексах **85** и **86**, помимо укороченных контактов с атомами металла макроцикла, каждый из Sr лигандов ферроцена образует укороченные контакты с атомами азота одного из пиразольных фрагментов соседнего макроцикла (C...N 3.198-3.279(5) \AA в **85** и 3.233-3.370(9) \AA в **86**). Поскольку макроциклы в стопках разделены гостевыми молекулами ферроцена, близкие контакты между макроциклами, включая металлофильные взаимодействия, в кристаллических структурах **85** и **86** отсутствуют.

Геометрия ферроцена в комплексах **85** и **86** не меняется в результате комплексообразования (расстояния Fe-C 2.037(3)-2.047(3) $\langle 2.043 \rangle$ \AA и 2.035(6)-2.055(6) $\langle 2.043 \rangle$ \AA , соответственно в **85** и **86**, совпадают со значением 2.04 \AA в ферроцене). Также не меняется геометрия медного макроцикла в комплексе **85** (все расстояния Cu-N 1.866(3)-1.873(3) $\langle 1.870 \rangle$ \AA близко совпадают со значениями 1.855(2)-1.863(2) $\langle 1.859 \rangle$ \AA в макроцикле из Таблицы 48). В серебряном макроцикле комплекса **86** наблюдается заметная неэквивалентность длин связей Ag-N. Значения 2.093-2.098(5) $\langle 2.095 \rangle$ \AA для атомов Ag(1) и Ag(2) близки значениям 2.081(3)-2.096(3) $\langle 2.091 \rangle$ в макроцикле из Таблицы 48, связи Ag-N при атоме Ag(3) заметно удлинены до 2.113(5) и 2.118(5) \AA . Можно предположить, что это удлинение вызвано координацией атома Ag(3) с двумя соседними молекулами ферроцена, тогда как атомы Ag(1) и Ag(2) координированы каждый только с одной молекулой ферроцена. Кроме того, принимая во внимание разницу в радиусах атомов меди и серебра и почти одинаковые длины M...C контактов в комплексах **85** и **86**, можно предположить, что M...л взаимодействия прочнее в случае серебряного макроцикла.

Как уже сказано, соединения **85** и **86** имеют состав 1:1 и в кристаллическом состоянии представляют собой бесконечные стопки из чередующихся молекул соответствующего макроцикла и ферроцена, объединенных за счет вторичных М...л взаимодействий. Комплекс ферроцена с ртутным макроциклом **L1** (комплекс **43**) имеет состав 1:2 и сэндвичевое строение в кристалле (Рисунок 47). Строение сэндвичевых фрагментов в стопочных структурах **85** и **86** близко совпадает со строением сэндвичевого комплекса **43**. Для удобства основные геометрические параметры сэндвичевых фрагментов во всех трех структурах приведены в Таблице 53.

Таблица 53. Геометрические характеристики сэндвичевых фрагментов в комплексах макроциклов **L1**, {Cu₃} и {Ag₃} с ферроценом.

Соединение	43 (M = Hg)	85 (M = Cu)	86 (M = Ag)
M...C, Å	3.189(10)-3.257(13)	2.939(4)-3.160(4)	2.982(7)-3.275(6)
	<3.21>	<3.07>	<3.09>
α, град.	7.4	9.6	10.5
D, Å	9.41	9.29	9.26
L, Δ, Å	9.41, 0.0	9.47, 1.84	9.44, 1.83
d, l, δ, Å	3.11, 3.13, 0.35	3.02, 3.26, 1.23	3.04, 3.28, 1.23

α – двугранный угол между плоскостями Ср кольца и соседнего макроцикла (приведено среднее значение); D – расстояние между плоскостями макроциклов; L и Δ – расстояние между центроидами макроциклов и их боковой сдвиг относительно друг друга; d, l, δ – аналогичные параметры для Ср кольца и соседнего макроцикла (приведены средние значения).

В комплексах **43**, **85** и **86** молекула ферроцена расположена между двумя взаимно параллельными макроциклами, а плоскости Ср лигандов незначительно наклонены к плоскостям макроциклов (угол α). Основные отличия в строении этих фрагментов определяются взаимной ориентацией циклов. Так в комплексе **43** и ртутные макроциклы и Ср кольца ферроцена находятся в заторможенной ориентации (сэндвичевый комплекс на центре инверсии в кристалле). В комплексах **85** и **86** и макроциклические пиразолаты и Ср кольца ферроцена находятся в заслоненной ориентации. В остальном строение сэндвичевых фрагментов во всех

трех комплексах очень близки, за исключением более длинных контактов М...С для ртутного макроцикла. Это может свидетельствовать о большей прочности взаимодействия ферроцена с серебряным макроциклом (такой же вывод сделан при сравнении комплексов с триэтиламин-бораном). Неопределенность в относительной прочности взаимодействия с медь содержащим макроциклом обусловлена большой разницей в радиусах этих металлов.

Таким образом, на примере комплексов **85** и **86** продемонстрировано, что η^5 -координация циклопентадиенильного лиганда с переходным металлом не влияет на координирующие свойства π -системы этого ароматического фрагмента по отношению к макроциклическим пиразолатам $\{\text{Cu}_3\}$ и $\{\text{Ag}_3\}$. Представляло интерес изучить, как повлияет на координирующие свойства гостевой металлоорганической молекулы наличие помимо π -лигандов альтернативных центров координации с макроциклами. Для такого исследования в качестве гостевой молекулы выбран трикарбонил(η^4 -циклооктатетраен)железо, $(\text{COT})\text{Fe}(\text{CO})_3$, содержащий два потенциальных центра координации с льюсовокислотными атомами макроцикла: π -электронная система COT лиганда и атомы кислорода карбонильных групп. Комплексообразование $(\text{COT})\text{Fe}(\text{CO})_3$ с макроциклами $\{\text{Cu}_3\}$ и $\{\text{Ag}_3\}$ зафиксировано по данным ИК спектроскопии в растворе (гексан). Однако монокристаллы пригодные для проведения рентгендифракционного эксперимента удалось получить только для комплекса с серебряным макроциклом $\{\text{Ag}_3\}$ при медленном упаривании раствора 1:1 из смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{гексан}$ [300].

В кристаллическом состоянии комплекс $[(\text{COT})\text{Fe}(\text{CO})_3]_2\{\text{Ag}_3\}$ (**87**) имеет состав 2:1, т.е. содержит две гостевых металлоорганических молекулы на один макроцикл. В независимой части элементарной ячейки присутствуют два кристаллографически независимых аддукта (обозначены А и В, Таблица 54), имеющие почти одинаковое строение с небольшими различиями в длинах $\text{Ag}\dots\text{C}$ контактов. Строение одного из них приведено на Рисунке 101. В комплексе **87** две молекулы $(\text{COT})\text{Fe}(\text{CO})_3$ расположены с двух сторон от плоскости макроцикла, образуя структуру аналогичную сэндвичевому комплексу с бензолом $[(\text{C}_6\text{H}_6)\{\text{Ag}_3\}(\text{C}_6\text{H}_6)]$ (Таблица 50, Рисунок 97а).

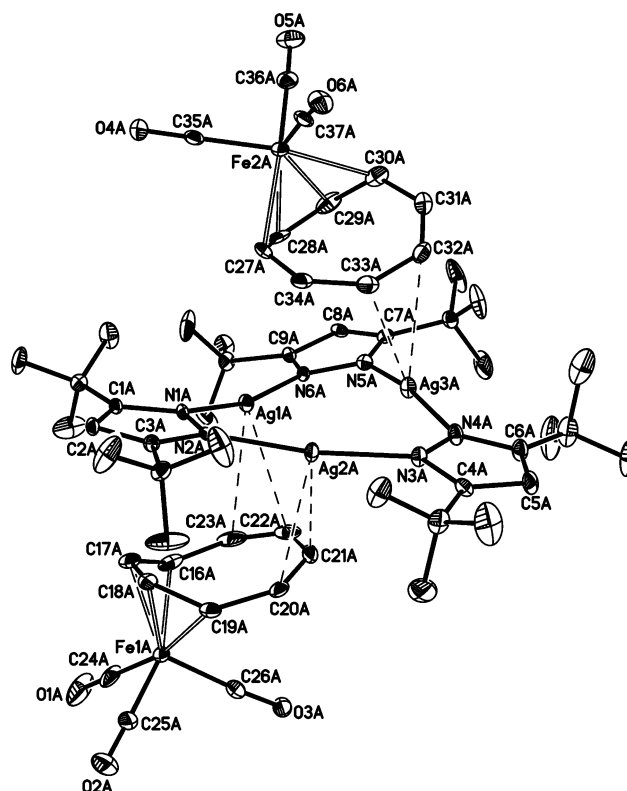


Рисунок 101. Строение одного из кристаллографически независимых аддуктов $[(\text{COT})\text{Fe}(\text{CO})_3]_2\{\text{Ag}_3\}$ (**87**). Атомы водорода не показаны, тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%.

Таблица 54. Некоторые геометрические параметры комплекса $[(\text{COT})\text{Fe}(\text{CO})_3]_2\{\text{Ag}_3\}$ (**87**).

Связь, Å	Аддукт А	Аддукт В	Связь, Å	Аддукт А	Аддукт В
Ag(1)-C(22)	2.875(6)	3.368(6)	Ag(1)-N(1)	2.110(4)	2.105(4)
Ag(1)-C(23)	3.053(6)	3.000(6)	Ag(1)-N(6)	2.111(4)	2.103(4)
Ag(1)-C(27)	3.305(6)	3.375(6)	Ag(2)-N(2)	2.118(4)	2.122(4)
Ag(1)-C(28)	3.594(6)	3.274(6)	Ag(2)-N(3)	2.118(4)	2.123(4)
Ag(1)-C(34)	3.380(6)	3.543(6)	Ag(3)-N(4)	2.117(4)	2.085(5)
Ag(2)-C(20)	3.013(5)	3.321(6)	Ag(3)-N(5)	2.099(4)	2.084(4)
Ag(2)-C(21)	2.912(6)	2.801(6)	Угол, град.		
Ag(2)-C(22)	3.734(6)	3.155(6)	N(1)-Ag(1)-N(6)	167.5(2)	170.6(2)
Ag(3)-C(32)	3.048(6)	3.028(6)	N(2)-Ag(2)-N(3)	172.2(2)	172.1(2)
Ag(3)-C(33)	2.908(6)	3.125(6)	N(5)-Ag(3)-N(4)	168.3(2)	169.8(2)

В комплексе **87** в координации с атомами серебра макроцикла участвует бутадиеновый фрагмент COT лиганда, не участвующий во взаимодействии с атомом железа. Координация осуществляется за счет многочисленных Ag...C контактов, длины которых заметно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (Таблица 54). Наиболее короткие контакты Ag...C показаны на Рисунке 101 пунктиром и соответствуют координации одной из молекул (COT)Fe(CO)₃ с двумя атомами серебра Ag(1) и Ag(2) макроцикла за счет η²-координации с олефиновыми C=C связями некоординированного с железом бутадиенового фрагмента COT лиганда, и координации второй молекулы (COT)Fe(CO)₃ только с одним атомом серебра Ag(3) макроцикла за счет η²-координации с формально одинарной C-C связью COT лиганда. Поскольку в координации с атомами серебра участвует π-система COT лиганда, не участвующая в координации с железом, в комплексе **87** реализуются заметно более короткие контакты Ag...C (2.801(6)-3.368(6) <3.04> Å), по сравнению с комплексом **86** с ферроценом (Ag...C 2.982(7)-3.275(6) <3.09> Å).

Помимо Ag...C взаимодействий в **87** наблюдаются укороченные контакты между координированной с железом частью COT и пиразольными кольцами макроцикла с расстояниями C...N 3.169(6)-3.369(6) Å и C...C 3.333(7)-3.459(7) Å. Карбонильные группы молекул (COT)Fe(CO)₃ не участвуют в координации с макроциклом (кратчайшее межмолекулярное расстояние Ag...O 3.320(6) Å). Металлофильные взаимодействия Ag...Ag в структуре **87** отсутствуют.

Двугранный угол между плоскостями двух бутадиеновых фрагментов в COT лиганде (η⁴-координированного с атомом железа и свободным от координации с железом) в среднем составляет 44.5° и незначительно отличается от его значения 46.2° в структуре (COT)Fe(CO)₃ [301]. Расстояния Fe-C_{COT} в **87** в среднем составляют 2.05 и 2.19 Å (соответственно для внутренних и внешних атомов углерода η⁴-координированного бутадиенового фрагмента) и не меняются при комплексообразовании относительно чистого (COT)Fe(CO)₃ (2.05 и 2.18 Å соответственно). Аналогично, не наблюдаются изменения и в длинах связей Fe-CO (<1.80> Å в чистом (COT)Fe(CO)₃, и <1.79> Å в **87**).

Таким образом, координация с макроциклом {Ag₃} не оказывает значимого влияния на строение гостевой молекулы (COT)Fe(CO)₃. В то же время строение серебряного макроцикла {Ag₃} при комплексообразовании изменяется. Связи Ag-N

в макроцикле 2.084(4)-2.123(4) $\langle 2.11 \rangle$ Å заметно удлинены по сравнению со свободным макроциклом ($\langle 2.09 \rangle$ Å), и все валентные углы N-Ag-N в структуре **87** (168.3(2)-172.2(2) $\langle 170.1 \rangle^\circ$) в среднем на 10° отклоняются от идеального значения 180° . Примерно такие же искажения наблюдались в структуре комплекса $(\text{NH}_3\text{NEt}_3)\{\text{Ag}_3\}$ (**84**) для двух из трех атомов серебра макроцикла. Искажения в валентном окружении атомов серебра при координации с гостевой молекулой в комплексе **87** отвечают более прочным Ag... π взаимодействиям (которым соответствуют более короткие контакты Ag...C) относительно комплекса **86** с ферроценом и комплексов с другими ароматическими молекулами (Таблица 50).

В заключение этой работы следует еще раз подчеркнуть, что при взаимодействии с макроциклом $\{\text{Ag}_3\}$ из двух альтернативных центров координации гостевой молекулы $(\text{COT})\text{Fe}(\text{CO})_3$ в связывании с атомами серебра участвует исключительно π система COT лиганда. Этот же результат подтвержден по данным ИК спектроскопии в растворе при комплексообразовании как с серебряным, так и с медным макроциклом $\{\text{Cu}_3\}$ [300]. Дополнительно, невыгодность координации макроциклов $\{\text{Cu}_3\}$ и $\{\text{Ag}_3\}$ по металлкарбонильным лигандам продемонстрирована при попытке комплексообразования с $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Изменения в ИК спектрах в области $\nu(\text{CO})$ не зафиксированы даже при достижении 20-и кратного избытка макроциклов и при понижении температуры до 190 К. Эти результаты доказывают отсутствие комплексообразования с $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Интересно, что взаимодействие с цимантреном, $\text{SrMn}(\text{CO})_3$, также не приводит к образованию комплексов с макроциклами, что вероятнее всего обусловлено акцепторными свойствами $\text{Mn}(\text{CO})_3$ группировки и как следствие обедненной π -электронной системой циклопентадиенильного лиганда. Обнаруженная на примере комплекса **87** селективность в реализации вторичных координационных взаимодействий побудила нас продолжить исследование с другими молекулами, содержащими альтернативные центры координации с атомами металлов макроциклов.

Предпринято изучение конкуренции Sr кольца с борогидридным лигандом на примере циклопентадиенил(1,2-дикарболлид)кобальта, $\text{SrCo}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})$. Как известно в этом соединении карборановый лиганд обладает достаточно низкой основностью, по сравнению с полиэдрическими борогидридными дианионами, что подразумевает меньшую склонность к образовыванию комплексов с кислотами

Льюиса. Кристаллы, пригодные для РСА, получены только для комплекса с серебряным макроциклом {Ag₃} при кристаллизации из раствора хлористого метилена при эквимолярном соотношении реагентов. Исследованное соединение представляет собой комплекс состава 2:1, содержащий две молекулы гостя на одну молекулу макроцикла. Строение комплекса [CrCo(1,2-C₂B₉H₁₁)]₂{Ag₃} (**88**) приведено на Рисунке 102. Из-за высокой степени разупорядоченности в кристаллической структуре **88** обсуждать геометрические особенности строения супрамолекулярного комплекса не представляется возможным. Тем не менее, можно утверждать, что координация гостевых молекул CrCo(1,2-C₂B₉H₁₁) с серебряным макроциклом осуществляется только по дикарболлидному фрагменту, сокращенных контактов с Cr лигандом не наблюдается.

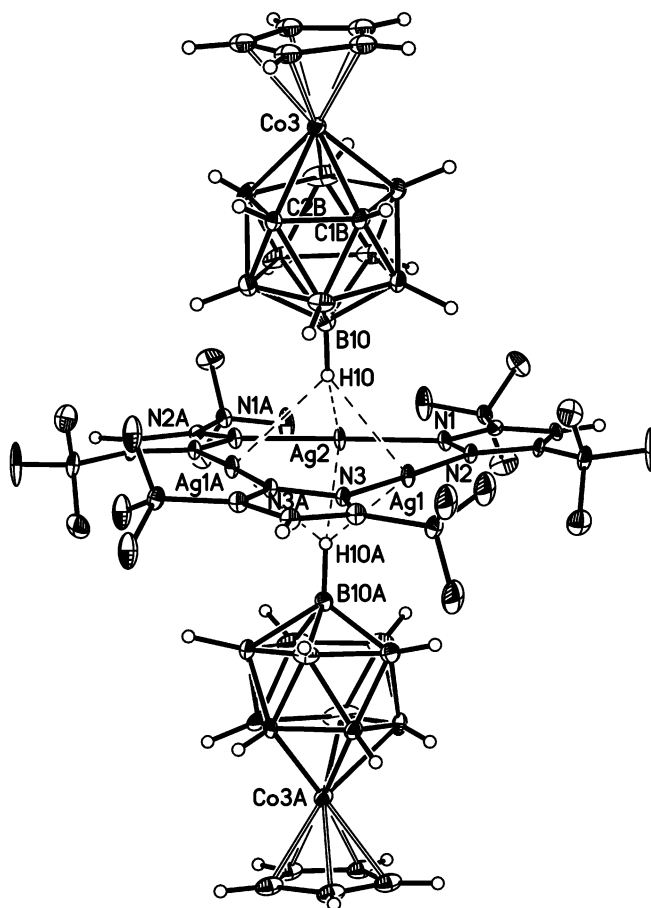


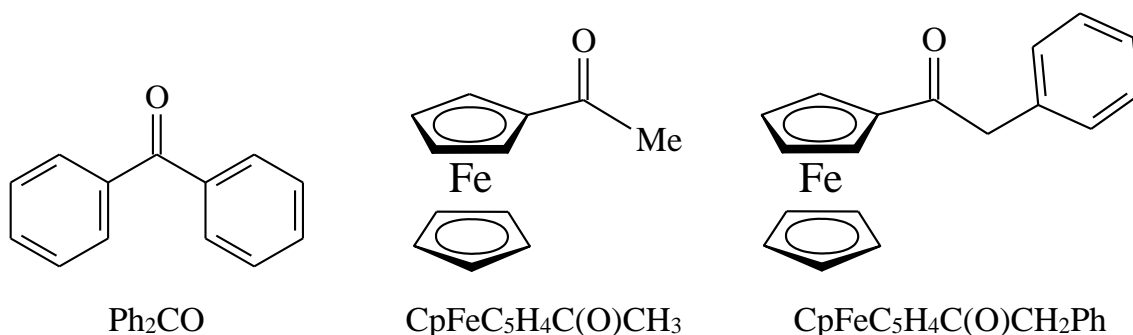
Рисунок 102. Строение комплекса [CrCo(1,2-C₂B₉H₁₁)]₂{Ag₃} (**88**). Разупорядоченные фрагменты молекул не показаны, тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%.

Комплекс **88** в кристалле находится в частном положении на оси второго порядка, проходящей через атом Ag(2) и середину связи N(3)-N(3A). Карборановые лиганды двух молекул $\text{CpCo}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})$ расположены над и под плоскостью макроцикла так, что В-Н группа в десятом положении полиэдрического каркаса направлена к центру макроцикла и находится примерно на одинаковых расстояниях от всех трех атомов серебра: расстояния В(10)...Ag составляют 3.32(1)-3.62(1) Å, все расстояния Н(10)...Ag равны 2.6(1) Å, расстояние от атома Н(10) до плоскости макроцикла 1.7 Å. Длины этих контактов полностью укладываются в интервалы значений, полученных для комплекса с триэтиламин-бораном **84**, строение которого определено с высокой точностью.

Таким образом, координация молекул $\text{CpCo}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})$ с серебряным макроциклом в комплексе **88** осуществляется за счет кооперативного связывания одной из ВН групп икосаэдрического металлакарборана с тремя атомами серебра макроцикла. Координация по π -электронной системе циклопентаденильного лиганда не происходит. Это позволяет говорить о предпочтительности координации макроцикла $\{\text{Ag}_3\}$ с дикарбороллидным лигандом с образованием трехцентровых взаимодействий В-Н...Ag, по сравнению с координацией по Cp лиганду за счет Ag... π взаимодействий.

3.2.3. Взаимодействие с карбонильными соединениями

В предыдущем разделе продемонстрирована предпочтительность взаимодействия макроциклических пиразолатов $\{\text{Cu}_3\}$ и $\{\text{Ag}_3\}$ с π -электронными системами по отношению к СО группам карбониллов металлов. Такая селективность в реализации координационных взаимодействий побудила нас продолжить исследование с другими гостевыми молекулами, содержащими не металлкарбонильные, а органические карбонильные группы. В качестве таких молекул нами выбраны бензофенон (Ph_2CO), ацетилферроцен ($\text{CpFeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$) и фенилацетилферроцен ($\text{CpFeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph}$).



В бензофеноне имеется два потенциальных центра координации с атомами металла макроцикла, а именно атом кислорода карбонильной группы и π -системы фенильных заместителей. В ацетилферроцене кроме карбонильной группы в координации с макроциклом могут участвовать π -системы Cp лигандов ферроцена. В фенилацетилферроцене таких потенциальных центров координации уже три: карбонильная группа, фенильное кольцо и Cp лиганды ферроцена. Существование комплексов обоих макроциклов с бензолом или ферроценом установлено ранее, что позволяло рассчитывать на большое разнообразие координационных взаимодействий выбранных молекул с макроциклами $\{\text{Cu}_3\}$ и $\{\text{Ag}_3\}$.

3.2.3.1. Комплексы с бензофеноном

На основании рентгеноструктурного исследования установлено, что при взаимодействии макроциклов $\{\text{Cu}_3\}$ и $\{\text{Ag}_3\}$ с бензофеноном в кристаллическом состоянии образуются супрамолекулярные комплексы различного состава и строения [302].

При кристаллизации из гексана независимо от соотношения исходных соединений для медного макроцикла получены кристаллы сэндвичевого комплекса $(\text{Ph}_2\text{CO})\{\text{Cu}_3\}_2$ (**89**), в котором на одну молекулу бензофенона приходится два макроцикла (Рисунок 103). Сэндвичевый комплекс **89** имеет клиновидное строение (двугранный угол между плоскостями $\text{Cu}(1)\text{Cu}(2)\text{Cu}(3)$ и $\text{Cu}(1\text{A})\text{Cu}(2\text{A})\text{Cu}(3\text{A})$ равен 39.0° ; угол между плоскостями, проведенными через девять атомов центрального Cu_3N_6 фрагмента каждого макроцикла, составляет 43.4°) и образован за счет координации атома кислорода СО-группы бензофенона с одним из атомов меди каждого макроцикла ($\text{Cu}\dots\text{O}$ 2.879(4) Å, сумма ван-дер-ваальсовых радиусов $1.4 + 1.55 = 2.95$ Å). В кристалле комплекс **89** занимает частное положение на

двойной оси, проходящей по линии связи C(16)-O(1). Координация атома кислорода с атомами меди не приводит к изменению длины связи C(16)-O(1) 1.221(4) Å, по сравнению с длиной связи C=O 1.223(2) Å в некоординированном бензофеноне [303]. Помимо слабого координационного взаимодействия Cu-O в сэндвичевом комплексе **89** реализуются контакты между атомами меди и фенильными заместителями бензофенона (Таблица 55). Все расстояния Cu...C 3.195(2)-3.480(2) Å превосходят формальную сумму ван-дер-ваальсовых радиусов (1.4 + 1.7 = 3.1 Å), однако они укладываются в интервал значений 3.09-3.49 Å для взаимодействий Cu...л, найденных в кристаллических структурах комплексов макроцикла {Cu₃} с ароматическими молекулами (бензол, мезитилен и нафталин, см. Таблицу 50). Каждый фенильный заместитель бензофенона в сэндвичевом комплексе **89** связан только с одним макроциклом, располагаясь параллельно его плоскости (двугранный угол между плоскостью фенильного кольца и связанного с ним макроцикла составляет 2.0°). Со вторым макроциклом фенильный заместитель расположен под углом 45.3° и укороченные контакты между этими фрагментами отсутствуют. Помимо слабых Cu...л взаимодействий, фенильный заместитель связан с макроциклом за счет стэкинг взаимодействия с одним из пиразольных циклов N(5)N(6)C(7)C(8)C(9): двугранный угол между плоскостями этих фрагментов равен 3.4°, расстояние между центроидами шестичленного и пятичленного циклов составляет 3.74 Å, кратчайшие межатомные расстояния приведены в Таблице 55. В результате образования комплекса **89** отсутствуют значимые изменения в строении входящих в его состав молекул бензофенона и макроцикла {Cu₃}. Все связи Cu-N и углы N-Cu-N в макроцикле сохраняют свои стандартные значения, что дополнительно свидетельствует о слабости координации с молекулой бензофенона.

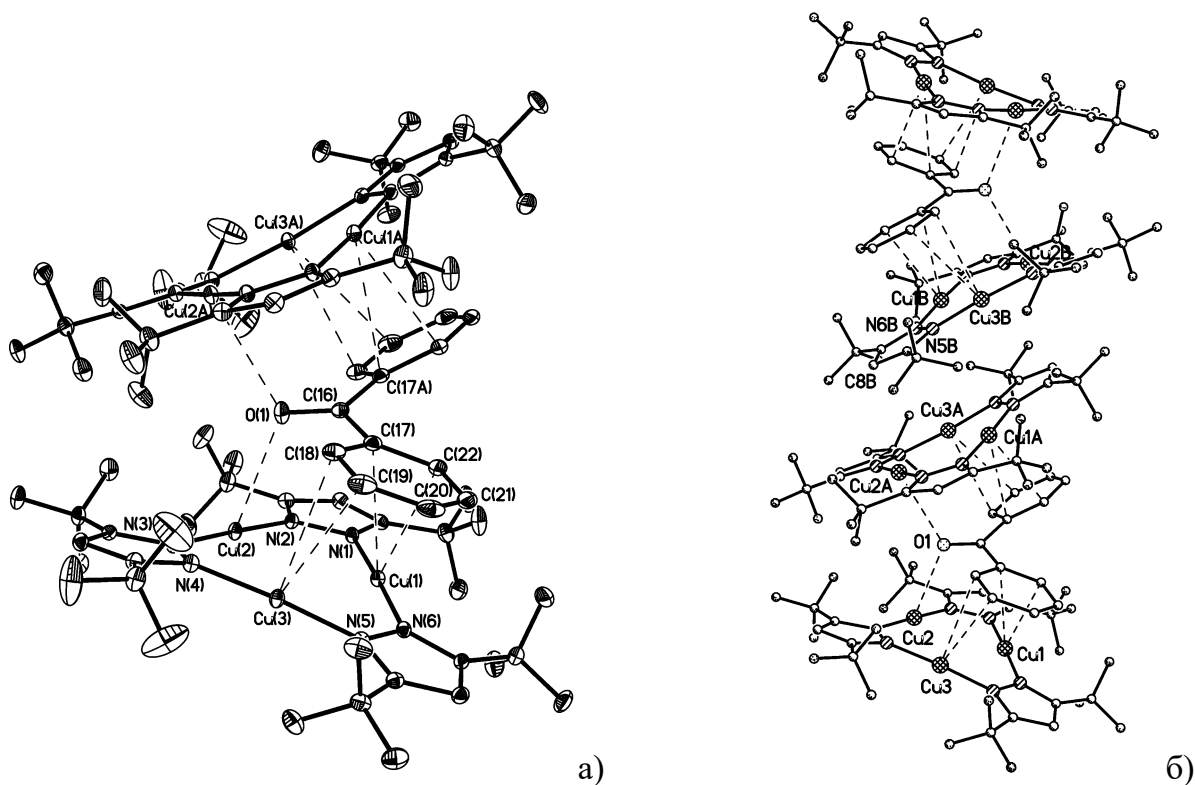


Рисунок 103. Структура сэндвичевого комплекса **89** (атомы водорода не показаны, тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%), $(\text{Ph}_2\text{CO})\{\text{Cu}_3\}_2$ (а) и фрагмент упаковки клиновидных сэндвичевых комплексов в кристалле (б).

Таблица 55. Некоторые длины связей (Å) и валентные углы (град.) в комплексе **89**

Cu(1)-N(6)	1.8667(17)	Cu(2)...O(1)	2.879(4)
Cu(1)-N(1)	1.8674(17)	Cu(1)...C(17)	3.480(2)
Cu(2)-N(2)	1.8568(17)	Cu(1)...C(22)	3.289(2)
Cu(2)-N(3)	1.8566(17)	Cu(3)...C(18)	3.195(2)
Cu(3)-N(5)	1.8679(18)	Cu(3)...C(19)	3.359(3)
Cu(3)-N(4)	1.8638(18)	N(5)...C(19)	3.546(3)
O(1)-C(16)	1.221(4)	N(5)...C(20)	3.388(3)
		N(6)...C(21)	3.315(3)
N(6)-Cu(1)-N(1)	176.66(8)	N(6)...C(22)	3.380(3)
N(2)-Cu(2)-N(3)	177.77(8)	C(7)...C(20)	3.476(3)
N(5)-Cu(3)-N(4)	175.10(8)	C(9)...C(21)	3.491(3)

В кристаллической упаковке **89** можно выделить зигзагообразные цепи из чередующихся клиновидных сэндвичевых комплексов (Рисунок 103б). Аналогичные стопочные структуры реализуются в кристаллах многих сэндвичевых комплексов плоского ртутного макроцикла **L1** и особенно аналогия прослеживается для клиновидных сэндвичевых комплексов с анионами. Принципиальное отличие структуры **89** заключается в том, что в стопках отсутствуют сокращенные межмолекулярные контакты между соседними макроциклами. Два соседних макроцикла $\{\text{Cu}_3\}$ в стопке связаны центром инверсии и расположены параллельно друг другу с заметным боковым сдвигом, так что один из пиразольных фрагментов одного макроцикла находится над центральной частью второго макроцикла. Однако, межплоскостное расстояние 3.71 Å и кратчайшие межатомные расстояния $\text{Cu}(1)\dots\text{Cu}(3)_{1.5-x,0.5-y,1-z}$ 4.388(1) Å, $\text{Cu}(2)\dots\text{C}(8)_{1.5-x,0.5-y,1-z}$ 3.582(3) Å, $\text{Cu}(3)\dots\text{N}(6)_{1.5-x,0.5-y,1-z}$ 3.805(2) Å и $\text{N}(5)\dots\text{N}(6)_{1.5-x,0.5-y,1-z}$ 3.733(3) Å свидетельствуют об отсутствии специфических межмолекулярных взаимодействий, реализации которых, по-видимому, мешают стерические препятствия объемных трифторметильных заместителей в пиразольных циклах.

При комплексообразовании серебряного макроцикла $\{\text{Ag}_3\}$ с бензофеноном из растворов с различным мольным соотношением реагентов выделены два типа комплексов. Двукратный избыток макроцикла приводит к кристаллам, содержащим сэндвичевый комплекс $(\text{Ph}_2\text{CO})\{\text{Ag}_3\}_2$ (**90**), в котором на одну молекулу бензофенона приходится два макроцикла (Рисунок 104), и строение которого во многом аналогично комплексу **89** с медным макроциклом. В кристалле комплекс **90** находится в общем положении и имеет клиновидное строение (двугранный угол между плоскостями $\text{Ag}(1)\text{Ag}(2)\text{Ag}(3)$ и $\text{Ag}(4)\text{Ag}(5)\text{Ag}(6)$ равен 36.6°; угол между плоскостями, проведенными через девять атомов центрального Ag_3N_6 фрагмента каждого макроцикла, составляет 37.4°). Атом кислорода бензофенона координирован только с одним атомом серебра $\text{Ag}(1)\dots\text{O}(1)$ 2.908(5) Å, при этом кратчайшее расстояние от атома кислорода до атома серебра второго макроцикла $\text{Ag}(5)\dots\text{O}(1)$ равно 3.524(5) Å. Как и в медном аналоге **89**, в комплексе **90** реализуются сокращенные контакты между фенильными заместителями

бензофенона и обоими макроциклами, отвечающие $Ag \dots \pi$ и $\pi \dots \pi$ взаимодействиям (Таблица 56).

В стопочной упаковке клиновидных сэндвичевых комплексов **90** имеется ряд существенных отличий от упаковки комплексов **89**. Макроциклы в комплексе **90** заметно отклоняются от плоского строения, принимая чашеобразную форму выгнутую наружу сэндвичевого фрагмента. В результате между соседними макроциклами в стопочной упаковке реализуются сильно сокращенные контакты, включая металлофильное взаимодействие $Ag(6)-Ag(3)_{0.5-x,0.5+y,0.5-z}$ 3.2944(8) Å. Ориентация этих макроциклов относительно друг друга соответствует заслоненной конформации, двугранный угол между средними плоскостями макроциклов составляет 6.3° , расстояние между центроидами макроциклов равно 3.56 Å. Несмотря на заметное искажение планарности макроциклов, в структуре **90** отсутствуют систематически значимые изменения в линейной координации атомов серебра, или в длинах связей $Ag-N$, свидетельствуя об относительной слабости вторичных межмолекулярных взаимодействий.

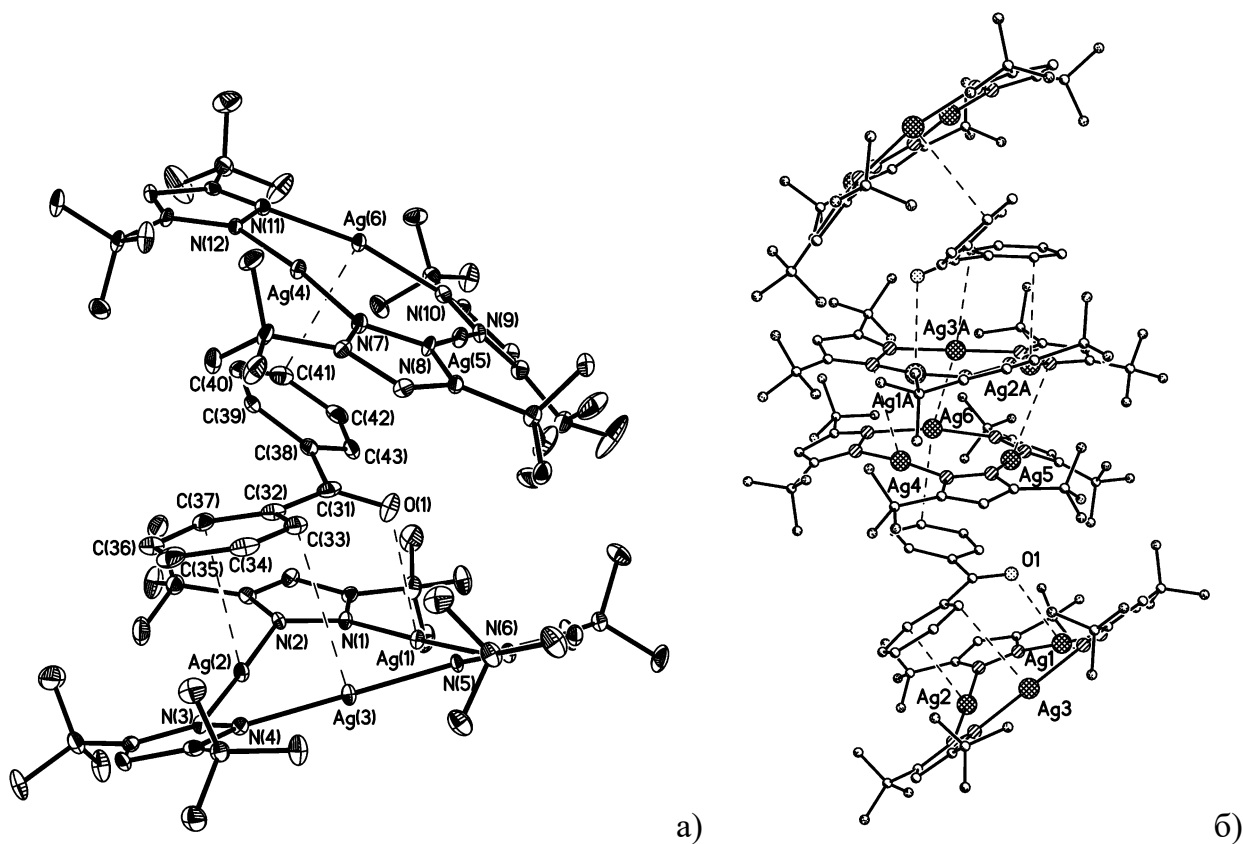


Рисунок 104. Структура сэндвичевого комплекса **90** (атомы водорода не показаны, тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%), $(Ph_2CO)\{Ag_3\}_2$ (а) и фрагмент упаковки клиновидных сэндвичевых комплексов в кристалле (б).

Таблица 56. Некоторые длины связей (Å) и валентные углы (град.) в комплексе **90**

Ag(1)-N(1)	2.113(5)	Ag(4)-N(7)	2.073(5)
Ag(1)-N(6)	2.100(5)	Ag(4)-N(12)	2.081(5)
Ag(2)-N(2)	2.099(5)	Ag(5)-N(8)	2.099(5)
Ag(2)-N(3)	2.090(5)	Ag(5)-N(9)	2.098(5)
Ag(3)-N(4)	2.066(5)	Ag(6)-N(10)	2.088(5)
Ag(3)-N(5)	2.081(5)	Ag(6)-N(11)	2.100(5)
		O(1)-C(31)	1.218(8)
N(6)-Ag(1)-N(1)	173.2(2)	N(7)-Ag(4)-N(12)	174.7(2)
N(3)-Ag(2)-N(2)	178.2(2)	N(9)-Ag(5)-N(8)	174.4(2)
N(4)-Ag(3)-N(5)	179.9(2)	N(10)-Ag(6)-N(11)	169.0(2)
Ag(1)...O(1)	2.908(5)	N(11)...C(40)	3.309(8)
Ag(5)...O(1)	3.524(5)	N(4)...C(35)	3.360(9)
Ag(2)...C(37)	3.229(6)	N(4)...C(34)	3.404(8)
Ag(3)...C(33)	3.245(6)	N(9)...C(43)	3.456(8)
Ag(4)...C(39)	3.420(6)	C(1)...C(43)	3.374(8)
Ag(6)...C(41)	3.325(7)	C(6)...C(35)	3.419(9)
N(12)...C(40)	3.297(8)	C(21)...C(42)	3.490(9)
N(10)...C(42)	3.305(8)		

При кристаллизации из раствора с эквимольным соотношением серебряного макроцикла {Ag₃} и бензофенона выделены кристаллы комплекса **91**, содержащего одну молекулу бензофенона на один макроцикл (Рисунок 105). В пирамидальном комплексе **91** координация бензофенона с макроциклом принципиально отличается от наблюдавшегося в сэндвичевых комплексах **89** и **90**. Атом кислорода карбонильной группы координирован со всеми тремя атомами серебра макроцикла с расстояниями Ag-O 2.768(3), 2.876(4), 2.952(4) Å, <2.87> Å. Следует отметить, что все расстояния существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (1.72 + 1.55 = 3.27 Å). Плоскость кетона C(16)O(1)C(17)C(23) образует с плоскостью

макроцикла Ag(1)Ag(2)Ag(3) угол 69.7°. Фенильные заместители не участвуют в координации с макроциклом.

В кристалле комплексы **91** образуют centrosymmetric димеры (Рисунок 105б) за счет укороченных контактов Ag...Ag (Ag(1)...Ag(1A)_{1-x,1-y,-z} 3.4336(7), Ag(2)-Ag(1A)_{1-x,1-y,-z} 3.6886(6) Å), которые заметно длиннее контактов в аналогичном димере комплексов **76** с триэтиламин-бораном. Межплоскостное расстояние в димере составляет 3.16 Å, боковой сдвиг макроциклов относительно друг друга равен 2.72 Å.

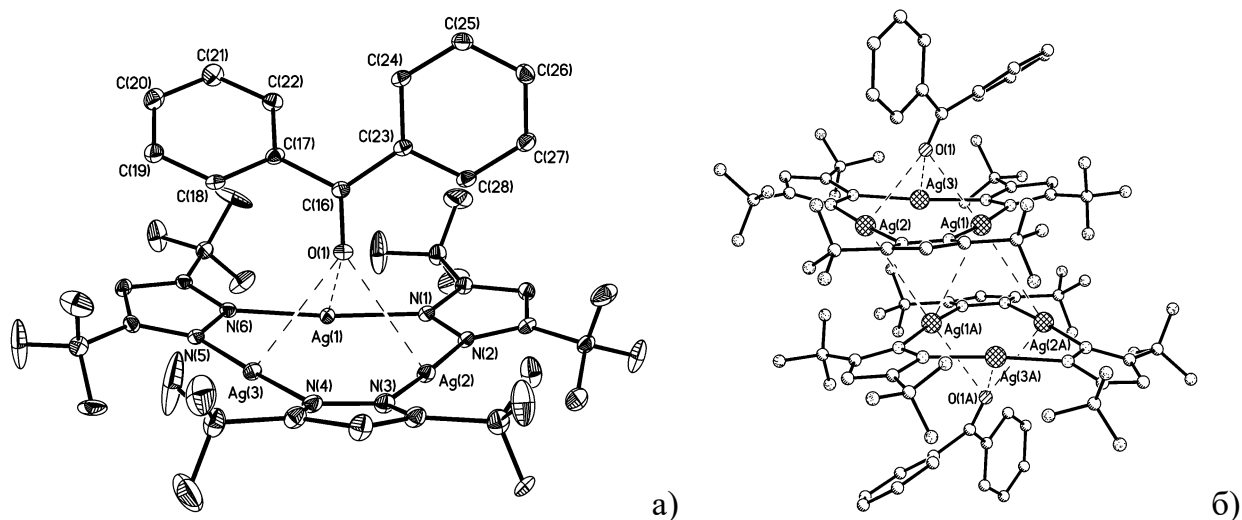


Рисунок 105. Строение пирамидального комплекса **91** (атомы водорода не показаны, тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%), (Ph₂CO){Ag₃} (а), и centrosymmetric димер (б).

Следует отметить, что многоцентровая координация кето-группы типична для комплексов ртути содержащего макроцикла **L1** с различными органическими молекулами (см. раздел 1.5.3.). В том числе и для комплекса макроцикла **L1** с бензофеноном (MUPXIE). В структуре MUPXIE, помимо многоцентровой координации кето-группы, один из фенильных заместителей молекулы бензофенона участвует в стэкинг взаимодействии с одним из тетрафторфениленовых колец макроцикла и одновременно участвует в дополнительной межмолекулярной координации с одним из атомов ртути соседнего макроцикла (Рисунок 30). В результате образуется бесконечный стопочный мотив чередующихся молекул ртутного макроцикла и бензофенона, в котором оба центра координации (атом кислорода кето-группы и π-система

фенильного заместителя) участвуют во взаимодействии с ртутными макроциклами **L1**.

В отличие от металлкарбонильных лигандов, атом кислорода карбонильной группы бензофенона участвует в координации с макроциклами $\{\text{Cu}_3\}$ и $\{\text{Ag}_3\}$. Этот результат согласуется с данными ИК спектроскопии в растворе и твердом состоянии, регистрирующими низкочастотный сдвиг полосы $\nu(\text{CO})$ бензофенона при взаимодействии с макроциклами [302]. Результаты свидетельствуют об образовании в растворе единственного комплекса состава 1:1 с полидентатной координацией карбонильной группы, аналогичной координации с атомами серебра в пирамидальном комплексе **91**. Таким образом, движущей силой комплексообразования бензофенона с макроциклами $\{\text{Cu}_3\}$ и $\{\text{Ag}_3\}$ является кооперативное связывание атома кислорода карбонильной группы кетона с льюисово-кислотными центрами макроциклов. Взаимодействия $\text{M}\dots\pi$ и $\pi\dots\pi$ с участием π -системы ароматических заместителей стабилизируют супрамолекулярную ассоциацию комплексов в кристаллическом состоянии. Этот же вывод справедлив и для комплексов ртутного макроцикла **L1**.

3.2.3.2. Комплексы с ацетилферроценом и фенилацетилферроценом

Выше, на примере комплексов **85** и **86** с ферроценом, показано, что взаимодействие атомов металлов макроциклов $\{\text{Cu}_3\}$ и $\{\text{Ag}_3\}$ с π -системой циклопентадиенильных лигандов заметно прочнее $\text{M}\dots\pi$ взаимодействий с бензолом и его гомологами (Таблица 50). Принимая во внимание координационную активность атома кислорода кетонной группы бензофенона в комплексах **89-91**, представляло интерес изучить комплексообразование макроциклов $\{\text{Cu}_3\}$ и $\{\text{Ag}_3\}$ с ацетилферроценом ($\text{FcC}(\text{O})\text{CH}_3$) и фенилацетилферроценом ($\text{FcC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph}$) с целью выявления предпочтительных центров координации [304].

Кристаллы комплексов ацетилферроцена с $\{\text{Cu}_3\}$ и $\{\text{Ag}_3\}$ получены из эквимольного раствора CH_2Cl_2 /гексан. Оба комплекса в твердом состоянии имеют бипирамидальную структуру аналогичную комплексам **87** и **88**, и содержат две молекулы ферроценильного кетона на одну молекулу макроцикла, $[\text{FcC}(\text{O})\text{CH}_3]_2\{\text{Cu}_3\}$ (**92**) и $[\text{FcC}(\text{O})\text{CH}_3]_2\{\text{Ag}_3\}$ (**93**). Строение комплексов

представлено на Рисунке 106. Связывание в комплексах осуществляется за счет кооперативной координации атома кислорода карбонильной группы со всеми атомами металла макроцикла. Контакты с ферроценильным фрагментом отсутствуют. Величины значимых межатомных контактов приведены в Таблице 57.

Несмотря на общее подобие, в строении комплексов **92** и **93** наблюдаются заметные отличия. Комплекс **92** в кристалле находится в общем положении, при этом медный макроцикл имеет близкое к плоскому строению (максимальное отклонение от средней плоскости, проходящей через атомы меди и азота, составляет 0.08 Å для атома N(5)). Две кристаллографически независимые молекулы FcC(O)CH₃ в комплексе расположены симметрично относительно плоскости макроцикла и между собой связаны псевдоцентром инверсии. Плоскости кетонных групп перпендикулярны средней плоскости макроцикла (двугранные углы составляют 85.2 и 84.7°), вектора C=O связей образуют с плоскостью макроцикла углы 73.8 и 74.8°, а оси ферроценильных фрагментов почти параллельны плоскости макроцикла (соответствующие углы составляют 1.3 и 6.3°) и антипараллельны друг другу (угол между этими векторами составляет 175.0°). Все шесть независимых расстояний Cu...O укладываются в узкий интервал значений 2.567(3)-2.665(3) Å (среднее 2.61 Å), что заметно короче формальной суммы Ван-дер-Вальсовых радиусов 2.95 Å. Эти расстояния также существенно короче наблюдавшегося для сэндвичевого комплекса **89** с Ph₂CO, в котором атом кислорода координирован только с одним атомом металла каждого макроцикла [Cu...O 2.879(4) Å]. Такая существенная разница в длине вторичных координационных связей Cu-O в комплексах **89** и **92** коррелирует с меньшей основностью атома кислорода в бензофеноне, по сравнению с ацетилферроценом, возникающей в результате электроноакцепторных свойств двух фенильных заместителей.

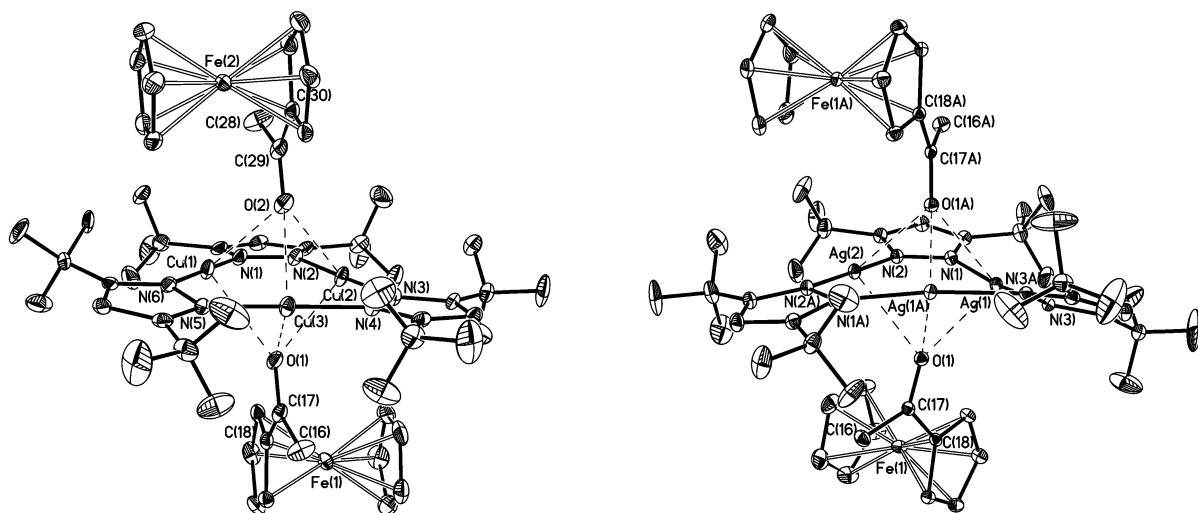


Рисунок 106. Структура бипирамидальных комплексов $[\text{FcC}(\text{O})\text{CH}_3]_2\{\text{Cu}_3\}$ (**92**, слева) и $[\text{FcC}(\text{O})\text{CH}_3]_2\{\text{Ag}_3\}$ (**93**, справа). Атомы водорода не показаны, тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%.

Таблица 57. Некоторые длины связей (Å) и углы (град.) в комплексах **92** и **93**

$[\text{FcC}(\text{O})\text{CH}_3]_2\{\text{Cu}_3\}$ (92)		$[\text{FcC}(\text{O})\text{CH}_3]_2\{\text{Ag}_3\}$ *) (93)	
Cu(1)-O(1)	2.643(3)	Ag(1)-O(1)	2.615(2)
Cu(2)-O(1)	2.567(3)	Ag(1A)-O(1)	2.763(2)
Cu(3)-O(1)	2.587(3)	Ag(2)-O(1)	2.675(2)
Cu(1)-O(2)	2.599(3)		
Cu(2)-O(2)	2.665(3)		
Cu(3)-O(2)	2.624(3)		
Cu(1)-N(1)	1.885(4)	Ag(1)-N(1)	2.136(2)
Cu(1)-N(6)	1.891(3)	Ag(1)-N(3)	2.147(2)
Cu(2)-N(2)	1.883(3)	Ag(2)-N(2)	2.115(2)
Cu(2)-N(3)	1.879(3)		
Cu(3)-N(4)	1.891(3)		
Cu(3)-N(5)	1.880(3)		
O(1)-C(17)	1.238(5)	O(1)-C(17)	1.233(3)
O(2)-C(29)	1.241(5)		
N(1)-Cu(1)-N(6)	176.8(2)	N(1)-Ag(1)-N(3)	174.25(7)
N(3)-Cu(2)-N(2)	177.5(2)	N(2)-Ag(2)-N(2A)	179.07(11)
N(5)-Cu(3)-N(4)	176.8(2)		

*) атомы с индексом А получены из базовых координат симметрическим преобразованием $-x+1, y, -z+1.5$

Наблюдающиеся в **92** длины связей Cu-O соответствуют значениям характерным для вторичных взаимодействий между катионными комплексами двухкоординированной меди(I) с кислородсодержащими перхлорат, сульфат, нитрат, трифлат и другими анионами 2.50-2.75 Å [305, 306, 307, 308]. Свидетельством реализации относительно прочного взаимодействия с частичным переносом заряда, помимо коротких контактов Cu-O, служит и изменение длин валентных связей Cu-N в макроцикле. В комплексе **92** связи Cu-N 1.879(3)-1.891(3) <1.89> Å удлинены по сравнению с длинами связей в структуре самого макроцикла {Cu₃} (1.855(2)-1.863(2) <1.86> Å, Таблица 48). Угловые искажения линейных фрагментов N-Cu-N в структуре **92** не наблюдаются, что, по-видимому, объясняется симметричной координацией гостевых молекул с двух сторон макроцикла.

В отличие от медьсодержащего комплекса **92**, комплекс с серебряным макроциклом **93** в кристалле находится в частном положении на оси симметрии второго порядка, проходящей через атом Ag(2) и середину связи N(3)-N(3A) (Рисунок 106). Несмотря на наличие кристаллографического элемента симметрии комплекс **93** имеет гораздо менее симметричное строение, чем его медный аналог. Макроцикл существенно отклоняется от плоского строения (максимальное отклонение от средней плоскости, проходящей через атомы серебра и азота, составляет 0.24 Å для атомов N(3) и N(3A)). Как и в комплексе **92**, плоскости карбонильных групп практически перпендикулярны средней плоскости макроцикла (соответствующий двугранный угол составляет 84.6°), вектор связи C=O образует с плоскостью макроцикла угол 77.6°, а оси ферроциентных фрагментов почти параллельны средней плоскости макроцикла (соответствующий угол равен 2.4°) и развернуты по отношению друг к другу на 12.7°. Значения длин вторичных взаимодействий Ag...O 2.615(2)-2.763(2) Å (среднее 2.68 Å) ожидаемо несколько больше, чем в медном аналоге, однако также существенно короче формальной суммы ван-дер-ваальсовых радиусов 3.42 Å. Для сравнения в пирамидальном комплексе **91** с аналогичной многоцентровой (кооперативной) координацией карбонильной группы бензофенона с серебряным макроциклом все расстояния Ag...O 2.768(3)-2.952(4) <2.87> Å заметно длиннее. Относительно высокая

прочность многоцентровой координации $\text{Ag}_3 \dots \text{O}$ в комплексе **93** приводит к заметному удлинению валентных связей $\text{Ag}-\text{N}$ 2.115(2)-2.147(2) $\langle 2.13 \rangle$ Å по сравнению со связями в структуре самого макроцикла $\{\text{Ag}_3\}$ (2.081(3)-2.096(3) $\langle 2.09 \rangle$ Å, Таблица 48).

Помимо отмеченных различий в молекулярном строении комплексов **92** и **93**, их супрамолекулярная ассоциация в кристалле также имеет существенные отличия. В кристаллических структурах обоих комплексов можно выделить общий мотив, представляющий собой 1-D стопку, в которой комплексы объединены за счет стэкинг-взаимодействий между молекулами ацетилферроцена соседних комплексов (Рисунок 107). В структуре комплекса **92** с медным макроциклом стэкинг-взаимодействие реализуется между атомами углерода замещенных Cr колец двух кристаллографически независимых молекул ацетилферроцена. Во взаимодействии участвуют все 10 атомов углерода двух Cr колец с расстояниями $\text{C} \dots \text{C}_{0.5-x, 0.5+y, z}$ 3.388(6)-3.602(6) Å, расстояние между плоскостями соседних циклопентаденильных колец 3.45 Å, расстояние между центроидами этих колец 3.47 Å, двугранный угол между плоскостями этих колец 6.3°. В структуре комплекса **93** с серебряным макроциклом стэкинг-взаимодействие реализуется между ацетатным атомом углерода и замещенным Cr кольцом соседней молекулы кетона (имеется только одно сокращенное расстояние $\text{C}(17) \dots \text{C}(22)_{1-x, -y, 1-z}$ 3.241(3) Å, расстояние между плоскостями соседних Cr колец 3.05 Å, расстояние между центроидами этих колец 4.75 Å, двугранный угол между плоскостями этих колец 0.0°). В обоих случаях попарно сближенные молекулы кетона расположены между двумя макроциклическими молекулами, образуя аналог сэндвичевого комплекса. В случае $\{\text{Ag}_3\}$ плоскости макроциклов параллельны, а в случае медьсодержащего аналога $\{\text{Cu}_3\}$ образуют клиновидную структуру с углом 41.4° между плоскостями макроциклов.

Таким образом, структурное исследование комплексов **92** и **93** показывает, что при наличии двух потенциальных центров координации с атомами металлов макроциклов (карбонильная группа и Cr лиганды ферроцена), координация с макроциклом осуществляется исключительно по атому кислорода карбонильной группы.

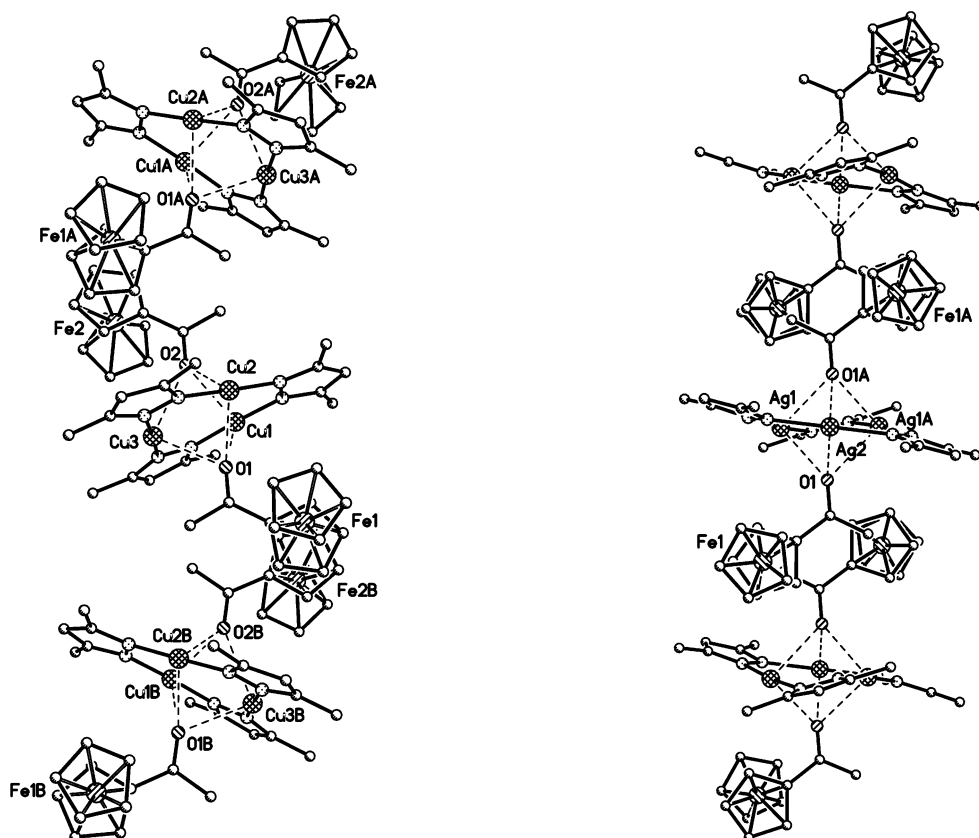


Рисунок 107. Фрагменты 1-D стопок в кристаллических структурах **92** (слева) и **93** (справа). Атомы водорода и фтора не показаны.

При взаимодействии макроциклов $\{\text{Cu}_3\}$ и $\{\text{Ag}_3\}$ с фенилацетилферроценом в кристаллическом состоянии выделен комплекс только с серебряным макроциклом (при медленном упаривании эквимольного раствора в гексане). В кристалле комплекс $[\text{FcC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph}]\{\text{Ag}_3\}$ (**94**) имеет состав 1:1 и пирамидальное строение, как и в случае описанного выше комплекса **91** с Ph_2CO . Комплекс **94** (Рисунок 108) образован за счет кооперативного взаимодействия атома кислорода карбонильной группы со всеми тремя атомами металла макроцикла. Расстояния $\text{Ag}\dots\text{O}$ 2.676(2)-2.908(2) \AA в комплексе **94** принимают в среднем промежуточное значение между средними значениями 2.87 и 2.68 \AA в комплексах **91** с бензофеноном и **93** с ацетилферроценом в соответствии с изменением основных свойств кетонов в ряду $\text{Ph}_2\text{CO} < \text{FcC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph} < \text{FcC}(\text{O})\text{CH}_3$. В соответствии с изменением прочности вторичных координационных связей $\text{Ag}\dots\text{O}$ меняется и степень искажения длин валентных связей $\text{Ag}-\text{N}$ в макроцикле, которые в комплексе **94** принимают значения 2.087(3)-2.133(3) \AA промежуточные между $<2.09>$ и $<2.13>$ \AA в комплексах **91** и **93** соответственно.

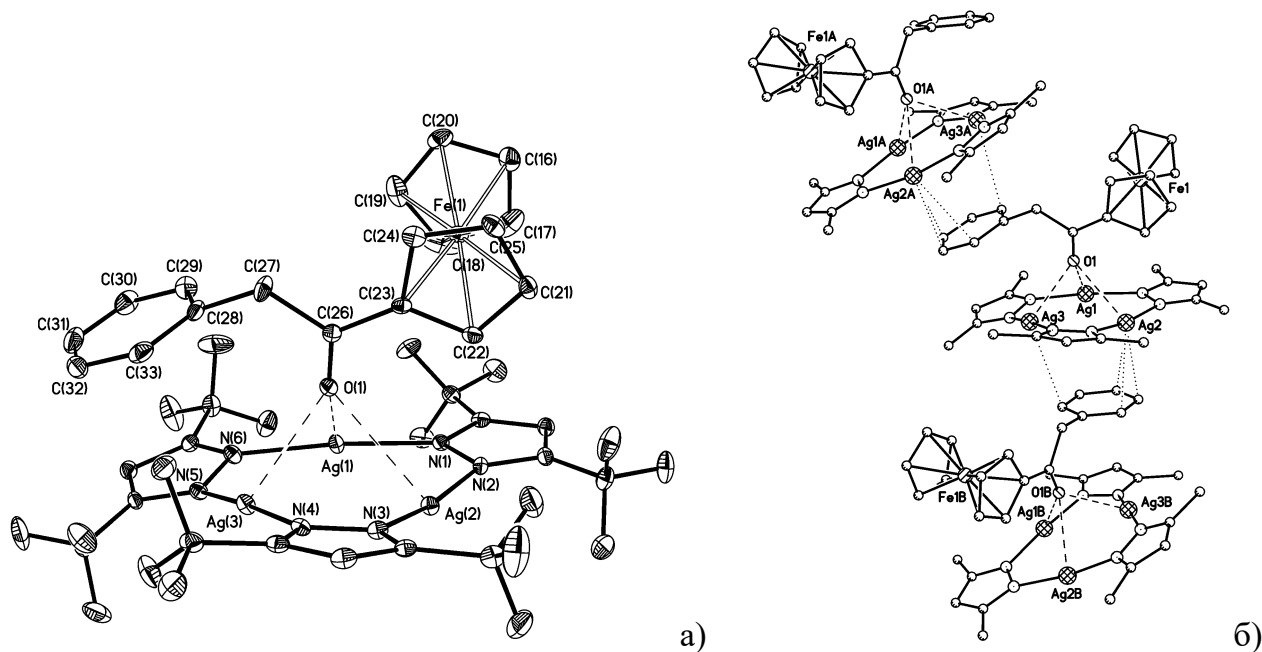


Рисунок 108. а) Структура пирамидального комплекса $[\text{FcC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph}]\{\text{Ag}_3\}$ (комплекс **94**, атомы водорода не показаны, тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%); б) фрагмент 1-D полимерной цепи в кристалле (атомы водорода и фтора не показаны).

Таблица 58. Некоторые длины связей (Å) и углы (град.) в комплексе **94**

$[\text{FcC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph}]\{\text{Ag}_3\}$ (94) [*]			
Ag(1)-O(1)	2.803(2)	Ag(1)-N(1)	2.091(3)
Ag(2)-O(1)	2.908(2)	Ag(2)-N(2)	2.133(3)
Ag(3)-O(1)	2.676(2)	Ag(2)-N(3)	2.129(3)
C(29)-Ag(3A)	3.367(4)	Ag(3)-N(4)	2.111(3)
C(31)-Ag(2A)	3.417(4)	Ag(3)-N(5)	2.117(3)
C(32)-Ag(2A)	3.056(4)	Ag(1)-N(6)	2.087(3)
C(33)-Ag(2A)	3.187(4)	O(1)-C(26)	1.227(4)
		N(6)-Ag(1)-N(1)	174.4(1)
		N(3)-Ag(2)-N(2)	169.8(1)
		N(4)-Ag(3)-N(5)	175.9(1)

^{*} атомы с индексом А получены из базовых координат симметрическим преобразованием $-0.5+x, 1.5-y, z$

Макроцикл {Ag₃} в комплексе **94** заметно отклоняется от плоского строения (максимальный выход из средней плоскости, проходящей через атомы меди и азота, составляет 0.27 Å для атома N(5)). При этом плоскость карбонильной группы несколько отклоняется от перпендикуляра к средней плоскости макроцикла (соответствующий двугранный угол составляет 70.3°), вектор C=O связи образует с плоскостью макроцикла угол 68.3°, а ось ферроценильного фрагмента незначительно наклонена к плоскости макроцикла (соответствующий угол составляет 18.3°). Фенильный заместитель перпендикулярен плоскости кетонной группы (84.9°), а с плоскостью макроцикла образует угол 22.7°.

Наличие в фенилацетилферроцене дополнительного центра координации по сравнению с ацетилферроценом, а именно фенильного заместителя, приводит к существенным различиям в кристаллической структуре комплексов **93** и **94**. В кристаллической структуре комплекса **94** образуются бесконечные стопки состава 1:1 из чередующихся молекул макроцикла и фенилацетилферроцена (Рисунок 108б). Каждая молекула фенилацетилферроцена связана с двумя соседними макроциклами в стопке различным образом: с одним из макроциклов за счет многоцентровой координации атома кислорода СО-группы с тремя атомами серебра (Ag...O 2.676(2)-2.908(2) Å); со вторым макроциклом за счет Ag...π взаимодействия с фенильным заместителем (Ag...C 3.056(4)-3.417(4) Å, плоскость фенильного заместителя параллельна плоскости этого макроцикла с углом между ними 1.7°, расстояние от атома Ag(2) до плоскости фенильного заместителя составляет 3.02 Å, расстояние между центроидами макроцикла и фенильного кольца равно 3.34 Å). Следует отметить, что все межмолекулярные контакты Ag...C_{Ph} (Таблица 58) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов 3.42 Å и укладываются в интервал значений для аналогичных контактов в комплексах серебряного макроцикла с ароматическими молекулами (Таблица 50). Циклопентадиенильные лиганды ферроценильного заместителя не участвуют в межмолекулярных взаимодействиях с макроциклом. В стопке плоскости макроциклов образуют двугранный угол 23.0°.

В случае комплекса **94** с фенилацетилферроценом достаточно сложно решить какое из двух типов взаимодействий между макроциклом и гостевой молекулой (кооперативное взаимодействие атома кислорода карбонильной группы с атомами

серебра, или Ag... π взаимодействия с фенильным заместителем) следует рассматривать как основное (более прочное, структурообразующее). С одной стороны расстояния Ag...O заметно короче расстояний Ag...C и спектральные данные указывают на координацию с атомом кислорода в растворе. С другой стороны, наибольшее искажение линейной координации атомов серебра в макроцикле наблюдается именно для того атома серебра (N(3)-Ag(2)-N(2) 169.8(1)°), который в наибольшей степени участвует во взаимодействии с π системой фенильного заместителя.

В заключение следует подчеркнуть, что в отличие от металлкарбонильных лигандов, для которых нехарактерно образование укороченных контактов с атомами металлов макроциклов {Cu₃} и {Ag₃}, карбонильная группа кетонов активно вступает во взаимодействие с люсовоокислотными центрами этих макроциклов. Прочность координации с макроциклами зависит от донорно-акцепторных свойств заместителей при карбонильной группе и возрастает в ряду Ph₂CO < FcC(O)CH₂Ph < FcC(O)CH₃. Во всех структурах с ацетилферроценом и фенилацетилферроценом ферроценильные фрагменты не участвуют в межмолекулярных взаимодействиях с макроциклами. Установлено, что в присутствии нескольких конкурирующих центров координации в бензофеноне, ацетилферроцене и фенилацетилферроцене (карбонильная группа, π -системы фенильных колец и Cr лигандов ферроцена), координация с атомом кислорода карбонильной группы является структурообразующим взаимодействием при формировании супрамолекулярных комплексов «гость-хозяин» с медь и серебро содержащими макроциклами {[3,5-(CF₃)₂Pz]Cu}₃ и {[3,5-(CF₃)₂Pz]Ag}₃, где 3,5-(CF₃)₂Pz = 3,5-бис(трифторметил)пиразолат. Дальнейшая ассоциация комплексов в кристаллических структурах может происходить либо за счет стэкинг взаимодействий макроциклов с π -системой ароматических заместителей в гостевой молекуле (приводит к формированию сэндвичевых структур, как в комплексах **89** и **90**, или стопочных упаковок, как в структуре комплекса **94**), либо в результате формирования димеров двух соседних макроциклов за счет металлофильных взаимодействий (как в случае пирамидальных комплексов **91** или сэндвичевых комплексов **90**).

3.2.4. Взаимодействие с пентафосфаферроценом

С целью дальнейшего исследования конкурентной способности различных электрононасыщенных лигандов к координации с металлосодержащими макроциклами изучено комплексообразование медьсодержащего макроцикла $\{\text{Cu}_3\}$ с пентафосфаферроценом $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ [309]. Поскольку циклический P_5 лиганд является изоэлектронным аналогом циклопентадиенильного лиганда, можно было ожидать координации атомов меди макроцикла с π -системой фосфорного цикла (по аналогии с ранее описанным комплексом **85** с ферроценом [300]). Однако, наличие у атомов фосфора диффузной неподеленной пары электронов создает альтернативный путь для координации с макроциклом. Именно такой тип координации по неподеленным парам атомов фосфора характерен при образовании координационных полимеров или олигомеров в реакциях пентафосфаферроцена с медь(I) или серебро(I) катионами (см., например, [310, 311, 312, 313]).

Раствор пентафосфаферроцена в гексане зеленого цвета при добавлении макроцикла $\{\text{Cu}_3\}$ меняет окраску на красно-оранжевую, свидетельствуя об образовании нового комплекса с измененной электронной структурой. Согласно спектральным данным (УФ, ИК, ЯМР ^{31}P) макроцикл нацело связывает пентафосфаферроцен и при достижении их эквимолярного соотношения в растворе отсутствуют сигналы исходных реагентов. Использование более полярных и координирующих растворителей, таких как бензол или ацетон (средство макроцикла по отношению к ароматическим молекулам или кетонам хорошо известно), не влияет на протекание реакции и не приводит к диссоциации конечного комплекса при изменении концентрации или соотношения исходных реагентов.

Кристаллы комплекса $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]\{\text{Cu}_3\}$ (**95**) получены при медленном упаривании эквимолярного раствора в CH_2Cl_2 . Комплекс **95** имеет необычное строение (Рисунок 109, Таблица 59).

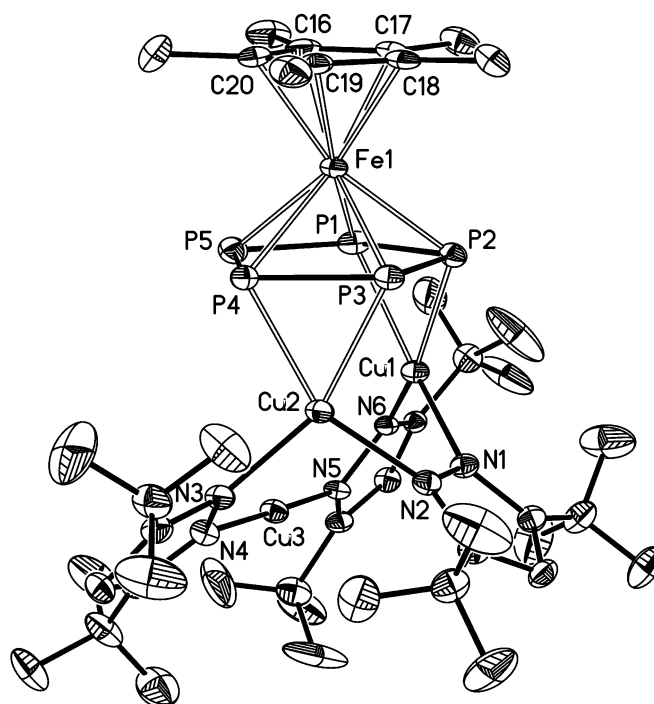


Рисунок 109. Строение комплекса **95**, полученного в реакции макроцикла {Cu₃} с пентафосфаферроценом (атомы водорода не показаны, тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%).

Таблица 59. Основные длины связей (Å) и углы (град.) в комплексе **95**

Cu(1)-P(1)	2.3239(11)	Fe(1)-P(1)	2.3587(11)
Cu(1)-P(2)	2.3073(11)	Fe(1)-P(2)	2.3356(11)
Cu(2)-P(3)	2.3082(11)	Fe(1)-P(3)	2.3394(11)
Cu(2)-P(4)	2.3077(11)	Fe(1)-P(4)	2.3650(11)
Cu(1)-N(1)	2.009(3)	Fe(1)-P(5)	2.3284(12)
Cu(1)-N(6)	1.994(3)	P(1)-P(2)	2.2085(14)
Cu(2)-N(2)	1.981(3)	P(1)-P(5)	2.1389(15)
Cu(2)-N(3)	1.989(3)	P(2)-P(3)	2.1502(13)
Cu(3)-N(4)	1.859(3)	P(3)-P(4)	2.2096(14)
Cu(3)-N(5)	1.862(3)	P(4)-P(5)	2.1393(15)
N(6)-Cu(1)-N(1)	104.05(12)	N(2)-Cu(2)-N(3)	104.67(12)
N(6)-Cu(1)-P(2)	154.03(9)	N(2)-Cu(2)-P(4)	152.25(9)
N(1)-Cu(1)-P(1)	151.46(9)	N(3)-Cu(2)-P(3)	156.25(9)
N(4)-Cu(3)-N(5)	178.77(13)		

Изначально плоский макроцикл перегнут по линии Cu(1)...Cu(2), двугранный угол между плоскостями Cu(1)Cu(2)N(1)N(2) и Cu(1)Cu(2)Cu(3)N(3)N(4)N(5)N(6) составляет 89.0°. Координация с пентафосфаферроценом приводит не только к искажению планарности макроцикла, но проявляется в заметном ослаблении связей атомов Cu(1) и Cu(2) с пиразолатными фрагментами в макроцикле (расстояния Cu-N лежат в интервале 1.981(3)-2.009(3) Å), по сравнению с этими же взаимодействиями с участием атома Cu(3) (расстояния Cu(3)-N(4) 1.859(3) и Cu(3)-N(5) 1.862(3) Å). Для сравнения все расстояния Cu-N в некоординированном макроцикле выровнены и составляют 1.855(2)-1.863(2) <1.859> Å и все углы N-Cu-N линейные 178.4(1)-178.6(1)° (Таблица 48). Фрагмент N(4)-Cu(3)-N(5) в комплексе **95** сохраняет линейное строение, тогда как углы N-Cu-N при атомах Cu(1) и Cu(2), участвующих в связывании с P₅ лигандом, составляют 104.1(1) и 104.7(1)° соответственно. Кроме связей с двумя атомами азота в макроцикле, каждый из атомов Cu(1) и Cu(2) связан с двумя атомами фосфора циклического P₅ лиганда. Координационное окружение этих атомов меди можно рассматривать как плоско-тригональное, рассматривая η²-координацию с атомами фосфора как одно координационное место. Углы при атомах Cu(1) и Cu(2) в среднем составляют N-Cu-N 104°, N-Cu-X 126 и 129°, где X – центр связи P-P. Двугранные углы между плоскостями N₂CuN и PCuP составляют 22.1 и 16.1° для Cu(1) и Cu(2) соответственно.

Координация с макроциклом приводит к значимым изменениям в геометрическом строении пентафосфаферроцена, по сравнению с его некоординированной формой [310]. В комплексе **95** в пятичленном P₅ цикле связи P-P заметно альтернированы: две связи P(1)-P(2) и P(3)-P(4), участвующие в координации с атомами меди, заметно удлинены (среднее 2.209(1) Å), две связи P(1)-P(5) и P(4)-P(5), включающие атом фосфора некоординированный с макроциклом, самые короткие (среднее 2.139(1) Å), а связь P(2)-P(3) имеет промежуточное значение 2.150(1) Å. Для сравнения все связи P-P в некоординированном пентафосфаферроцене выровнены (2.116(2)-2.127(2) Å), а сам цикл плоский (максимальное отклонение от средней плоскости 0.006 Å). При координации с макроциклом фосфорный цикл отклоняется от плоского строения, приобретает конформацию уплощенного конверта с выходом атома P(5) из

плоскости остальных четырех атомов фосфора на 0.089 Å по направлению к атому железа (угол перегиба конверта по линии P(1)...P(4) составляет 4.1°). Разуплощение P₅ цикла коррелирует с варьированием расстояний Fe-P (2.328(1)-2.365(1) <2.345> Å, расстояние Fe-P_{центр} 1.448 Å), которые в среднем заметно короче расстояний Fe-P в некоординированном пентафосфаферроцене (2.361(2)-2.373(2) <2.368> Å, расстояние Fe-P_{центр} 1.535 Å).

Все расстояния Cu-P (2.307(1)-2.324(1) <2.312> Å) сопоставимы и даже немного короче расстояний Fe-P <2.345> Å. Принимая во внимание близкие значения для ковалентных радиусов атомов железа и меди (в работе [46] для этих металлов приводится одинаковое значение 1.32 Å), можно говорить о сопоставимой прочности взаимодействия P₅ лиганда с атомом железа в пентафосфаферроцене и атомами меди макроцикла.

Таким образом, в комплексе **95** реализуется ранее не описанный η²-η² тип координации P₅ цикла пентафосфаферроцена с атомами меди. Высокая прочность этого взаимодействия приводит к искажению строения обеих прореагировавших молекул, и в том числе к беспрецедентному искажению планарности макроцикла {Cu₃}. Единственный пример искажения планарной геометрии макроцикла ранее описан для комплекса (XAKHUN) с бензо[с]циннолином [314], в котором два атома меди макроцикла координированы с двумя атомами азота трициклической молекулы (Рисунок 110б). Перегиб макроцикла в этом комплексе составляет 38° (в комплексе **95** перегиб макроцикла равен 89°). Меньшее искажение планарности макроцикла и меньшее удлинение Cu-N связей (1.929(4)-1.943(4) Å) в комплексе XAKHUN свидетельствуют о менее прочном взаимодействии атомов меди макроцикла с атомами азота молекулы бензо[с]циннолина, по сравнению с π-координацией по кратным связям P-P в пентафосфаферроцене.

В литературе описано строение супрамолекулярного аддукта ртутного макроцикла **L1** с пентафосфаферроценом (комплекс JOVVIB [165], раздел 1.6.2., Рисунок 48а). По сравнению с комплексом **95**, в комплексе с макроциклом **L1** (для удобства сравнения комплекс JOVVIB приведен на Рисунке 110в) реализуется совершенно иной тип координации пентафосфаферроцена. Координация с атомами ртути макроцикла осуществляется исключительно по неподеленным парам электронов атомов фосфора с почти перпендикулярным расположением P₅ лиганда

к плоскости макроцикла (двугранный угол 62.3°). Расстояния Hg...P 3.2878(9)-3.5281(11) Å в комплексе **JOVVIB**, выровненные длины связей P-P $\langle 2.111(4) \rangle$ Å, не отличающиеся от значений в свободном пентафосфаферроцене, и сохранение планарного строения макроцикла **L1** свидетельствуют о слабости взаимодействия гостевой молекулы с макроциклом.

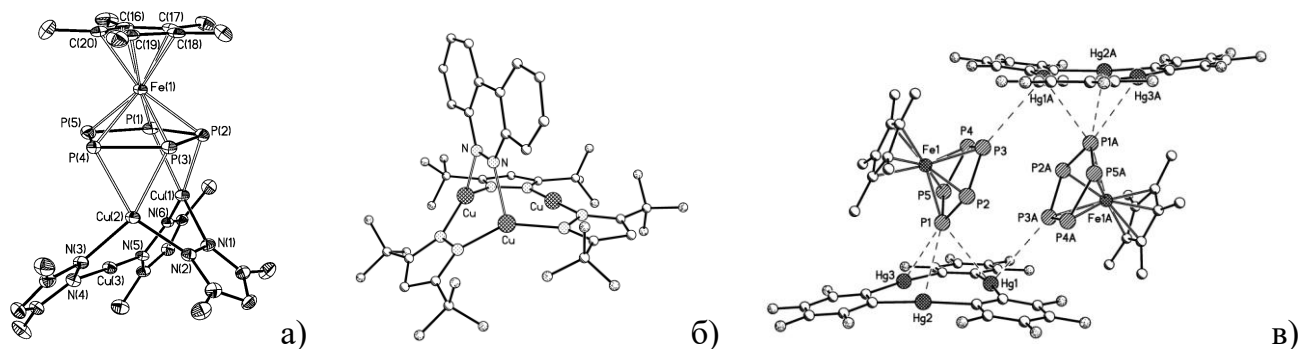


Рисунок 110. Строение комплексов **95** (а, атомы фтора не показаны), **XAKHUN** (б), **JOVVIB** (в).

Структурная перестройка макроцикла {Cu₃} при формировании комплекса **95** свидетельствует об образовании новых прочных координационных связей с гостевой молекулой, что принципиально отличает этот комплекс от всех описанных выше соединений типа «хозяин-гость». Для более подробного анализа химического связывания и электронного строения комплекса **95** выполнены квантово-химические расчеты (в приближении теории функционала плотности с полной оптимизацией геометрии) и рассчитанная волновая функция использована для анализа распределения электронной плотности.

Оптимизация геометрии изолированного комплекса (BP86-D3/TZ2P или V3LYP/6-311++G(d,p) уровень приближения) полностью воспроизводит все характерные особенности строения комплекса **95** в кристалле, включая изгиб макроцикла и координацию двух атомов меди с четырьмя атомами фосфора P₅ лиганда. Наблюдается хорошее соответствие оптимизированной и экспериментальной геометрии комплекса. Анализ функции распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ проведен в рамках теории Р.Бейдера «Атомы в молекулах».

Между атомами меди макроцикла и P₅ лигандом пентафосфаферроцена локализованы четыре связевые критические точки КТ(3,-1) и соответствующие им

связевые пути, соединяющие молекулярные фрагменты (Рисунок 111а). Несмотря на известную проблему локализации связевых КТ(3,-1) в сэндвичевых комплексах, в пентафосфаферроцене между атомом железа и пятичленными лигандами (Ср и P₅) локализуются все ожидаемые КТ(3,-1), соответствующие η⁵-координации каждого из циклических лигандов. Основные характеристики функции ρ(**r**) в КТ(3,-1) приведены в Таблице 60.

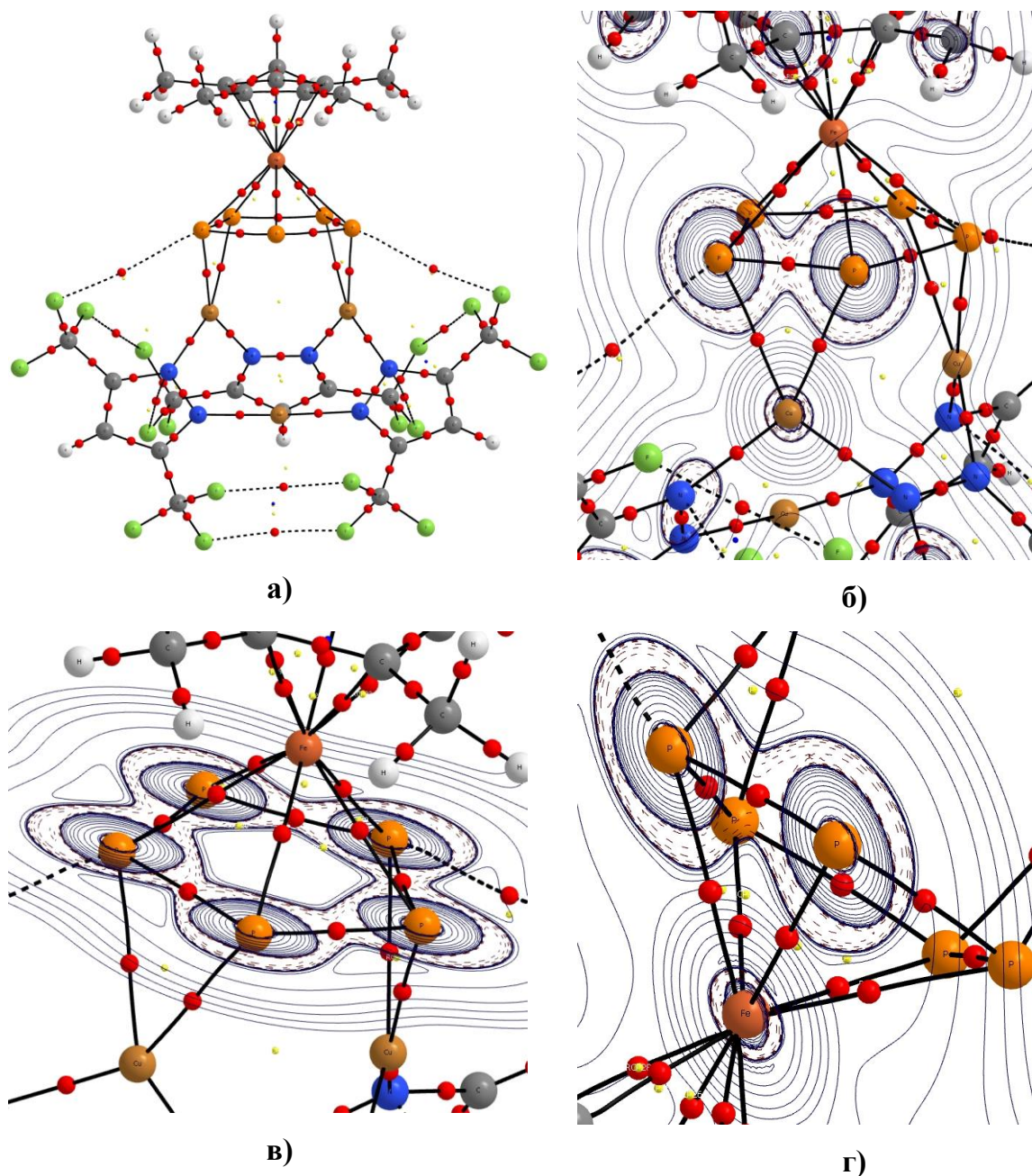


Рисунок 111. а) Молекулярный граф для комплекса **95**, критические точки разных типов обозначены маленькими сферами разных цветов: (3,-1) красные, (3,+1) желтые, (3,+3) синие. Контурные карты Лапласиана $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ для комплекса **95** (изолинии даны в логарифмической шкале) для сечений: б) в плоскости Cu-P-P треугольника, в) в плоскости P₅ лиганда, г) в плоскости Fe-P-P треугольника.

Таблица 60. Характеристики функции $\rho(\mathbf{r})$ в КТ(3,-1) для связей с участием атомов металлов в комплексе **95** (приведены средние значения для каждого типа связи).

Связь	d(PCA), Å	d(DFT), Å	$\rho(\mathbf{r})$, eÅ ⁻³	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, e Å ⁻⁵	ϵ	h_e , a.e.
Fe-P	2.345	2.403	0.43	2.45	0.19	-0.018
Cu-P	2.312	2.399	0.42	1.55	0.32	-0.021
Cu-N ^{a)}	1.993	2.032	0.54	8.65	0.09	-0.010
Cu-N ^{b)}	1.861	1.905	0.73	12.09	0.06	-0.024

^{a)} для атома меди координированного с P₅ лигандом;

^{b)} для атома меди не координированного с P₅ лигандом

Характеристики функции $\rho(\mathbf{r})$ в критических точках (3,-1), отвечающих Cu-P и Fe-P взаимодействиям, полностью совпадают между собой. На Рисунках 111б и 111г приведены сечения лапласиана $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, проведенные через трехчленные CuP₂ и FeP₂ циклы соответственно, демонстрирующие идентичность поведения функции распределения электронной плотности в областях этих взаимодействий. Накопления электронной плотности в окрестностях атомов фосфора в равной степени направлены к атомам меди и железа. Более того значения функции $\rho(\mathbf{r})$ в критических точках связей Cu-P и Fe-P численно совпадают (Таблица 60). Значения $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ в данных КТ(3,-1) имеют положительные значения, а плотность локальной электронной энергии (h_e) имеет отрицательные значения. Это позволяет классифицировать эти взаимодействия как промежуточные (intermediate interactions) [179], обычно относящиеся к полярным ковалентным или донорно-акцепторным связям и характерные для многих типов взаимодействий в координационной сфере металлов, включая М-π взаимодействия [315, 316, 317]. Характеристичные для М-π взаимодействий увеличенные и выровненные значения эллиптичности ϵ в критических точках связей Cu-P подтверждают вовлечение π-плотности P-P связей во взаимодействие с атомами меди. Локализованные в плоскости P₅ лиганда неподеленные пары электронов при атомах фосфора (соответствующие накопления электронной плотности хорошо видны на Рисунке 111в) не участвуют во взаимодействии с атомами меди макроцикла {Cu₃}.

В работе [165] для комплекса ртутьсодержащего макроцикла **L1** с пентафосфофероценом (комплекс **JOVVIB**, Рисунок 110в) взаимодействия Hg-P характеризуются заметно меньшими значениями $\rho(\mathbf{r})$ в КТ(3,-1) между атомами

ртути и фосфора ($0.07-0.10 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) и положительными значениями для $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ и h_e . В терминах теории «Атомы в молекулах» взаимодействия Hg-P относятся к так называемым взаимодействиям закрытых оболочек (closed shell interactions), что подразумевает определяющий вклад электростатических или ван-дер-ваальсовых сил. Таким образом, связывание P_5 лиганда пентафосфаферроцена с макроциклами **L1** и $\{\text{Cu}_3\}$ принципиально отличается не только типом координации - по неподеленным парам электронов атомов фосфора или за счет π -координации по кратным связям P-P, но и природой межатомных взаимодействий Hg-P и Cu-P. Слабые Hg-P контакты ($3.2878(9)-3.5281(11) \text{ \AA}$) не оказывают значимого влияния на строение образующих супрамолекулярный аддукт молекул ртутного макроцикла и пентафосфаферроцена. Более прочные взаимодействия Cu-P ($2.3073(11)-2.3239(11) \text{ \AA}$), имеющие существенный вклад ковалентной составляющей, приводят к заметной перестройке обеих прореагировавших молекул в комплексе **95**. В результате изгиба макроцикла $\{\text{Cu}_3\}$ становится возможным не только донирование π -электронной плотности с P_5 лиганда за счет $\text{HOMO}[\text{Cr}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)] \rightarrow \text{LUMO}\{\text{Cu}_3\}$ взаимодействий, но и обратный перенос электронной плотности с занятых d орбиталей атомов Cu(1) и Cu(2) на вакантные $\text{LUMO}[\text{Cr}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$, дополнительно стабилизирующий комплекс **95** (Рисунок 112). Атомы меди выполняют в данном случае функцию, как кислоты, так и основания Льюиса.

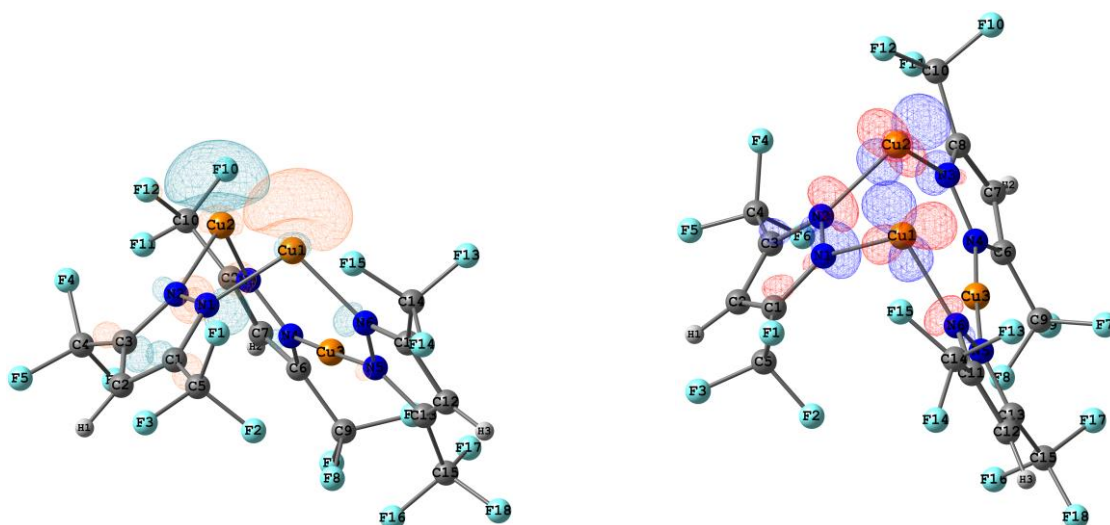


Рисунок 112. LUMO (слева) и HOMO (справа) изогнутого $\{\text{Cu}_3\}$ фрагмента в комплексе **95** (даны изоповерхности на уровне 0.06 a.u. , PBEsol-D3/TZP уровень приближения).

В заключение следует отметить, что координирующие свойства тримерных макроциклических пиразолатов $\{\text{Cu}_3\}$ и $\{\text{Ag}_3\}$ по отношению к разнообразным гостевым молекулам, обладающими Льюисовскими центрами координации (карбонильные соединения, борогидриды, ароматические молекулы и π -лиганды в металлоорганических соединениях) полностью совпадают с описанным в Главе 1 для комплексов ртутного макроцикла **L1** с нейтральными основаниями Льюиса. Особенно явно аналогия прослеживается при сравнении строения комплексов макроциклов **L1**, $\{\text{Cu}_3\}$ и $\{\text{Ag}_3\}$ с одинаковыми гостевыми молекулами: бензофеноном, триэтиламинобораном, ферроценом, нафталином и бензолом. Как и в комплексах с ртутным макроциклом, при комплексообразовании макроциклов $\{\text{Cu}_3\}$ и $\{\text{Ag}_3\}$ с карбонильными соединениями основным типом координации является кооперативное η^3 -связывание атома кислорода гостевой молекулы со всеми тремя атомами металла макроцикла с образованием пирамидальных или бипирамидальных структур, а при координации с π -системой гостевой молекулы образуются сэндвичевые или стопочные структуры за счет многочисленных М- π взаимодействий. Несмотря на отмеченное общее подобие комплексообразования с ртутным макроциклом **L1** и с макроциклическими пиразолатами $\{\text{Cu}_3\}$ и $\{\text{Ag}_3\}$, при анализе строения образующихся аддуктов выявлены характерные отличия.

Во-первых, расстояния Cu-O и Ag-O для η^3 -координации карбонильного атома кислорода или расстояния Cu-C и Ag-C при координации с π -системой гостевой молекулы систематически меньше соответствующих расстояний Hg-O или Hg-C. Принимая во внимание примерно одинаковый размер атомов Hg(II) и Ag(I) (ван-дер-ваальсовы радиусы 1.75 и 1.72 Å соответственно), из структурных данных следует, что кислотность атомов Ag(I) в макроцикле $\{\text{Ag}_3\}$ (и соответственно прочность взаимодействия с основанием Льюиса) выше, чем для атомов Hg(II) в макроцикле **L1**. Проводить подобное сравнение для макроцикла $\{\text{Cu}_3\}$ по структурным данным довольно сложно из-за существенного различия в размерах атомов металлов и явно заниженного значения 1.4 Å для ван-дер-ваальсового радиуса меди.

Во-вторых, в большинстве случаев при координации с гостевой молекулой строение ртутного макроцикла **L1** не меняется, тогда как в макроциклах $\{\text{Cu}_3\}$ и

{Ag₃} происходит существенное искажение линейных фрагментов N-M-N, включая удлинение связей M-N и отклонение угла от идеального значения 180° на 10° и более. С одной стороны это говорит о меньшей устойчивости линейной конфигурации для атомов Cu(I) и Ag(I), по сравнению с Hg(II). С другой стороны можно говорить о большем вкладе обменной составляющей во взаимодействие с гостевой молекулой в случае макроциклических пиразолатов {Cu₃} и {Ag₃}. В наибольшей степени эта особенность проявляется на примере комплекса макроцикла {Cu₃} с пентафосфаферроценом.

В-третьих, супрамолекулярная ассоциация макроциклов в кристаллических структурах, приводя к одинаковым стопочным или димерным мотивам, реализуется за счет принципиально разных межмолекулярных взаимодействий. Ртутные макроциклы объединяются за счет Hg...π и π...π стэкинг взаимодействий. Макроциклы {Cu₃} и {Ag₃} объединяются за счет металлофильных взаимодействий, тогда как стэкинг контакты с участием π-систем пиразольных циклов затруднены из-за стерического влияния трифторметильных групп.

ГЛАВА 4. Экспериментальная часть

4.1. Рентгеноструктурные исследования

В ходе выполнения работы методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов определено молекулярное и кристаллическое строение 93 новых соединений «гость-хозяин» металлосодержащих макроциклов различного строения с анионами и нейтральными молекулами. Все рентгенодифракционные эксперименты выполнены на оборудовании лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН с использованием стандартного программного обеспечения дифрактометров. Выбор параметров сбора экспериментальных данных выполнялся для каждого кристаллического образца в зависимости от свойств конкретного монокристалла, а также от типа использованного дифракционного оборудования:

- на четырехкружных дифрактометрах (Syntex P21, Siemens P3/PC), оборудованных точечными сцинтилляционными детекторами, использовался θ - 2θ тип сканирования с переменной скоростью прохождения профиля в зависимости от интенсивности дифракционного отражения, съемка велась в независимой области обратного пространства в соответствии с точечной группой симметрии кристалла;
- на трехкружных дифрактометрах (Bruker SMART 1000 CCD, Bruker SMART APEX II), оборудованных двухкоординатными детекторами, использовался ω тип сканирования, шаг и время сканирования одного фрейма определялись исходя из отражающей способности и степени мозаичности кристаллического образца, съемка велась во всей области обратного пространства.

Для всех соединений, представленных в диссертации, принципиально соблюдение следующих экспериментальных условий: 1) съемка при низких температурах для минимизации эффектов тепловых колебаний атомов в больших часто нежестких молекулярных единицах многокомпонентных кристаллических соединений, а также для предотвращения разложения монокристаллических образцов во время проведения рентгенодифракционного эксперимента в случае неустойчивых при нормальных условиях соединений; 2) тщательный учет эффектов поглощения рентгеновского излучения в образце для соединений,

содержащих большое число атомов металлов, особенно в случае ртутисодержащих соединений.

Использование на первых этапах работы дифрактометров с точечными детекторами по объективным причинам не позволяло в полной мере соблюсти одновременное выполнение этих условий. Дело в том, что устройство существующих низкотемпературных приставок для 4-х круглых дифрактометров заметно ограничивает доступные области сканирования обратного пространства и делает невозможным эмпирический учет поглощения по кривым азимутального сканирования (ψ -кривые), а применение математических процедур (например, с использованием программы DIFABS [318]) часто приводит к физически неосмысленным результатам. Этим объясняется относительно невысокая точность структурных данных для соединений, исследованных на 4-х круглых дифрактометрах с точечным детектором. Кроме того, такие эксперименты требовали больших временных и материальных ресурсов, что существенно ограничивало число исследованных соединений.

Принципиальное изменение произошло в начале 2000-х годов с появлением дифрактометров нового поколения, оснащенных двухкоординатными детекторами. Возможность оперативного (несколько часов) сбора экспериментальных данных при низких температурах (100–120K) и разработанные методики учета поглощения, основанные на многократном измерении симметрически эквивалентных рефлексов (например, с использованием программы SADABS [319]), позволили существенно повысить точность структурных данных и проводить исследования для больших рядов соединений.

Все структуры (Mo-K α , графитовый монохроматор, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) расшифрованы прямым методом с последующим уточнением полноматричным МНК по F^2 с использованием комплекса программ SHELX разных версий [320, 321, 322]. Все неводородные атомы в большинстве структур уточнены в анизотропном приближении. В ряде случаев на анизотропные параметры атомных смещений отдельных атомов налагались ограничения с помощью инструкций ISOR, EADP. В некоторых структурах атомы с частичной заселенностью в неупорядоченных фрагментах уточнены с изотропными тепловыми параметрами. Атомы водорода органических фрагментов уточнялись в приближении жесткого тела (модель

«наездника»). В тех случаях, когда это позволяло качество дифракционных данных, атомы водорода функциональных групп (ОН в спиртах или воде, ВН в борогидридах) найдены из разностных карт электронной плотности и уточнены с изотропными тепловыми параметрами. Подробное описание рентгенодифракционных экспериментов и особенностей уточнения структур изложено в статьях, в которых описывается строение изученных соединений. Основные кристаллографические данные, условия рентгенодифракционных экспериментов и параметры уточнения для исследованных соединений приведены в Приложении (Таблица П1).

4.2. Квантово-химические расчеты

Квантово-химические расчеты кристаллических структур комплексов состава 1:1 с EtOH **55** и ТГФ **58** проведены с помощью программы VASP 4.6.31 [323]. Для описания валентных электронов использовали базисный набор плоских волн с предельной кинетической энергией 400 эВ. Обменный и корреляционный вклад в полную энергию вычислен с помощью функционала PBE [324]. Оптимизацию проводили до тех пор, пока максимальные силы на атомах и величины изменения энергии не превышали $0.02 \text{ эВ } \text{Å}^{-1}$ и 10^{-3} эВ соответственно. Параметры элементарной ячейки приняты равными экспериментальным значениям и далее не оптимизировались. для проведения Топологический анализ функции распределения электронной плотности $\rho(r)$, полученной отдельным расчетом оптимизированной кристаллической структуры, проводился с использованием программы AIM, часть программного пакета AVINIT [325].

Для выявления наиболее прочных ассоциатов в кристаллических структурах четырех полиморфных модификаций макроцикла **L1** использовался энергетический подход, основанный на расчетах энергии парных межмолекулярных взаимодействий (расчет в программе ORCA [326] с использованием приближения B97-D3/def2-TZVP). Молекулярные пары включали центральную (базовую) молекулу и молекулы из первой координационной сферы. В качестве критерия для выбора молекул первой координационной сферы использовали величину, равную $r_{vdw}(1)+r_{vdw}(2)+0.5 \text{ Å}$. Если расстояние между какой-либо парой атомов двух соседних молекул меньше этой величины, то молекулы

рассматривались как ближайшие соседи (определено с использованием опции «Molecular Shell Calculation», реализованной в программе Mercury CSD [327]). Геометрия молекулярных пар взята из рентгеновских данных без дальнейшей оптимизации. Энергия взаимодействия между молекулами в каждой паре получена как разница между энергией димера и удвоенной энергией мономера ($E_{\text{int}} = E_{\text{dimer}} - 2 \times E_{\text{monomer}}$).

Оптимизация наиболее энергетически выгодных димеров макроцикла L1 с последующим анализом расчетной электронной плотности. Для оптимизации использована программа GAUSSIAN [328]. Задавая в качестве начальных условий геометрию димера из данных PCA, проводили оптимизацию с использованием функционалов B3LYP-D3(BJ) (обобщенное градиентное приближение с включением эмпирической поправки на дисперсионные взаимодействия), CAM-B3LYP (обобщенное градиентное приближение с разделением обменного интеграла на вклады, описывающие отдельно поведение электронов вблизи и вдали от ядер с использованием стандартной функции ошибок, что отчасти должно улучшать описание невалентных взаимодействий) и M052X (модифицированное градиентное приближение, специально разрабатывался для корректного учета невалентных взаимодействий). Использование приближений M052X/Stuttgart RSC 1997 ECP и B3LYP-D3(BJ)/Def2-TZVP позволило оптимизировать энергию и воспроизвести строение всех четырех димерных ассоциатов, наблюдаемых в кристаллических структурах, с приемлемой точностью. Для более корректного описания электронной плотности мы выбрали функционал M052X, не содержащий эмпирическую дисперсионную поправку. Оптимизация проводилась с использованием уровня приближения M052X/Stuttgart RSC 1997 ECP (для атомов углерода и фтора использовался базисный набор 6-31G*). Энергию взаимодействия оценивали как разницу между энергией димера и энергией составляющих его молекул с учетом BSSE и ZPVE поправок. Анализ рассчитанной функции электронной плотности проводили с помощью программы AIMALL [329].

4.3. Использование Кембриджского банка структурных данных (КБСД)

Поиск наиболее устойчивых супрамолекулярных ассоциатов в кристаллических структурах соединений макроцикла L1 проводили с использованием опции «Solid

Form», реализованной в программе Mercury CSD [327], а также с разбиением пространства с использованием молекулярных полиэдров Вороного-Дирехле в комплексе программ ToposPro [330]. Выбор структур (84 нейтральных комплекса и 4 полиморфа макроцикла) для анализа проводился с помощью КБСД (версия 2016 года), из рассмотрения исключены кристаллические структуры анионных комплексов, структуры, содержащие неупорядоченные фрагменты, а также повторяющиеся данные. Полный список проанализированных структур с рефкодами согласно КБСД приведен в Таблице 37. Специфические особенности межмолекулярных взаимодействий в кристаллических структурах изучались с использованием молекулярных поверхностей Хиршфельда, анализ которых реализован в программном пакете CrystalExplorer3.0 [331].

Кристаллохимический анализ с использованием программных пакетов ToposPro и CrystalExplorer3.0 выполнен к.х.н. А.В.Вологжаниной, квантово-химические расчеты выполнены д.х.н. А.А.Корлюковым, д.х.н. О.А.Филипповым, к.х.н. К.Ю.Супоницким, к.х.н. А.Ф.Смольяковым, к.х.н. И.В.Федяниным, термический анализ выполнен д.х.н. Ж.В.Доброхотовой (ИОНХ РАН).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Созданы кристаллохимические основы координационной химии нового класса соединений с необычным типом молекулярной архитектуры, в которых в качестве центральной комплексообразующей частицы выступает анион или основной атом неметалла. Основываясь на результатах собственных рентгеноструктурных исследований кристаллического строения металлосодержащих макроциклов и их комплексов с анионами и нейтральными молекулами и с привлечением литературных данных о строении родственных соединений, результатов спектроскопических исследований и квантовохимических расчетов сделаны следующие *выводы*:

1. Предложена классификация типов устойчивых архитектур комплексов в кристаллах: *пирамида*, *бипирамида*, *сэндвич*, *многопалубный сэндвич* и комплексы с координацией в полости макроцикла, и определены структурные факторы, определяющие тип образующихся архитектур (размер полости, наличие стерических заместителей в органических лигандах, конформационная нежесткость макроцикла).
2. Установлено, что основным способом связывания нуклеофильного центра гостевой молекулы с макроциклической молекулой хозяина является симметричная координация со всеми атомами металла. Предпочтительность полидентатной координации обусловлена кооперативным характером взаимодействия.
3. Показано, что природа кооперативного связывания галогенид-анионов с ртутьсодержащими макроциклами не зависит от числа атомов ртути (от трех до пяти) или строения органических лигандов (ароматические или алифатические), объединяющих атомы ртути в циклическую систему.
4. Предложена модель связывания нейтральной гостевой молекулы с атомами ртути макроцикла, учитывающая различия электронного строения нуклеофильного центра в нитрильных, карбонильных, нитроксильных, эфирных и тиоэфирных группах.
5. Впервые описаны макроциклы, в которых атомы ртути объединены в циклическую систему перфторированными бифениленовыми лигандами.

Структурно охарактеризованы комплексы этих макроциклов с галогенид-анионами и нейтральными гостевыми молекулами.

6. Продемонстрировано, что в среде координирующих растворителей одновременно могут сосуществовать комплексы с разным числом молекул растворителя, вплоть до полного координационного насыщения каждого атома ртути, препятствуя координации с гостевыми молекулами.
7. Установлено, что макроциклические пиразолаты меди и серебра проявляют свойства полидентатной кислоты Льюиса по отношению к нейтральным карбонильным и металлоорганическим соединениям. Образующиеся молекулярные архитектуры структурно подобны комплексам ртутьсодержащих макроциклов.
8. Установлено, что в комплексах медь- и серебросодержащих макроциклов с гостевыми молекулами, имеющими несколько конкурирующих нуклеофильных центров, структурообразующим взаимодействием является координация атомов металла с атомом кислорода карбонильной группы. Взаимодействия с участием π -системы ароматических заместителей стабилизируют супрамолекулярную ассоциацию комплексов в кристалле.
9. Обнаружена способность металлосодержащих макроциклических молекул формировать стабильные супрамолекулярные ассоциаты в кристалле (за счет Hg... π и π ... π стэкинг взаимодействий между ртутьсодержащими макроциклами или за счет металлофильных взаимодействий между макроциклическими пиразолатами меди и серебра), что перспективно с точки зрения направленного дизайна новых кристаллических молекулярных материалов на основе описанных макроциклов.

Список литературы

-
- ¹ C. J. Pedersen. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89(26), 7017-7036.
- ² B. Dietrich, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage. Diaza-polyoxa-macrocycles et macrobicycles. *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 10(34), 2885-2888.
- ³ B. Dietrich, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage. Les cryptates. *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 10(34), 2889-2892.
- ⁴ H. E. Simmonds, C. H. Park. Macrobicyclic amines. III. Encapsulation of halide ions by in,in-1,(k + 2)-diazabicyclo[k.l.m.]alkane ammonium ions. *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90(9), 2431-2432.
- ⁵ Дж. В. Стивд, Дж. Л. Этвуд, Супрамолекулярная химия, Москва, ИКЦ «Академкнига», 2007 [J.W. Steed, J.L. Atwood, Supramolecular chemistry, John Wiley & Sons Ltd, 2000].
- ⁶ Дж. Л. Сесслер, Ф. А. Гейл, Вон-Сеоб Хо, Химия анионных рецепторов, Москва, Изд-во «УРСС», 2011 [J.L. Sessler, P.A. Gale, Won-Seob Cho, Anion Receptor Chemistry, Cambridge, UK, 2006].
- ⁷ D. E. Kaufmann, A. Otten. The Search for Selective, Neutral Anion Receptors. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**, 33(18), 1832-1834.
- ⁸ X. Yang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne. "[12]Mercuracarborand-4", the First Representative of a New Class of Rigid Macrocyclic Electrophiles: The Chloride Ion Complex of a Charge-Reversed Analogue of [12]Crown-4. *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **1991**, 30(11), 1507-1508.
- ⁹ P. Yates, P. Eaton. Acceleration of the Diels-Alder reaction by aluminum chloride. *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82(16), 4436-4437.
- ¹⁰ T. Inukai, T. Kojima. Catalytic Actions of Aluminum Chloride on the Isoprene-Methyl Acrylate Diels-Alder Reaction. *J. Org. Chem.*, **1966**, 31(4), 1121-1123.
- ¹¹ M. J. Biallas, D. F. Shriver. Chelate Adducts Containing a Bidentate Electron-Pair Acceptor. 1,2-Bis-(difluoroboryl)ethane. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 375-376.
- ¹² D. F. Shriver, M. J. Biallas. Observation of the Chelate Effect with a Bidentate Lewis Acid, F₂BCH₂CH₂BF₂. *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 1078-1081.
- ¹³ M. J. Biallas. Difunctional Lewis acids. IV. *cis*-1,2-Bis(dihaloboryl)cyclohexanes. *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 1320-1322.
- ¹⁴ J. D. Wuest, B. Zacharie. Multidentate Lewis acids. Halide complexes of 1,2-phenylenedimercury dihalides. *Organometallics*, **1985**, 4, 410-411.

-
- ¹⁵ A. L. Beauchamp, M. J. Olivier, J. D. Wuest, B. Zacharie. Multidentate Lewis Acids. Crystal Structure of the 2:1 Adduct of 1,2-Phenylenedimercury Dichloride with Tetraphenylphosphonium Chloride. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 73-77.
- ¹⁶ A. L. Beauchamp, M. J. Olivier, J. D. Wuest, B. Zacharie. Multidentate Lewis Acids. Crystal Structure of the 1:1 Complex of Dichloro-1,2-phenylenedimercury with Dimethylformamide. *Organometallics* **1987**, *6*, 153-156.
- ¹⁷ M. Simard, J. Vaugeois, J. D. Wuest. Multidentate Lewis Acids. Simultaneous Coordination of a Carbonyl Oxygen Atom by Four Lewis Acids. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 370-372.
- ¹⁸ J. Vaugeois, M. Simard, J. D. Wuest. Multiple Coordination of Carbonyl Compounds by Multidentate Main Group Lewis Acids. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 55-73.
- ¹⁹ M. Newcomb, A. M. Madonik, M. T. Blanda, J. K. Judice. Macrocycles containing tin. ¹¹⁹Sn NMR studies of chloride binding by Lewis acidic tin compounds. *Organometallics*, **1987**, *6*, 145-150.
- ²⁰ M. Newcomb, J. H. Horner, M. T. Blanda, P. J. Squattrito. Macrocycles containing tin. Solid complexes of anions encrypted in macrobicyclic Lewis acidic hosts. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 6294-6301.
- ²¹ K. Jurkschat, H. G. Kuivila, S. Liu, J. A. Zubietta. 1,5,9-Tristannacyclododecanes as Lewis acids. Novel structure of a chloride complex. *Organometallics*, **1989**, *8*, 2755-2759.
- ²² M. Schulte, M. Schurmann, K. Jurkschat. [cyclo-CH₂{Sn(Cl₂)CH₂Si(Me₂)₂O}]: Synthesis and complexation behavior of a novel, cyclic, bidentate Lewis acid and its conversion into a tin-containing fluorosilane with intermolecular Si-F...Sn bridges. *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 347-355.
- ²³ K. Jurkschat, A. Ruhlemann, A. Tzschach. Synthese und transporteigenschaften von 1,1,6,6,11,11-hexamethyl-1,6,11-tristannacyclopentadecan. *J. Organomet. Chem.*, **1990**, *381*, C53-C56.
- ²⁴ M. E. Jung, H. Xia. Synthesis and transport properties of 12-silacrown-3, a new type of anion complexing agent. *Tetrahedron Lett.*, **1988**, *29*, 297-300.
- ²⁵ J. D. Wuest. Multiple coordination and activation of Lewis bases by multidentate Lewis acids. *Acc. Chem. Res.*, **1999**, *32*, 81-89.
- ²⁶ T. J. Wedge, M. F. Hawthorne. Multidentate carborane-containing Lewis acids and their chemistry: mercuracarborands. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *240*, 111-128.
- ²⁷ В. Б. Шур, И. А. Тихонова. Перфторированные полимеркурамакроциклы как антикрауны. Применение в катализе. *Изв. АН, сер. хим.*, **2003**, №12, 2401-2416.
- ²⁸ V. B. Shur, I. A. Tikhonova. Anticrowns, in: J. L. Atwood, J. W. Steed (Eds.), *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, Marcel Dekker, New York, **2004**, p. 68-75.

-
- ²⁹ T. J. Taylor, C. N. Burrell, F. P. Gabai. Lewis Acidic Behavior of Fluorinated Organomercurials. *Organometallics*, **2007**, *26*, 5252-5263.
- ³⁰ J. D. Wuest, B. Zacharie. Multidentate Lewis acids. Complex of a Macrocyclic Tetradentate Organomercuric Perfluoroglutarate. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4714-4715.
- ³¹ F. Nadeau, M. Simard, J. D. Wuest. Multidentate Lewis acids. Complex of a macrocyclic host with a bidentate guest. *Organometallics*, **1990**, *9*, 1311-1314.
- ³² J. Vaugois, M. Simard, J. D. Wuest. Quadruple Coordination of the Carbonyl Oxygen Atom of an Amide by a Cyclic Tetradentate Lewis Acid. *Organometallics*, **1998**, *17*, 1215-1219.
- ³³ X. Yang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne. Macrocyclic Lewis Acid Host-Halide Ion Guest Species. Complexes of Iodide Ion. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 380-382.
- ³⁴ X. Yang, S. E. Johnson, S. I. Khan, M. F. Hawthorne. Multidentate Macrocyclic Lewis Acids: Release of “[12]Mercuracarborand-4” from Its Iodide Complex and the Structure of Its Tetra(tetrahydrofuran) Dihydrate Complex. *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **1992**, *31*(7), 893-896.
- ³⁵ M. F. Hawthorne, X. Yang, Z. Zheng. Host-guest chemistry of anion-complexation by macrocyclic multidentate Lewis acids. *Pure Appl. Chem.*, **1994**, *66*, 245-254.
- ³⁶ X. Yang, C. B. Knobler, Z. Zheng, M. F. Hawthorne. Host-Guest Chemistry of a New Class of Macrocyclic Multidentate Lewis Acids Comprised of Carborane-Supported Electrophilic Mercury Centers. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 7142-7159.
- ³⁷ M. F. Hawthorne, Z. Zheng. Recognition of electron-donating guests by carborane-supported multidentate macrocyclic Lewis acid hosts: Mercuracarborand chemistry. *Acc. Chem. Res.*, **1997**, *30*, 267-276.
- ³⁸ I. H. A. Badr, R. D. Johnson, M. Diaz, M. F. Hawthorne, L. G. Bachas. A Selective Optical Sensor Based on [9]Mercuracarborand-3, A New Type of Ionopore with a Chloride Complexing Cavity” *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 4249-4254.
- ³⁹ P. Sartori, A. Golloch. Darstellung und Eigenschaften von Tetrafluorphthalsäure-Derivaten. *Chem. Ber.*, **1968**, *101*(6), 2004-2009.
- ⁴⁰ P. G. Cookson, G. B. Deacon. Organomercury Compounds. XVI. Thermal decomposition reactions of mercuric arenesulphonate dehydrates. *Aust. J. Chem.*, **1973**, *26*, 541-555.
- ⁴¹ C. M. Woodard, C. Hughes, A. G. Massey. Perfluorophenyl derivatives of the elements: XXIX. The synthesis of some heterocycles of Hg, S, Se, Te, As and Sb. *J. Organomet. Chem.*, **1976**, *112*, 9-19.
- ⁴² M. C. Ball, D. S. Brown, A. G. Massey, D. A. Wickens. A reinvestigation of o-phenylenemercurials. IV. Adducts of perfluorotribenzo[b,e,h][1,4,7]trimercuronin and the crystal

and molecular structure of its 1:1 4-phenylpyridine solvate. *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 206, 265-277.

⁴³ В. Б. Шур, И. А. Тихонова, П. В. Петровский, М. Е. Вольпин. Комплексообразование тримерной *o*-фениленртути с галогенид-анионами и межфазный катализ реакции азосочетания. *Металлоорг. Химия*, **1989**, 2, 1431-1432.

⁴⁴ В. Б. Шур, И. А. Тихонова, А. И. Яновский, Ю. Т. Стручков, П. В. Петровский, С. Ю. Панов, Г. Г. Фурин, М. Е. Вольпин. Полипалубный сэндвичевый комплекс тримерной перфтор-*o*-фениленртути с иодид-анионом. *Докл. АН СССР*, **1991**, 321, 1002-1004.

⁴⁵ V. B. Shur, I. A. Tikhonova, A. I. Yanovsky, Yu. T. Struchkov, P. V. Petrovskii, S. Yu. Panov, G. G. Furin, M. E. Vol'pin. Crown Compounds for Anions. Unusual Complex of Trimeric Perfluoro-*o*-phenylenemercury with the Bromide Anion Having a Polydecker Sandwich Structure. *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 418, C29-C32.

⁴⁶ B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez. Covalent radii revisited. *Dalton Trans.*, **2008**, 2832-2838.

⁴⁷ R. D. Shannon, C. T. Prewitt. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. *Acta Cryst.*, **1969**, B25, 925-946.

⁴⁸ L. G. Kuz'mina, Yu. T. Struchkov. Structural Chemistry of Organomercury Compounds. Role of Secondary Interactions. *Croat. Chem. Acta*, **1984**, 57, 701-724.

⁴⁹ Л. Г. Кузьмина. Вторичные связи и их роль в химии. *Координационная химия*, **1999**, 25, 643-663.

⁵⁰ Л. Г. Кузьмина. Вторичные связи в комплексах тяжелых постпереходных металлов (Hg(II) и Au(I)) с органическими лигандами. Докт. дис. 1990. ИОНХ РАН.

⁵¹ K. I. Tugashov, D. A. Gribanyov, F. M. Dolgushin, A. F. Smol'yakov, A. S. Peregudov, M. Kh. Minacheva, I. A. Tikhonova, V. B. Shur. Coordination Chemistry of Anticrowns. Synthesis and Structures of Double-Decker Sandwich Complexes of the Three-Mercury Anticrown (*o*-C₆F₄Hg)₃ with Halide Anions Containing and Not Containing Coordinated Dibromomethane Molecules. *Organometallics*, **2016**, 35, 2197-2206.

⁵² С. С. Бацанов. Экспериментальные основы структурной химии. Москва, Издательство стандартов, 1986.

⁵³ M. J. Bayer, S. S. Jalisatgi, B. Smart, A. Herzog, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne. B-Octamethyl-[12]Mercuracarborand-4 as Host for "Naked" Fluoride Ions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 116, 1890-1893.

⁵⁴ P. Jutzi. Main-group metallocenes: Recent developments. *Pure Appl. Chem.*, **1989**, 61(10), 1731-1736.

-
- ⁵⁵ P. Jutzi, N. Burford. Structurally Diverse δ -Cyclopentadienyl Complexes of the Main Group Elements. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969-990.
- ⁵⁶ T. P. Hanusa. Ligand Influences on Structure and Reactivity in Organoalkaline-Earth Chemistry. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1023-1036.
- ⁵⁷ S. G. Baxter, A. H. Cowley, J. G. Lasch, M. Lattman, W. P. Sharum, C. A. Stewart. Electronic Structures of Bent-Sandwich Compounds of the Main-Group Elements: A Molecular Orbital and UV Photoelectron Spectroscopic Study of Bis(cyclopentadienyl)tin and Related Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4064-4069.
- ⁵⁸ T. V. Timofeeva, Jenn-Huei Lii, N. L. Allinger. Molecular Mechanics Explanation of the Metallocene Bent Sandwich Structure. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1452-1459.
- ⁵⁹ H. Lee, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne. Octahedral Coordination of Halide Ions (I, Br, Cl) Sandwich Bonded with Tridentate Mercuracarborand-3 Receptors. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8543-8549.
- ⁶⁰ H. Lee, M. Diaz, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne. Octahedral Coordination of an Iodide Ion in an Electrophilic Sandwich. *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **2000**, *39*(4), 776-778.
- ⁶¹ R. G. Pearson. Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85* (22), 3533-3539.
- ⁶² J. M. Koomen, J. E. Lucas, M. R. Haneline, J. D. Beckwith King, F. Gabbai, D. H. Russell. Nanoelectrospray MS and MS-MS investigation of two polydentate Lewis acids, $(C_6F_4Hg)_3$ and $o-C_6F_4(HgCl)_2$, characterization and halide binding selectivity. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2003**, *225*, 225-231.
- ⁶³ Ю. К. Гришин, Ю. А. Стреленко, Ю. А. Устынюк, А. С. Перегудов, Л. С. Головченко, Е. М. Рохлина, Д. Н. Кравцов. Химические сдвиги ^{199}Hg тиофенолятов фенилртути. *Изв. АН, сер. хим.*, **1982**, №5, 1043-1048.
- ⁶⁴ Ю. К. Гришин, Ю. А. Устынюк, Т. И. Воеводская, А. С. Перегудов, Д. Н. Кравцов. Исследование N-фенилртутных производных N-арил- и N-алкилзамещенных бензолсульфонамидов методом ЯМР ^{199}Hg . *Изв. АН, сер. хим.*, **1985**, №7, 1530-1533.
- ⁶⁵ I. A. Tikhonova, F. M. Dolgushin, A. I. Yanovsky, Yu. T. Struchkov, A. N. Gavrilova, L. N. Saitkulova, E. S. Shubina, L. M. Epstein, G. G. Furin, V. B. Shur. Crown compounds for anions. A polymeric complex of cyclic trimeric perfluoro-*o*-phenylenemercury with thiocyanate anion containing an infinite helical chain of alternating molecules of mercury-containing macrocycle and SCN⁻ ions. *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *508*, 271-273.
- ⁶⁶ J. W. Bats, P. Coppens, A. Kvick. The experimental charge distribution in sulfur-containing molecules. Structure determination and electron density study of NaSCN at reduced temperatures. *Acta Cryst.*, **1977**, *B33*, 1534-1542.

- ⁶⁷ R. Puget, M. Jannin, R. Perret, C. de Brauer. Structures of trimethyloxosulfonium salts. The thiocyanate. *Acta Cryst.*, **1991**, C47, 2232-2234.
- ⁶⁸ В. Н. Цупрева, О. А. Филиппов, Ф. М. Долгушин, К. И. Тугашов, А. И. Крылова, В. И. Брагин, И. А. Тихонова, В. Б. Шур, Л. М. Эпштейн, Е. С. Шубина. Координационная химия антикраунов. Комплексообразование циклической тримерной перфтор-*o*-фениленртути (*o*-C₆F₄Hg)₃ с цианоборогидрид-анионом [H₃BCN]⁻ и триэтиламинобораном Et₃NBH₃. *Изв. АН, Сер. хим.*, **2008**, №12, 2489-2496.
- ⁶⁹ R. Boese, N. Niederprum, D. Blaser. The boron-nitrogen bond: structural investigations. In *Molecules in Natural Science and Medicine*, E. Horwood, New York, **1991**, p.103.
- ⁷⁰ К. И. Тугашов, Д. А. Грибанов, Ф. М. Долгушин, А. Ф. Смол'яков, А. С. Пeregудов, М. Kh. Minacheva, В. Н. Strunin, И. А. Tikhonova, В. В. Shur. Coordination chemistry of mercury-containing anticrowns. Complexation of nitrate and sulfate anions with the three-mercury anticrown (*o*-C₆F₄Hg)₃ and the influence of the nature of a counteranion on the structure of the resulting nitrate complexes. *J. Organomet. Chem.*, **2013**, 747, 167-173.
- ⁷¹ F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1987**, S1-S19.
- ⁷² Xiaoguang Yang, Zhiping Zheng, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne. "Anti-Crown" Chemistry: Synthesis of [9]Mercuracarborand-3 and the Crystal Structure of Its Acetonitrile Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 193-195.
- ⁷³ H. Lee, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne. A Hydrogen-Bonded [(Mercuracarborand-Water)₂-Benzene] π-Sandwich Complex. *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **2001**, 40(16), 3058-3060.
- ⁷⁴ A. A. Zinn, Zhiping Zheng, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne. A Hexamethyl Derivative of [9]Mercuracarborand-3: Synthesis, Characterization, and Host-Guest Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 70-74.
- ⁷⁵ A. A. Zinn, C. B. Knobler, D. E. Harwell, M. F. Hawthorne. Molecular Aggregates of Nitrate Ion with the Tetravalent Lewis Acid Host 12-Mercuracarborand-4: Novel Trihapto Coordination of NO₃⁻. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2227-2230.
- ⁷⁶ Zhiping Zheng, C. B. Knobler, M. D. Mortimer, G. Kong, M. F. Hawthorne. Hydrocarbon-Soluble Mercuracarborands: Syntheses, Halide Complexes, and Supramolecular Chemistry. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1235-1243.
- ⁷⁷ Xiaoguang Yang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne. Supramolecular Chemistry: Molecular Aggregates of closo-B₁₀H₁₀²⁻ with [12]Mercuracarborand-4. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4904-4905.

-
- ⁷⁸ H. Lee, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne. Modular Self-Assembly of a Microporous Solid Based upon Mercuracarborand-4 and a New Bonding Motif. *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **2001**, 40(11), 2124-2126.
- ⁷⁹ Zhiping Zheng, Xiaoguang Yang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne. An Iodide Ion Complex of a Hydrophobic Tetraphenyl [12]Mercuracarborand-4 Having a Sterically Encumbered Cavity. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5320-5321.
- ⁸⁰ Zhiping Zheng, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne. Stereoselective Anion Template Effects: Syntheses and Molecular Structures of Tetraphenyl [12]Mercuracarborand-4 Complexes of Halide Ions. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5105-5113.
- ⁸¹ L. N. Saitkulova, E. V. Bakhmutova, E. S. Shubina, I. A. Tikhonova, G. G. Furin, V. I. Bakhmutov, N. P. Gambaryan, A. L. Chistyakov, I. V. Stankevich, V. B. Shur, L. M. Epstein. Crown compounds for anions. Spectroscopic and theoretical studies of complexation of borohydride anions with cyclic trimeric perfluoro-*o*-phenylenemercury. *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 585, 201-210.
- ⁸² E. S. Shubina, I. A. Tikhonova, E. V. Bakhmutova, F. M. Dolgushin, M. Yu. Antipin, V. I. Bakhmutov, I. B. Sivaev, L. N. Teplitskaya, I. T. Chizhevsky, I. V. Pisareva, V. I. Bregadze, L. M. Epstein, V. B. Shur. Crown Compounds for Anions: Sandwich and Half-Sandwich Complexes of Cyclic Trimeric Perfluoro-*o*-phenylenemercury with Polyhedral *closo*-[B₁₀H₁₀]²⁻ and *closo*-[B₁₂H₁₂]²⁻ Anions. *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 3783-3790.
- ⁸³ И. А. Тихонова, Е. С. Шубина, Ф. М. Долгушин, К. И. Тугашов, Л. Н. Теплицкая, А. М. Филин, И. Б. Сиваев, П. В. Петровский, Г. Г. Фурин, В. И. Брегадзе, Л. М. Эпштейн, В. Б. Шур. Краун-соединения для анионов. Сэндвичевый комплекс циклической тримерной перфтор-*o*-фениленртути с анионом [B₁₂H₁₁SCN]²⁻. *Изв. АН, сер. хим.*, **2003**, №3, 570-576.
- ⁸⁴ Metal Interactions with Boron Clusters. Edited by R. N. Grimes. Plenum Press, New York. 1982.
- ⁸⁵ E. A. Malinina, V. V. Avdeeva, L. V. Goeva, N. T. Kuznetsov. Coordination Compounds of Electron-Deficient Boron Cluster Anions B_nH_n²⁻ (*n* = 6, 10, 12). *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **2010**, 55(14), 2148-2202.
- ⁸⁶ I. A. Tikhonova, F. M. Dolgushin, K. I. Tugashov, O. G. Ellert, V. M. Novotortsev, G. G. Furin, M. Yu. Antipin, V. B. Shur. Crown compounds for anions. Sandwich complexes of cyclic trimeric perfluoro-*o*-phenylenemercury with hexacyanoferrate(III) and nitroprusside anions. *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 82-87.
- ⁸⁷ D. Grdenić. The structural chemistry of mercury. *Quarterly Reviews Chem. Soc.*, **1965**, 19, 303-328.

-
- ⁸⁸ Л. Г. Кузьмина, Н. Г. Бокий, Ю. Т. Стручков. Структурная химия органических соединений ртути и ее аналогов (Zn, Cd). *Успехи химии*, **1975**, *44*, 134-155.
- ⁸⁹ C. E. Holloway, M. Melník. Mercury coordination compounds: classification and analysis of crystallographical and structural data. *Main Group Metal Chemistry*, **1994**, *17*, 799-885.
- ⁹⁰ C. E. Holloway, M. Melník. Mercury organometallic compounds. Classification and analysis of crystallographic and structural data. *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *495*, 1-31.
- ⁹¹ M. Melník. Isomers in the chemistry of mercury coordination compounds. *Cent. Eur. J. Chem.*, **2010**, *8*(3), 469-485.
- ⁹² J. L. Wardell, in: G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, vol. 2, Pergamon Press, Oxford, **1982**, p. 863-978.
- ⁹³ A. G. Davies, J. L. Wardell, in: E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, vol. 3, Pergamon Press, Oxford, **1995**, p. 135-173.
- ⁹⁴ F. P. Gabbai, C. N. Burrell, M.-A. Melaimi, T. J. Taylor, in: R.H. Crabtree and D.M.P. Mingos (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, vol. 2, Elsevier, New York, **2007**, p. 419-474.
- ⁹⁵ J. S. Casas, M. S. Garcia-Tasende, J. Sordo. Structural aspects of the coordination chemistry of organothallium(III) and organomercury(II) derivatives. *Coordination Chemistry Reviews*, **1999**, *193-195*, 283-359.
- ⁹⁶ U. Patel, S. Sharma, H. B. Singh, S. Dey, V. K. Jain, G. Wolmershäuser, R. J. Butcher. Intermetallic bonds in metallophilic mercuriazametallamacrocycles of synthetic design. *Organometallics*, **2010**, *29*, 4265-4275.
- ⁹⁷ S. R. Tamang, J.-H. Son, J. D. Hoefemeier. Preparation of R₂HgCl via transmetalation of (8-quinolyl)SnMe₃ and redistribution to R₂Hg (R = 8-quinolyl): a highly distorted diorganomercury(II) with 84 degree C–Hg–C angle. *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 7139-7145.
- ⁹⁸ H. J. Emeleus, J. J. Lagowski. The formation of halogenoperfluoroalkylmercurates. *J. Chem. Soc.* **1959**, 1497-1501.
- ⁹⁹ H. B. Powell, M. T. Maung, J. J. Lagowski. Some complex compounds of fluoroalkyl- and fluoroarylmercurials. *J. Chem. Soc.* **1963**, 2484-2487.
- ¹⁰⁰ H. B. Powell, J. J. Lagowski. Some co-ordination compounds of bis(fluoroalkyl)mercurials. *J. Chem. Soc.* **1966**, 1282-1285.
- ¹⁰¹ A. Bondi. van der Waals Volumes and Radii. *J. Phys. Chem.*, **1964**, *68*, 441-451.
- ¹⁰² A. J. Canty, G. B. Deacon. The van der Waals Radius of Mercury. *Inorg. Chim. Acta*, **1980**, *45*, L225-L227.

-
- ¹⁰³ С. С. Бацанов. Ван-дер-ваальсовы радиусы металлов из спектроскопических данных. *Изв.АН. Сер.хим.*, **1994**, № 8, 1375-1377.
- ¹⁰⁴ S. S. Batsanov. On the additivity of van der Waals radii. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1541-1545.
- ¹⁰⁵ С. С. Бацанов. Ван-дер-Ваальсовы радиусы элементов. *Неорганические материалы*, **2001**, 1031-1046.
- ¹⁰⁶ P. Pyykkö, M. Straka. *Ab initio* studies of the dimers (HgH₂)₂ and (HgMe₂)₂. Metallophilic attraction and the van der Waals radii of mercury. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, 2, 2489-2493.
- ¹⁰⁷ H. Schmidbaur, A. Schier. Mercurophilic Interactions. *Organometallics*, **2015**, 34(11), 2048-2066.
- ¹⁰⁸ Ю. В. Зефиоров, П. М. Зоркий. Ван-дер-Ваальсовы радиусы и их применение в химии. *Усп. химии*, **1989**, 58, 713-746.
- ¹⁰⁹ I. A. Tikhonova, F. M. Dolgushin, A. I. Yanovsky, Z. A. Starikova, P. V. Petrovskii, G. G. Furin, V. B. Shur. Complexation of cyclic trimeric perfluoro-*o*-phenylenemercury with nitriles. A remarkable sensitivity of the composition and structure of the resulting complexes to the nature of a nitrile. *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 613, 60-67.
- ¹¹⁰ И. А. Тихонова, Ф. М. Долгушин, К. И. Тугашов, Г. Г. Фурин, П. В. Петровский, В. Б. Шур. Координационная химия макроциклических полидентатных кислот Льюиса. Синтез и структура комплексов циклической тримерной перфтор-*o*-фениленртути с N,N-диметилацетамидом и *n*-бутиронитрилом. *Изв. АН, сер. хим.*, **2001**, 1595-1600.
- ¹¹¹ J. S. W. Overell, G. S. Pawley. An X-ray single-crystal study of the molecular system C₆F₆/C₆D₆. *Acta Cryst.*, **1982**, B38, 1966-1972.
- ¹¹² J. H. Williams, J. K. Cockcroft, A. N. Fitch. Structure of the Lowest Temperature Phase of the Solid Benzene-Hexafluorobenzene Adduct. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 1655-1657.
- ¹¹³ J. Potenza, D. Mastropaolo. Naphthalene-octafluoronaphthalene, 1:1 solid compound. *Acta Cryst.*, **1975**, B31, 2527-2529.
- ¹¹⁴ J. C. Collings, K. P. Roscoe, E. G. Robins, A. S. Batsanov, L. M. Stimson, J. A. K. Howard, S. J. Clark, T. B. Marder. Arene-perfluoroarene interactions in crystal engineering 8: structures of 1:1 complexes of hexafluorobenzene with fused-ring polyaromatic hydrocarbons. *New J. Chem.*, **2002**, 26, 1740-1746.
- ¹¹⁵ C. E. Smith, P. S. Smith, R. L. Thomas, E. G. Robins, J. C. Collings, C. Dai, A. J. Scott, S. Borwick, A. S. Batsanov, S. W. Watt, S. J. Clark, C. Viney, J. A. K. Howard, W. Clegg, T. B.

Marder. Arene-perfluoroarene interactions in crystal engineering: structural preferences in polyfluorinated tolans. *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 413-420.

¹¹⁶ J. C. Collings, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. B. Marder. Arene-perfluoroarene interactions in crystal engineering. Part 14. 1:1 Complexes of octafluoronaphthalene with fluorene and 9,10-dihydrophenanthrene. *Can. J. Chem.*, **2006**, *84*, 238-242.

¹¹⁷ H. I. Althagbi, A. J. Edwards, B. K. Nicholson, D. A. Reason, G. C. Saunders, S. A. Sim, D. A. van der Heijden. Arene-Perfluoroarene-Anion Stacking and Hydrogen Bonding Interactions in Imidazolium Salts for the Crystal Engineering of Polarity. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 174-188.

¹¹⁸ I. A. Tikhonova, F. M. Dolgushin, K. I. Tugashov, P. V. Petrovskii, G. G. Furin, V. B. Shur. Coordination chemistry of polymercuramacrocycles. Complexation of cyclic trimeric perfluoro-*o*-phenylenemercury with neutral oxygenous Lewis bases. *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *654*, 123-131.

¹¹⁹ C. Reichardt. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Third Edition. Christian Reichardt Copyright, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.

¹²⁰ J. B. King, M. Tsunoda, F. P. Gabbaï. Complexation of Aldehydes and Ketones by Trimeric Perfluoro-*ortho*-phenylene Mercury, a Tridentate Lewis Acid. *Organometallics* **2002**, *21*, 4201-4205.

¹²¹ J. B. King, M. R. Haneline, M. Tsunoda, F. P. Gabbaï. Dimerization of the Trinuclear Mercury(II) Complex [(*o*-C₆F₄Hg)₃-μ₃-acetone] via Mercurophilic Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9350-9351.

¹²² J. Baldamus, G. B. Deacon, E. Hey-Hawkins, P. C. Junk, C. Martin. A polyfunctional Lewis acid with antifacial N,N-dimethylformamide ligands in [(*o*-HgC₆F₄)₃(dmf)₂]. *Aust. J. Chem.* **2002**, *55*, 195-198.

¹²³ S. P. Fisher, E. W. Reinheimer. Complexation of Michler's Ketone by Trimeric Perfluoro-*Ortho*-Phenylenemercury: Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of a New Supramolecular Adduct. *J. Chem. Crystallogr.*, **2013**, *43*, 478-483.

¹²⁴ A. P. Zraisky, O. I. Kachurin, L. I. Velichko, I. A. Tikhonova, G. G. Furin, V. B. Shur. Cyclic trimeric perfluoro-*o*-phenylenemercury: a highly efficient phase transfer catalyst for nitration of aromatic substrates with dilute nitric acid. *J. Mol. Catal. A*, **2005**, *231*, 103-111.

¹²⁵ I. A. Tikhonova, K. I. Tugashov, F. M. Dolgushin, A. A. Yakovenko, P. V. Petrovskii, G. G. Furin, A. P. Zraisky, V. B. Shur. Coordination chemistry of anticrowns: Complexation of cyclic trimeric perfluoro-*o*-phenylenemercury with nitro compounds. *J. Organomet. Chem.*, **2007**, *692*, 953-962.

-
- ¹²⁶ R. Boese, D. Blaser, M. Nussbaumer, T. M. Krygowski. Low Temperature Crystal and Molecular Structure of Nitrobenzene. *Struct. Chem.*, **1992**, 3, 363-368.
- ¹²⁷ И. Ю. Багрянская, Ю. В. Гатилов. Кристаллическая структура нитрометана. *Журн. структ. химии*. **1983**, Т. 24, № 1, С. 158-160.
- ¹²⁸ I. A. Tikhonova, A. A. Yakovenko, K. I. Tugashov, F. M. Dolgushin, V. V. Novikov, M. Yu. Antipin, V. B. Shur. Selective Binding of the Keto Form of Acetylacetone by Cyclic Trimeric Perfluoro-*o*-phenylenemercury. Quantitative Shift of the Keto-Enol Equilibrium in Acetylacetone Toward Its Keto Form Stabilized by the Complexation. *Organometallics*, **2006**, 25, 6155-6158.
- ¹²⁹ И. А. Тихонова, А. А. Яковенко, К. И. Тугашов, Ф. М. Долгушин, П. В. Петровский, М. Х. Миначева, Б. Н. Струнин, В. Б. Шур. Координационная химия антикраунов. Комплексообразование циклической тримерной перфтор-*o*-фениленртути ($(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3$ с соединениями, содержащими активную метиленовую группу. *Изв. АН, сер. хим.*, **2013**, 710-715.
- ¹³⁰ J. Toullec, In *The Chemistry of Enols*; Rappoport, Z., Ed.; John Wiley and Sons: New York, 1990; p 323.
- ¹³¹ R. Boese, M. Yu. Antipin, D. Bläser, K. A. Lyssenko. Molecular Crystal Structure of Acetylacetone at 210 and 110 K: Is the Crystal Disorder Static or Dynamic? *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 8654-8660.
- ¹³² Z. Urbanczyk-Lipkowska, K. Yoshizawa, S. Toyota, F. Toda. Easy isolation of the enol form of acetylacetone as an inclusion complex with host compounds. *CrystEngComm.*, **2003**, 5, 114-116.
- ¹³³ F. Fringuelli, O. Piermatti, F. Pizzo, L. Vaccaro. Recent Advances in Lewis Acid Catalyzed Diels-Alder Reactions in Aqueous Media. *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, 3, 439-455.
- ¹³⁴ H. B. Kagan, O. Riant. Catalytic Asymmetric Diels-Alder Reactions. *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 1007-1019.
- ¹³⁵ I. A. Tikhonova, F. M. Dolgushin, A. A. Yakovenko, K. I. Tugashov, P. V. Petrovskii, G. G. Furin, V. B. Shur. Binding of Dienophiles by Macrocyclic Multidentate Lewis Acids. Synthesis and X-ray Crystal Structure Determination of Unusual Complexes of Cyclic Trimeric Perfluoro-*o*-phenylenemercury with *p*-Benzoquinone and Maleic Anhydride. *Organometallics*, **2005**, 24, 3395-3400.
- ¹³⁶ M. R. Haneline, F. P. Gabbaï. Coordination of Nitroxide and Nitronyl-nitroxide Organic Radicals to Trimeric Perfluoro-*o*-phenylene Mercury. *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 6248-6255.

-
- [¹³⁷] W. Lau, J. C. Huffman, J. K. Kochi. Molecular Structure and Charge Transfer Excitation of Electron Donor-Acceptor Complexes. Ion Pairs from Arenes and Mercury(II). *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 5515-5517.
- ¹³⁸ A. S. Borovik, S. G. Bott, A. R. Barron. Arene-Mercury Complexes Stabilized Aluminum and Gallium Chloride: Synthesis and Structural Characterization. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 11219-11228.
- ¹³⁹ J. R. Berenguer, J. Forniés, E. Lalinde, A. Martin, M. T. Moreno. Synthesis and Characterization of Bis(η^2 -alkyne)dihalogenomercury(II) Compounds: Crystal Structure of $[\text{N-Bu}_4]_2 [\{\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CsiMe}_3)_2\}\text{HgBr}_2] \text{CH}_2\text{Cl}_2$. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 3343-3348.
- ¹⁴⁰ D. Zhang, D. B. McConville, C. A. Tessier, W. J. Youngs. Synthesis and Crystallographic Characterization of the Planar Tetraethynylplatinum Complex $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{OBET})_2]$ and its Double-Tweezer Mercury Dichloride Complex $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{OBET})_2](\text{HgCl}_2)_2$. *Organometallics*, **1997**, 16, 824-825.
- ¹⁴¹ M. Tsunoda, F. P. Gabbai. $\mu_6\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ As a New Bonding Mode for Benzene. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8335-8336.
- ¹⁴² M. R. Haneline, R. E. Taylor, F. P. Gabbai. Trimeric Perfluoro-ortho-phenylenemercury: A Versatile Lewis Acidic Host. *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 5188-5193.
- ¹⁴³ M. R. Haneline, M. Tsunoda, F. P. Gabbai. π -Complexation of Biphenyl, Naphthalene, and Triphenylene to Trimeric Perfluoro-ortho-phenylene Mercury. Formation of Extended Binary Stacks with Unusual Luminescent Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3737-3742.
- ¹⁴⁴ C. N. Burrell, M. I. Bodine, O. Elbjeirami, J. H. Reibenspies, M. A. Omary, F. P. Gabbai. Enhancement of External Spin-Orbit Coupling Effects Caused by Metal-Metal Cooperativity. *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 1388-1395.
- ¹⁴⁵ M. A. Omary, R. M. Kassab, M. R. Haneline, O. Elbjeirami, F. P. Gabbai. Enhancement of the Phosphorescence of Organic Luminophores upon Interaction with a Mercury Trifunctional Lewis Acid. *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 2176-2178.
- ¹⁴⁶ T. J. Taylor, C. N. Burrell, L. Pandey, F. P. Gabbai. Structural and photophysical studies of phenanthrene adducts involving $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgCl}$ and $[\text{o-C}_6\text{F}_4\text{Hg}]_3$. *Dalton Trans.*, **2006**, 4654-4656.
- ¹⁴⁷ M. R. Haneline, J. B. King, F. P. Gabbai. Methyl substituted benzene adducts of trimeric perfluoro-*o*-phenylene mercury. *Dalton Trans.*, **2003**, 2686-2690.
- ¹⁴⁸ O. Elbjeirami, C. N. Burrell, F. P. Gabbai, M. A. Omary. Simultaneous External and Internal Heavy-Atom Effects in Binary Adducts of 1-Halonaphthalenes with Trinuclear Perfluoro-*ortho*-

phenylene Mercury(II): A Structural and Photophysical Study. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 9522-9529.

¹⁴⁹ C. N. Burrell, F. P. Gabbai. Synthesis, Structures, and Luminescence Properties of Ternary Supramolecular Hydrogen-Bonded Complexes Involving [(*o*-C₆F₄)Hg]₃, Carbazole, and a Lewis Base. *Heteroatom Chemistry*, **2007**, *18*, 195-201.

¹⁵⁰ C. Burrell, O. Elbjeirami, M. A. Omary, F. P. Gabbai. Five-Order-of-Magnitude Reduction of the Triplet Lifetimes of N-Heterocycles by Complexation to a Trinuclear Mercury Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12166-12167.

¹⁵¹ M. R. Haneline, F. P. Gabbai. TTF and TCNQ adducts of trimeric perfluoro-*ortho*-phenylene mercury. *C. R. Chimie.* **2004**, *7*, 871-876.

¹⁵² R. Castaneda, A. A. Yakovenko, S. Draguta, M. S. Fonari, M. Yu. Antipin, T. V. Timofeeva. Structural Diversity in the Complexes of Trimeric Perfluoro-*o*-phenylene Mercury with Tetrathia- and Tetramethyltetraselenafulvalene. *Cryst. Growth Des.*, **2015**, *15*(3), 1022-1026.

¹⁵³ S. P. Fisher, R. H. Groeneman, E. W. Reinheimer. Structural and spectroscopic analyses of a ternary supramolecular complex [(*o*-C₆F₄Hg)₃(*o*-Me₂TTF)·CH₃CN]: elucidating and validating noncovalent interactions in the solid state. *Journal of Coordination Chemistry*, **2015**, *68*(20), 3589-3598.

¹⁵⁴ A. S. Filatov, E. A. Jackson, L. T. Scott, M. A. Petrukhina. Foregoing Rigidity to Achieve Greater Intimacy. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, *48*, 8473-8476.

¹⁵⁵ A. S. Filatov, A. K. Greene, E. A. Jackson, L. T. Scott, M. A. Petrukhina. Molecular curvature tradeoffs: Bending a planar trimercury unit over bowl-shaped polyaromatic hydrocarbons. *J. Organomet. Chem.*, **2011**, *696*, 2877-2881.

¹⁵⁶ T. J. Taylor, F. P. Gabbai. Supramolecular Stabilization of α,ω -Diphenylpolyynes by Complexation to the Tridentate Lewis Acid [*o*-C₆F₄Hg]₃. *Organometallics*, **2006**, *25*, 2143-2147.

¹⁵⁷ T. J. Taylor, O. Elbjeirami, C. N. Burrell, M. Tsunoda, M. I. Bodine, M. A. Omary, F. P. Gabbai. Complexation of Tolane by Fluorinated Organomercurials - Structures and Luminescence Properties of an Unusual Class of Supramolecular π -Coordination Polymers. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2008**, *18*, 175-179.

¹⁵⁸ E. Heilbronner in: D. Ginsburg (Ed.), *Non-Benzenoid Aromatic Compounds*, Interscience Publishers, Inc., New York; Interscience Publishers Ltd., London, 1959.

¹⁵⁹ H. L. Ammon. The structure of 6-(*N,N*-dimethylamino)pentafulvene and 2-formyl-6-(*N,N*-dimethylamino)pentafulvene. Bond length evidence for dipolar resonance forms. *Acta Cryst.*, **1974**, *B30*, 1731-1738.

-
- ¹⁶⁰ I. A. Tikhonova, K. I. Tugashov, F. M. Dolgushin, A. A. Yakovenko, B. N. Strunin, P. V. Petrovskii, G. G. Furin, V. B. Shur. Coordination chemistry of anticrowns: Synthesis and X-ray crystal structure determination of the polydecker sandwich complexes of cyclic trimeric perfluoro-*o*-phenylenemercury with azulene and 6-(*N,N*-dimethylamino)pentafulvene. *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 2728-2735.
- ¹⁶¹ A.W. Hanson. The crystal structure of the azulene, *s*-trinitrobenzene complex. *Acta Crystallogr.*, **1965**, 19, 19-26.
- ¹⁶² O. Bastiansen, J. L. Derissen. An electron diffraction investigation of the molecular structure of azulene. *Acta Chem. Scand.*, **1966**, 20, 1319-1324.
- ¹⁶³ И. А. Тихонова, Ф. М. Долгушин, К. И. Тугашов, П. В. Петровский, М. Ю. Антипин, В. Б. Шур. Связывание ферроцена циклической тримерной перфтор-*o*-фениленртутью. Синтез и структура первого двухпалубного сэндвичевого комплекса сэндвича. *Изв. АН, сер. хим.*, **2004**, 2754-2756.
- ¹⁶⁴ M. R. Haneline, F. P. Gabbai. Electrophilic Double-Sandwiches Formed by Interaction of [Cp₂Fe] and [Cp₂Ni] with the Tridentate Lewis Acid [(*o*-C₆F₄Hg)₃]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 5471-5474.
- ¹⁶⁵ M. Fleischmann, J. S. Jones, F. P. Gabbai, M. Scheer. A comparative study of the coordination behavior of *cyclo*-P₅ and *cyclo*-As₅ ligand complexes towards the trinuclear Lewis acid complex (perfluoro-*ortho*-phenylene)mercury. *Chem. Sci.*, **2015**, 6, 132-139.
- ¹⁶⁶ M. Fleischmann, C. Heindl, M. Seidl, G. Balázs, A. V. Virovets, E. V. Peresyphkina, M. Tsunoda, F. P. Gabbai, M. Scheer. Discrete and Extended Supersandwich Structures Based on Weak Interactions between Phosphorus and Mercury. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 9918-9921.
- ¹⁶⁷ I. A. Tikhonova, D. A. Gribanyov, K. I. Tugashov, F. M. Dolgushin, A. S. Peregudov, D. Yu. Antonov, V. I. Rosenberg, V. B. Shur. Coordination chemistry of mercury-containing anticrowns. Synthesis and structure of an unusual discrete, double-decker sandwich complex of cyclic trimeric perfluoro-*o*-phenylenemercury with an aromatic hydrocarbon. *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695, 1949-1952.
- ¹⁶⁸ K. A. Lyssenko, M. Yu. Antipin, D. Yu. Antonov. The Transannular Interaction in [2.2]Paracyclophane: Repulsive or Attractive? *ChemPhysChem.*, **2003**, 4, 817-823.
- ¹⁶⁹ I. A. Tikhonova, D. A. Gribanyov, K. I. Tugashov, F. M. Dolgushin, A. F. Smol'yakov, A. S. Peregudov, Z. S. Klemenkova, V. B. Shur. Complexation of [12]Crown-4, [18]Crown-6, and 1,3,5-Trioxane with Cyclic Trimeric Perfluoro-*o*-phenylenemercury. Synthesis and Structures of the First Complexes of Crown Ethers with an Anticrown. *Organometallics*, **2009**, 28, 6567-6573.

-
- ¹⁷⁰ I. A. Tikhonova, D. A. Gribanyov, K. I. Tugashov, F. M. Dolgushin, A. F. Smol'yakov, A. S. Peregudov, Z. S. Klemenkova, V. B. Shur. Coordination chemistry of mercury-containing anticrowns. Self-assembly of unusual supramolecular aggregates in the interaction of the three-mercury anticrown (*o*-C₆F₄Hg)₃ with crown ethers in the presence of neutral monodentate oxygenous Lewis bases. *ARKIVOC*, **2011** (viii), 172-184.
- ¹⁷¹ I. A. Tikhonova, K. I. Tugashov, F. M. Dolgushin, P. V. Petrovskii, V. B. Shur. Complexation of [9]Thiacrown-3 and 1,3,5-Trithiane with Cyclic Trimeric Perfluoro-*o*-phenylenemercury. Synthesis and Structures of the First Complexes of Crown Compounds with an Anticrown. *Organometallics*, **2007**, *26*, 5193-5198.
- ¹⁷² M. Tsunoda, F. P. Gabbai. Complexation of Methylparathion and Bis(2-hydroxyethyl)sulfide by the Tridentate Lewis Acid [(*o*-C₆F₄Hg)₃]. *Heteroatom Chemistry*, **2005**, *16*(4), 292-297.
- ¹⁷³ I. A. Tikhonova, K. I. Tugashov, F. M. Dolgushin, A. A. Korlyukov, P. V. Petrovskii, Z. S. Klemenkova, V. B. Shur. Coordination chemistry of mercury-containing anticrowns. Synthesis and structures of the complexes of cyclic trimeric perfluoro-*o*-phenylenemercury with ethanol, THF and bis-2,2'-tetrahydrofuryl peroxide. *J. Organomet. Chem.*, **2009**, *694*, 2604-2610.
- ¹⁷⁴ M. Tsunoda, F. P. Gabbai. Hexacoordination of a Dimethyl Sulfide Molecule. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 10492-10493.
- ¹⁷⁵ A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. Fassler. ELF: The electron localization function. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 1809-1832.
- ¹⁷⁶ V. Tsirelson, A. Stash. Determination of the electron localization function from electron density. *Chem. Phys. Letts*, **2002**, *351*, 142-148.
- ¹⁷⁷ Р. Бейдер. *Атомы в Молекулах. Квантовая теория*. М.: Мир, 2001. [R. F. W. Bader. *Atoms In Molecules. A Quantum Theory*. Clarendon Press, Oxford, 1990].
- ¹⁷⁸ R. F. W. Bader, H. Essén. The Characterization of Atomic Interactions. *J. Chem. Phys.*, **1984**, *80*, 1943-1960.
- ¹⁷⁹ D. Cremer, E. Kraka. Description of the chemical bond in terms of local properties of electron density and energy. *Croat. Chim. Acta*, **1984**, *57*, 1259-1281.
- ¹⁸⁰ E. Espinosa, E. Mollins, C. Lecomte. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, *285*, 170-173.
- ¹⁸¹ A. O. Borissova, A. A. Korlyukov, M. Yu. Antipin, K. A. Lyssenko. Estimation of Dissociation Energy in Donor-Acceptor Complex AuCl-PPh₃ via Topological Analysis of the Experimental Electron Density Distribution Function. *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*(46), 11519-11522.

-
- ¹⁸² Yu-Ran Luo. Comprehensive handbook for chemical bond energies, Taylor & Francis Group, 2006, 1658 pages.
- ¹⁸³ M. R. Haneline, F. P. Gabbaï. Polymorphism of Trimeric Perfluoro-*ortho*-phenylene Mercury, [Hg(*o*-C₆F₄)₃]. *Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **2004**, *59*, 1483-1487.
- ¹⁸⁴ H. Schmidbaur, A. Schier. Auophilic interactions as a subject of current research: an up-date. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 370-412.
- ¹⁸⁵ G. R. Desiraju, A. Gavezzotti. From Molecular to Crystal Structure; Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 621-623.
- ¹⁸⁶ F. M. Dolgushin, A. F. Smol'yakov K. Yu. Suponitsky A. V. Vologzhanina I. V. Fedyanin S. V. Shishkina. Intermolecular interactions in polymorphs of the cyclic trimeric perfluoro-*ortho*-phenylene mercury from geometric, energetic and AIM viewpoints: DFT study and Hirshfeld surface analysis. *Struct. Chem.*, **2016**, *27*, 37-49.
- ¹⁸⁷ O. V. Shishkin, R. I. Zubatyuk, S. V. Shishkina, V. V. Dyakonenko, V. V. Medvediev. Role of supramolecular synthons in the formation of the supramolecular architecture of molecular crystals revisited from an energetic viewpoint. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2014**, *16*, 6773-6786.
- ¹⁸⁸ V. Vasylyeva, O. V. Shishkin, A. V. Maleev, K. Merz. Crystal Structures of Fluorinated Pyridines from Geometrical and Energetic Perspectives. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, *12*, 1032-1039.
- ¹⁸⁹ K. Merz, M. V. Evers, F. Uhl, R. I. Zubatyuk, O. V. Shishkin. Role of CHF₂- and CF₃-Substituents on Molecular Arrangement in the Solid State: Experimental and Theoretical Crystal Structure Analysis of CH₃/CHF₂/CF₃-Substituted Benzene. *Cryst. Growth Des.*, **2014**, *14*, 3124-3130.
- ¹⁹⁰ O. V. Shishkin, V. V. Dyakonenko, A. V. Maleev, D. Schollmeyer, M. O. Vysotsky. Columnar supramolecular architecture of crystals of 2-(4-Iodophenyl)-1,10-phenanthroline derived from values of intermolecular interaction energy. *CrystEngComm*, **2011**, *13*, 800-805.
- ¹⁹¹ K. Yu. Suponitsky, K. A. Lyssenko, I. V. Ananyev, A. M. Kozeev, A. B. Sheremetev. Role of Weak Intermolecular Interactions in the Crystal Structure of Tetrakis-furazano[3,4-c:3',4'-g:3'',4''-k:3''',4''''-o][1,2,5,6,9,10,13,14]-octaazacyclohexadecine and Its Solvates. *Cryst. Growth Des.*, **2014**, *14*, 4439-4449.
- ¹⁹² A. Burini, J. P. Fackler(Jr.), R. Galassi, T. A. Grant, M. A. Omary, M. A. Rawashdeh-Omary, B. R. Pietroni, R. J. Staples. Supramolecular Chain Assemblies Formed by Interaction of a π Molecular Acid Complex of Mercury with π -Base Trinuclear Gold Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 11264-11265.

-
- ¹⁹³ M. D. Prasanna, T. N. Guru Row. C-halogen... π interactions and their influence on molecular conformation and crystal packing: a database study. *Cryst. Eng.*, **2000**, *3*, 135-154.
- ¹⁹⁴ K. Reichenbacher, H. I. Suss, J. Hulliger. Fluorine in crystal engineering - "the little atom that could". *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 22-30.
- ¹⁹⁵ C. F. Matta, N. Castillo, R. J. Boyd. Characterization of a Closed-Shell Fluorine-Fluorine Bonding Interaction in Aromatic Compounds on the Basis of the Electron Density. *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 3669-3681.
- ¹⁹⁶ Д. Бернштейн. Полиморфизм молекулярных кристаллов. М.: Наука, 2007. - 500 с. - ISBN 978-5-02-035729-7.
- ¹⁹⁷ P. Macchi, A. Sironi. Chemical bonding in transition metal carbonyl clusters: complementary analysis of theoretical and experimental electron densities. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *238-239*, 383-412.
- ¹⁹⁸ E. Espinosa, I. Alkorta, J. Elguero, E. Molins. From weak to strong interactions: A comprehensive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving X-H...F-Y systems. *J. Chem. Phys.*, **2002**, *117*, 5529-5542.
- ¹⁹⁹ T. T. T. Bui, S. Dahaoui, C. Lecomte, G. R. Desiraju, E. Espinosa. The Nature of Halogen...Halogen Interactions: A Model Derived from Experimental Charge-Density Analysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 3838-3841.
- ²⁰⁰ R. M. Osuna, V. Hernández, J. T. L. Navarrete, E. D'Oria, J. J. Novoa. Theoretical evaluation of the nature and strength of the F...F intermolecular interactions present in fluorinated hydrocarbons. *Theor. Chem. Acc.*, **2011**, *128*, 541-553.
- ²⁰¹ F. L. Hirshfeld. Bonded-Atom Fragments for Describing Molecular Charge Densities. *Theor. Chim. Acta*, **1977**, *44*, 129-138.
- ²⁰² J. J. McKinnon, M. A. Spackman, A. S. Mitchell. Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals. *Acta Cryst. B*, **2004**, *60*, 627-668.
- ²⁰³ J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackman. Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces. *Chem. Commun.*, **2007**, 3814-3816.
- ²⁰⁴ M. A. Spackman, D. Jayatilaka. Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm*, **2009**, *11*, 19-32
- ²⁰⁵ V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, D. M. Proserpio. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro. *Cryst. Growth Des.*, **2014**, *14(7)*, 3576-3586.
- ²⁰⁶ А. В. Вологжанина, К. А. Лысенко. Межатомные взаимодействия в кристалле (C₄H₁₁N₂)₂(C₄H₁₂N₂)[Mo(CN)₈]: сравнение двух методологий. *Изв. АН, сер. хим.*, **2013**, №8, 1786-1792.

- ²⁰⁷ K. A. Lyssenko, A. V. Vologzhanina, Yu. V. Torubaev, Yu. V. Nelyubina. A comparative study of a mixed-ligand copper(ii) complex by the theory of atoms in molecules and the Voronoi tessellation. *Mendeleev Commun.*, **2014**, *24*, 216-218.
- ²⁰⁸ N. A. A. Al-Jabar, A. G. Massey. Substituted phenylene- and biphenylene-mercurials. *J. Organomet. Chem.*, **1984**, *275*, 9-18.
- ²⁰⁹ A. G. Massey, N. A. A. Al-Jabar, R. E. Humphries, G. B. Deacon. Some reactions of phenylene- and polyphenylene-mercurials. *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *316*, 25-39.
- ²¹⁰ K. I. Tugashov, D. A. Gribanyov, F. M. Dolgushin, A. F. Smol'yakov, A. S. Peregudov, I. A. Tikhonova, V. B. Shur. Coordination Chemistry of Mercury-Containing Anticrowns. Complexation of Perfluoro-*o,o'*-biphenylenemercury with *o*-Xylene and Acetonitrile and the First X-ray Diffraction Evidence for Its Trimeric Structure. *Organometallics*, **2015**, *34*, 1530-1537.
- ²¹¹ K. I. Tugashov, D. A. Gribanyov, F. M. Dolgushin, A. F. Smol'yakov, A. S. Peregudov, Z. S. Klemenkova, O. V. Matvienko, I. A. Tikhonova, V. B. Shur. Coordination Chemistry of Anticrowns. Isolation of the Chloride Complex of the Four-Mercury Anticrown $\{[(o,o'$ - $C_6F_4C_6F_4Hg)_4]Cl\}^-$ from the Reaction of *o,o'*-Dilithiooctafluorobiphenyl with $HgCl_2$ and Its Transformations to the Free Anticrown and the Complexes with *o*-Xylene, Acetonitrile and Acetone. *Organometallics*, **2017**, *36*, 2437-2445.
- ²¹² F. Schulz, I. Pantenburg, D. Naumann. Syntheses and Structures of Perfluoroorganohalogeno Mercurates $[Hg(R_f)_2X]^-$ ($R_f = CF_3, C_6F_5$; $X = Br, I$). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2312-2316
- ²¹³ D. Viets, E. Lork, P. G. Watson, R. Mews. $[(CF_3)_2Hg(\mu-F)_2Hg(CF_3)_2]^{2-}$: Synthesis, Structure, and Reactivity. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 623-624.
- ²¹⁴ B. Korpar-Čolig, Z. Popović, M. Bruvo, I. Vicković. Addition Compounds of Bis(trifluoromethyl)mercury with Tetraphenylphosphonium and Tetraphenylarsonium Halides and Thiocyanates. *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, *150*, 113-118.
- ²¹⁵ D. Naumann, F. Schulz, I. Pantenburg, W. Tyrra. Structures of Bis(trifluoromethyl)halogeno and thiocyanato Mercurates, $[Hg(CF_3)_2X]^-$ ($X = Br, I, SCN$), and a Comparison of the Structural Parameters of the CF_3 Groups. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 529-534.
- ²¹⁶ D. Naumann, F. Schulz. Structures of New Bis(pentafluorophenyl)halogeno Mercurates $[[Hg(C_6F_5)_2]_3(\mu-X)]^-$ ($X = Cl, Br, I$). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 715-718.
- ²¹⁷ М. Ю. Антипин, Ю. Т. Стручков, А. Ю. Волконский, Е. М. Рохлин. Рентгеноструктурное исследование 2,2,4,4,6,6,8,8,10,10-декакис(трифторметил)-1,3,5,7,9-пентамеркурациклодекана $[(CF_3)_2CHg]_5 \cdot 2C_5H_5N \cdot 2H_2O$. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1983**, № 2, 452-455.

-
- ²¹⁸ D. Mootz, J. Hocken. The System Pyridine-Hydrogen Chloride: Formation and Structure of Crystalline Adducts. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **1989**, *44b*, 1239-1246.
- ²¹⁹ V. B. Shur, I. A. Tikhonova, F. M. Dolgushin, A. I. Yanovsky, Yu. T. Struchkov, A. Yu. Volkonsky, E. V. Solodova, S. Yu. Panov, P. V. Petrovskii, M. E. Vol'pin. Crown compounds for anions. A spinning top-shaped complex of cyclic pentameric perfluoroisopropylidenemercury with two chloride anions. *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *443*, C19-C21.
- ²²⁰ В. Б. Шур, И. А. Тихонова, Ф. М. Долгушин, А. И. Яновский, Ю. Т. Стручков, А. Ю. Волконский, Е. В. Солодова, С. Ю. Панов, П. В. Петровский, М. Е. Вольпин. Краун-соединения для анионов. Комплекс циклической пентамерной перфторизопрпилиденртути с двумя бромид-анионами, имеющий форму волчка. *Докл. АН*, **1993**, *328*(№ 3), 339-341.
- ²²¹ Н. П. Гамбарян, И. В. Станкевич. Развитие понятия химической связи от водорода до кластеров. *Успехи химии*, **1989**, *58*, 1945-1970.
- ²²² А. Л. Чистяков, И. В. Станкевич, Н. П. Гамбарян, И. А. Тихонова, В. Б. Шур. Краун-соединения для анионов. Природа химических связей в комплексах галогенид-анионов с циклической тримерной перфтор-*o*-фениленртутью и некоторыми ее аналогами. *Изв. АН, сер. хим.*, **1995**, № 6, 1035-1041.
- ²²³ А. Л. Чистяков, И. В. Станкевич, Н. П. Гамбарян, И. А. Тихонова, В. Б. Шур. Краун-соединения для анионов. MNDO-расчеты комплексов галогенид-анионов с циклической пентамерной дифторметилиденртутью. *Изв. АН, сер. хим.*, **1996**, № 1, 44-48.
- ²²⁴ A. L. Chistyakov, I. V. Stankevich, N. P. Gambaryan, Yu. T. Struchkov, A. I. Yanovsky, I. A. Tikhonova, V. B. Shur. Crown compounds for anions. A new approach to the description of chemical bonds in the complexes of halide anions with polymercury-containing macrocycles. *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *536-537*, 413-424.
- ²²⁵ A. Munoz-Castro, D. MacLeod Carey, R. Arratia-Perez. Calculated Molecular Properties of Triangular Tribenzo and Perfluoro-Tribenzo Trimercuronin Macrocycles. *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 666-672.
- ²²⁶ F. Mendizabal, D. Burgos, C. Olea-Azar. Theoretical study of $[\text{Hg}_3(o\text{-C}_6\text{F}_4)_3]_n\{\text{benzene}\}$ ($n = 1, 2$) complexes. *Chemical Physics Letters*, **2008**, *463*, 272-277.
- ²²⁷ M. Ponce-Vargas, A. Munoz-Castro. Heavy Element Metallacycles: Insights into the Nature of Host-Guest Interactions Involving Dihalide Mercuramacrocycle Complexes. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 28244-28251.

-
- ²²⁸ J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995. Русский перевод: Ж.-М. Лен. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск, 1998.
- ²²⁹ G. Mezei, C. M. Zaleski, V. L. Pecoraro. Structural and functional evolution of metallacrowns. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 4933-5003.
- ²³⁰ P. Thanasekaran, C.-H. Lee, K.-L. Lu. Neutral discrete metal–organic cyclic architectures: Opportunities for structural features and properties in confined spaces. *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, *280*, 96-175.
- ²³¹ A. A. Mohamed. Advances in the coordination chemistry of nitrogen ligand complexes of coinage metals. *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, *254*, 1918-1947.
- ²³² J. C. Vickery, M. M. Olmstead, E. Y. Fung, A. L. Balch. Solvent-stimulated luminescence from the supramolecular aggregation of a trinuclear gold(I) complex that displays extensive intermolecular Au...Au interactions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, *36*, 1179-1181.
- ²³³ F. Bonati, A. Burini, B. R. Pietroni, B. Bovio. Reactions of C-imidazolylithium derivatives with Group Ib compounds: Tris[μ -(1-alkylimidazolato- N^3, C^2)]tri-gold(I) and -silver(I). Crystal structure of bis(1-benzylimidazol-2-ylidene)gold(I) chloride. *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *375*, 147-160.
- ²³⁴ L. G. Vaughan. Organogold chemistry. III. 2-Pyridylgold(I). *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 730-731.
- ²³⁵ G. L. Monica, G. A. Ardizzoia. The Role of the Pyrazolate Ligand in Building Polynuclear Transition Metal Systems. *Prog Inorg Chem.*, **2007**, 151-238.
- ²³⁶ P. A. Angaridis, P. Bran, R. Boca, F. Cervantes, W. Haase, G. Mezi, R. G. Raptis, R. Werner. Synthesis and Structural Characterization of Trinuclear Cu^{II}-Pyrazolato Complexes Containing μ_3 -OH, μ_3 -O, and μ_3 -Cl Ligands. Magnetic Susceptibility Study of [PPN]₂[(μ_3 -O)Cu₃(μ -pz)₃Cl₃]. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2219-2228.
- ²³⁷ R. Boca, L. Dihan, G. Mezei, T. Ortiz-Perez, R. G. Raptis, J. Telser. Triangular, Ferromagnetically-Coupled Cu^{II}₃-Pyrazolato Complexes as Possible Models of Particulate Methane Monooxygenase (pMMO). *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5801-5803.
- ²³⁸ M. Casarin, C. Corvaja, C. di Nicola, D. Falcomer, L. Franco, M. Monari, L. Pandolfo, C. Pettinari, F. Piccinelli, P. Tagliatesta. Spontaneous Self-Assembly of an Unsymmetric Trinuclear Triangular Copper(II) Pyrazolate Complex, [Cu₃(μ_3 -OH)(μ -pz)₃(MeCOO)₂(Hpz)] (Hpz = Pyrazole). Synthesis, Experimental and Theoretical Characterization, Reactivity, and Catalytic Activity. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5865-5876.

- ²³⁹ M. Angaroni, G. A. Ardizzoia, T. Beringhelli, G. La Monica, D. Gatteschi, N. Masciocchi, M. Moret. Oxidation Reaction of $[\{\text{Cu}(\text{Hpz})_2\text{Cl}\}]_2$ (Hpz = pyrazole): Synthesis of the Trinuclear Copper(II) Hydroxo Complexes $[\text{Cu}_3(\text{OH})(\text{pz})_3(\text{Hpz})_2\text{Cl}_2]\cdot\text{solv}$ (solv = H₂O or Tetrahydrofuran). Formation, Magnetic Properties, and X-Ray Crystal Structure of $[\text{Cu}_3(\text{OH})(\text{pz})_3(\text{py})_2\text{Cl}_2]\cdot\text{py}$ (py = pyridine). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3305-3309.
- ²⁴⁰ G. Mezei, P. Baran, R. G. Raptis. Anion Encapsulation by Neutral Supramolecular Assemblies of Cyclic CuII Complexes: A Series of Five Polymerization Isomers, $[\{\text{cis-Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-pz})\}_n]$, n=6, 8, 9, 12, and 14. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 574-577.
- ²⁴¹ A. A. Mohamed, A. Burini, R. Galassi, D. Paglialunga, J. R. G. Mascars, K. R. Dunbar, J. P. Fackler Jr. Self-assembly of a High-Nuclearity Chloride-Centered Copper(II) Cluster. Structure and Magnetic Properties of $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2][\text{trans-Cu}_6(\mu\text{-OH})_6\{\mu\text{-}(3,5\text{-CF}_3)_2\text{pz}\}_6\text{Cl}]$. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2348-2349.
- ²⁴² A. A. Mohamed, S. Ricci, A. Burini, R. Galassi, C. Santini, G. M. Chiarella, D. Y. Melgarejo, J. P. Fackler Jr. Halide and nitrite recognizing hexanuclear metallacycle copper(II) pyrazolates. *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 1014-1020.
- ²⁴³ R. Galassi, A. Burini, A. A. Mohamed. Bioinspired Ion Recognition in Hexanuclear Copper Pyrazolate Metallacycles. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 3257-3261.
- ²⁴⁴ R.G. Raptis, H.H. Murray, J.P. Fackler Jr. The structure of $[\text{Au}\text{-}\mu\text{-}\{3,5\text{-}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_3\text{HN}_2\}]_3\text{Cl}_2$: a trinuclear mixed-valence gold pyrazolate complex. *Acta Crystallogr.* **1988**, *C44*, 970-973.
- ²⁴⁵ R.G. Raptis, J.P. Fackler Jr. The synthesis and crystal structure of a mixed-valence, digold(I)/gold(III), pyrazolato complex stable in aqua regia. The X-ray photoelectron study of homo- and heterovalent gold-pyrazolato trimers. *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 5003-5006.
- ²⁴⁶ G. Yang, R.G. Raptis. Oxidation of gold(I) pyrazolates by aqua regia. X-Ray crystal structures of the first examples of trinuclear Au^{III}_3 and $\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}_2$ pyrazolato complexes. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2002**, 3936-3938.
- ²⁴⁷ B. Bovio, F. Bonati, G. Banditelli. X-ray crystal structure of tris $[\mu\text{-}3,5\text{-bis}(\text{trifluoromethyl})\text{pyrazolato-}N,N']\text{trigold(I)}$, a compound containing an inorganic nine-membered ring. *Inorg. Chim. Acta.*, **1984**, *87*, 25-33.
- ²⁴⁸ H. H. Murray, R. G. Raptis, J. P. Fackler. Syntheses and x-ray structures of group 11 pyrazole and pyrazolate complexes. X-ray crystal structures of bis(3,5-diphenylpyrazole)copper(II) dibromide, tris $(\mu\text{-}3,5\text{-diphenylpyrazolato-}N,N')$ trisilver(I)-2-tetrahydrofuran, tris $(\mu\text{-}3,5\text{-diphenylpyrazolato-}N,N')$ trigold(I), and hexakis $(\mu\text{-}3,5\text{-diphenylpyrazolato-}N,N')$ hexagold(I). *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 26-33.

-
- ²⁴⁹ R. G. Raptis, J. P. Fackler. Structure of tris(μ -3,5-diphenylpyrazolato-*N,N'*)tricopper(I). Structural comparisons with the silver(I) and gold(I) pyrazolate trimers. *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 4179-4182.
- ²⁵⁰ G. A. Ardizzoia, S. Cenini, G. La Monica, N. Masciocchi, M. Moret. Synthesis, X-ray structure, and catalytic properties of the unprecedented tetranuclear copper(I) species [Cu(dppz)]₄ (Hdppz = 3,4-Diphenylpyrazole). *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 1458-1463.
- ²⁵¹ A. Maspero, S. Brenna, S. Galli, A. Penoni. Synthesis and characterisation of new polynuclear copper(I) pyrazolate complexes and their catalytic activity in the cyclopropanation of olefins. *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *672*, 123-129.
- ²⁵² K. Fujisawa, Y. Ishikawa, Y. Miyashita, K.-i. Okamoto. Crystal Structure of Pyrazolato-bridged Copper(I) Polynuclear Complexes. *Chem Lett.*, **2004**, *33*, 66-67.
- ²⁵³ G. Yang, R. G. Raptis. Synthesis, structure and properties of tetrameric gold(I) 3,5-di-tert-butyl-pyrazolate. *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *352*, 98-104.
- ²⁵⁴ G. Yang, R. G. Raptis. Synthesis and crystal structure of tetrameric silver(I) 3,5-di-tert-butyl-pyrazolate. *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, *360*, 2503-2506.
- ²⁵⁵ C.-Y. Zhang, J.-B. Feng, Q. Gao, Y.-B. Xie. catena-Poly[silver(I)- μ -pyrazolato- κ^2N,N']. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **2008**, *64*, m352.
- ²⁵⁶ N. Masciocchi, M. Moret, P. Cairati, A. Sironi, G. A. Ardizzoia, G. La Monica. The Multiphase Nature of the Cu(pz) and Ag(pz) (Hpz = Pyrazole) Systems: Selective Syntheses and Ab-Initio X-ray Powder Diffraction Structural Characterization of Copper(I) and Silver(I) Pyrazolates. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 7668-7676.
- ²⁵⁷ G. Yang, R. G. Raptis. Supramolecular Assembly of Trimeric Gold(I) Pyrazolates through Aurophilic Attractions. *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 261-263.
- ²⁵⁸ H. V. R. Dias, H. V. K. Diyabalanage, M. A. Rawashdeh-Omary, M. A. Franzman, M. A. Omary. Bright phosphorescence of a trinuclear copper(I) complex: Luminescence thermochromism, solvatochromism, and "concentration luminochromism". *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 12072-12073.
- ²⁵⁹ H. V. R. Dias, H. V. K. Diyabalanage, M. G. Eldabaja, O. Elbjeirami, M. A. Rawashdeh-Omary, M. A. Omary. Brightly Phosphorescent Trinuclear Copper(I) Complexes of Pyrazolates: Substituent Effects on the Supramolecular Structure and Photophysics. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 7489-7501.
- ²⁶⁰ M. A. Omary, M. A. Rawashdeh-Omary, M. W. A. Gonser, O. Elbjeirami, T. Grimes, T. R. Cundari, H. V. K. Diyabalanage, C. S. P. Gamage, H. V. R. Dias. Metal Effect on the

supramolecular structure, photophysics, and acid–base character of trinuclear pyrazolato coinage metal complexes. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 8200-8210.

²⁶¹ T. Grimes, M. A. Omary, H. V. R. Dias, T. R. Cundari. Intertrimer and Intratrimer Metallophilic and Excimeric Bonding in the Ground and Phosphorescent States of Trinuclear Coinage Metal Pyrazolates: A Computational Study. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5823-5830.

²⁶² C. H. Woodall, S. Fuertes, C. M. Beavers, L. E. Hatcher, A. Parlett, H. J. Shepherd, J. Christensen, S. J. Teat, M. Intissar, A. Rodrigue-Witchel, Y. Suffren, C. Reber, C. H. Hendon, D. Tiana, A. Walsh, P. R. Raithby. Tunable Trimers: Using Temperature and Pressure to Control Luminescent Emission in Gold(I) Pyrazolate-Based Trimers. *Chem. - Eur. J.*, **2014**, *20*, 16933-16942.

²⁶³ Q. Xiao, J. Zheng, M. Li, S.-Z. Zhan, J.-H. Wang, D. Li. Mechanically Triggered Fluorescence/Phosphorescence Switching in the Excimers of Planar Trinuclear Copper(I) Pyrazolate Complexes. *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 11604-11615.

²⁶⁴ V. W.-W. Yam, V. K.-M. Au, S. Y.-L. Leung. Light-Emitting Self-Assembled Materials Based on d⁸ and d¹⁰ Transition Metal Complexes. *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 7589-7728.

²⁶⁵ K. Fujisawa, Y. Ishikawa, Y. Miyashita, K.-I. Okamoto. Pyrazolate-bridged group 11 metal(I) complexes: Substituent effects on the supramolecular structures and physicochemical properties. *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, *363*, 2977-2989.

²⁶⁶ H. V. R. Dias, H. V. K. Diyabalanage. Trimeric silver(I) pyrazolates with isopropyl, bromo, and nitro substituents: Synthesis and characterization of {[3,5-(i-Pr)₂Pz]Ag}₃, {[3,5-(i-Pr)₂,4-(Br)Pz]Ag}₃, and {[3,5-(i-Pr)₂,4-(NO₂)Pz]Ag}₃. *Polyhedron*, **2006**, *25*, 1655-1661.

²⁶⁷ A. Mohamed, L. M. Pérez, J. P. Fackler Jr. Unsupported intermolecular argentophilic interaction in the dimer of trinuclear silver(I) 3,5-diphenylpyrazolates. *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, *358*, 1657-1662.

²⁶⁸ H. V. R. Dias, C. S. P. Gamage, J. Keltner, H. V. K. Diyabalanage, I. Omary, Y. Eyobo, N. R. Dias, N. Roehr, L. McKinney, T. Poth. Trinuclear silver(I) complexes of fluorinated pyrazolates. *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 2979-2987.

²⁶⁹ M. W. Dodge, W. F. Wacholtz, J. T. Mague. Structural characterization and excited-state properties of luminescent *tris*-(μ-3-methyl-5-trifluoromethylpyrazolato)trigold(I). *J. Chem. Crystallogr.*, **2005**, *35*, 5-12.

²⁷⁰ H. V. R. Dias, S. A. Polach, Z. Wang. Coinage metal complexes of 3,5-bis(trifluoromethyl)pyrazolate ligand: Synthesis and characterization of {[3,5-(CF₃)₂Pz]Cu}₃ and {[3,5-(CF₃)₂Pz]Ag}₃. *J. Fluor. Chem.*, **2000**, *103*, 163-169.

- ²⁷¹ B. Bovio, F. Bonati, G. Banditelli. X-ray crystal structure of tris[μ -3,5-bis(trifluoromethyl)pyrazolato-*N,N'*]trigold(I), a compound containing an inorganic nine-membered ring. *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, 87, 25-33.
- ²⁷² M. U. Tripathi, A. Bauer, H. Schmidbaur. Covalent radii of four-co-ordinate copper(I), silver(I) and gold(I): crystal structures of [Ag(AsPh₃)₄]BF₄ and [Au(AsPh₃)₄]BF₄. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 2865-2868.
- ²⁷³ A. Bayler, A. Schier, G. A. Bowmaker, H. Schmidbaur. Gold Is Smaller than Silver. Crystal structures of [bis(trimesitylphosphine)gold(I)] and [bis(trimesitylphosphine)silver(I)] tetrafluoroborate. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 7006-7007.
- ²⁷⁴ P. Pyykkö. Strong Closed-Shell Interactions in Inorganic Chemistry. *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 597-636.
- ²⁷⁵ K. Singh, J. R. Long, P. Stavropoulos. Ligand-Unsupported Metal-Metal (M = Cu, Ag) Interactions between Closed-Shell d¹⁰ Trinuclear Systems. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 2942-2943.
- ²⁷⁶ G. Yang, P. Baran, A. R. Martínez, R. G. Raptis. Substituent effects on the supramolecular aggregation of Ag^I-pyrazolato trimers. *Cryst. Growth Des.*, **2013**, 13, 264-269.
- ²⁷⁷ C. V. Hettiarachchi, M. A. Rawashdeh-Omary, D. Korir, J. Kohistani, M. Yousufuddin, H. V. R. Dias. Trinuclear Copper(I) and Silver(I) Adducts of 4-Chloro-3,5-bis(trifluoromethyl)pyrazolate and 4-Bromo-3,5-bis(trifluoromethyl)pyrazolate. *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 13576-13583.
- ²⁷⁸ Y. Morishima, D. J. Young, K. Fujisawa. Structure and photoluminescence of silver(I) trinuclear halopyrazolato complexes. *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 15915-15928.
- ²⁷⁹ J.-H. Chen, Y.-M. Liu, J.-X. Zhang, Y.-Y. Zhu, M.-S. Tang, S. W. Ng, G. Yang. Halogen-involving weak interactions manifested in the crystal structures of silver(I) or gold(I) 4-halogenated-3,5-diphenylpyrazolato trimers. *CrystEngComm*, **2014**, 16, 4987-4998.
- ²⁸⁰ S. M. Tekarli, T. R. Cundari, M. A. Omary. Rational Design of Macrometallo-cyclic Trinuclear Complexes with Superior π -Acidity and π -Basicity. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 1669-1675.
- ²⁸¹ A. Burini, J. P. Fackler, Jr., R. Galassi, B. R. Pietroni R. J. Staples. The first sandwich silver cluster of a trinuclear cyclic gold(I) complex. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, 95-96.
- ²⁸² A. Burini, R. Bravi, J. P. Fackler, Jr., R. Galassi, T. A. Grant, M. A. Omary, B. R. Pietroni, R. J. Staples. Luminescent Chains Formed from Neutral, Triangular Gold Complexes Sandwiching Tl^I and Ag^I. Structures of {Ag([Au(μ -C²,N³-bzim)]₃)₂}BF₄ CH₂Cl₂, {Tl([Au(μ -C²,N³-bzim)]₃)₂}

PF₆ 0.5THF (bzim = 1-Benzylimidazolate), and {Tl([Au(μ-C(OEt)=NC₆H₄CH₃)]₃)₂}PF₆ THF, with MAu₆ (M = Ag⁺, Tl⁺) Cluster Cores. *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 3158-3165.

²⁸³ M. A. Rawashdeh-Omary, M. A. Omary, J. P. Fackler, Jr. Chemistry and Optoelectronic Properties of Stacked Supramolecular Entities of Trinuclear Gold(I) Complexes Sandwiching Small Organic Acids. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 9689-9691.

²⁸⁴ O. Elbjeirami, M. D. Rashdan, V. Nesterov M. A. Rawashdeh-Omary. Structure and luminescence properties of a well-known macrometallocyclic trinuclear Au(I) complex and its adduct with a perfluorinated fluorophore showing cooperative anisotropic supramolecular interactions. *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 9465-9468.

²⁸⁵ M. A. Omary, A. A. Mohamed, M. A. Rawashdeh-Omary, J. P. Fackler. Photophysics of supramolecular binary stacks consisting of electron-rich trinuclear Au(I) complexes and organic electrophiles. *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 1372-1381.

²⁸⁶ A. Burini, A. A. Mohamed, J. P. Fackler. Cyclic trinuclear gold(I) compounds: synthesis, structures and supramolecular acid-base π-stacks. *Comments on Inorganic Chemistry*, **2003**, *24*, 253-280.

²⁸⁷ A. Burini, J. P. Fackler, R. Galassi, T. A. Grant, M. A. Omary, M. A. Rawashdeh-Omary, B. R. Pietroni, R. J. Staples. Supramolecular chain assemblies formed by interaction of a π molecular acid complex of mercury with π-base trinuclear gold complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 11264-11265.

²⁸⁸ R. Galassi, S. Ricci, A. Burini, A. Macchioni, L. Rocchigiani, F. Marmottini, S. M. Tekarli, V. N. Nesterov, M. A. Omary. Solventless Supramolecular Chemistry via Vapor Diffusion of Volatile Small Molecules upon a New Trinuclear Silver(I)-Nitrated Pyrazolate Macrometallocyclic Solid: An Experimental/Theoretical Investigation of the Dipole/Quadrupole Chemisorption Phenomena. *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*(24), 14124-14137.

²⁸⁹ H. V. Dias, C. S. Gamage. Arene-sandwiched silver(I) pyrazolates. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 2192-2194.

²⁹⁰ M. A. Omary, O. Elbjeirami, C. S. P. Gamage, K. M. Sherman, H. V. R. Dias. Sensitization of Naphthalene Monomer Phosphorescence in a Sandwich Adduct with an Electron-Poor Trinuclear Silver(I) Pyrazolate Complex. *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 1784-1786.

²⁹¹ N. B. Jayaratna, C. V. Hettiarachchi, M. Yousufuddin H. V. R. Dias. Isolable arene sandwiched copper(I) pyrazolates. *New J. Chem.*, **2015**, *39*, 5092-5095.

²⁹² S. Alvarez. A cartography of the van der Waals territories. *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 8617-8636.

- ²⁹³ M. A. Carvajal, S. Alvarez, J. J. Novoa. The Nature of Intermolecular Cu^I...Cu^I Interactions: A Combined Theoretical and Structural Database Analysis. *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 2117-2132.
- ²⁹⁴ H. Schmidbaur, A. Schier. Argentophilic Interactions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 746-784.
- ²⁹⁵ H. Schmidbaur, A. Schier. Auophilic interactions as a subject of current research: an up-date. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 370-412.
- ²⁹⁶ V.N. Tsupreva, O.A. Filippov, A.A. Titov, A.I.Krylova, I.B.Sivaev, V.I.Bregadze, L.M. Epstein, E.S. Shubina. Interaction of polyhedral boron hydride anions [B₁₀H₁₀]²⁻ and [B₁₂H₁₂]²⁻ with cyclic copper and silver 3,5-bis(trifluoromethyl)pyrazolate complexes. *J. Organomet. Chem.*, **2009**, *694*, 1704-1707.
- ²⁹⁷ А.А.Титов, Е.А.Гусева, А. Ф. Смольяков, Ф.М. Долгушин, О.А. Филиппов, И.Е. Голуб, А.И. Крылова, Г. М. Бабахина, А.Н.Биличенко, Л.М. Эпштейн, Е.С. Шубина. Комплексообразование тримерных 3,5-бис(трифторметил)пиразолатов меди(І) и серебра(І) с амин-бораном. *Изв. АН, сер. хим.*, **2013**, №8, 1829-1835.
- ²⁹⁸ R. Boese, N. Niederprum, D. Blaser, in *Molecules in Natural Science and Medicine*, E. Horwood, New York, **1991**, 103-139.
- ²⁹⁹ C. H. Woodall, S. Fuertes, C. M. Beavers, L. E. Hatcher, A. Parlett, H. J. Shepherd, J. Christensen, S. J. Teat, M. Intissar, A. Rodrigue-Witchel, Y. Suffren, C. Reber, C. H. Hendon, D. Tiana, A. Walsh, P. R. Raithby. Tunable Trimers: Using Temperature and Pressure to Control Luminescent Emission in Gold(I) Pyrazolate-Based Trimers. *Chem. Eur. J.* 2014, *20*, 16933-16942.
- ³⁰⁰ V. N. Tsupreva, A. A. Titov, O. A. Filippov, A. N. Bilyachenko, A. F. Smol'yakov, F. M. Dolgushin, D. V. Agapkin, I. A. Godovikov, L. M. Epstein, E. S. Shubina. Peculiarities of the Complexation of Copper and Silver Adducts of a 3,5-Bis(trifluoromethyl)pyrazolate Ligand with Organoiron Compounds. *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 3325-3331.
- ³⁰¹ B. Dickens, W. N. Lipscomb. Molecular and Valence Structures of Complexes of Cyclo-Octatetraene with Iron Tricarbonyl. *J. Chem. Phys.*, 1962, *37*, 2084-2093.
- ³⁰² A. A. Titov, O. A. Filippov, A. N. Bilyachenko, A. F. Smol'yakov, F. M. Dolgushin, V. K. Belsky, I. A. Godovikov, L. M. Epstein, E. S. Shubina. Complexes of Trinuclear Macrocyclic Copper(I) and Silver(I) 3,5-Bis(Trifluoromethyl)Pyrazolates with Ketones. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 5554-5561.
- ³⁰³ H. Kutzke, H. Klapper, R. B. Hammond, K. J. Roberts. Metastable β-phase of benzophenone: independent structure determinations *via* X-ray powder diffraction and single crystal studies. *Acta Crystallogr.*, **2000**, *B56*, 486-496.

-
- ³⁰⁴ A. A. Titov, O. A. Filippov, E. A. Guseva, A. F. Smol'yakov, F. M. Dolgushin, L. M. Epstein, V. K. Belsky, E. S. Shubina. Role of basic sites of substituted ferrocenes in interaction with the trinuclear 3,5-bis(trifluoromethyl)pyrazolates: thermodynamics and structure of complexes. *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 8350-8359.
- ³⁰⁵ L. M. Engelhardt, C. Pakawatchai, A. H. White, P. C. Healy. Lewis-base adducts of group-1b metal(I) compounds (12). Structural studies of some bis(methyl-substituted pyridine)-copper(I) and bis(methyl-substituted pyridine)-silver(I) nitrates and perchlorates. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, **1985**, 117-123.
- ³⁰⁶ M. Munakata, M. Maekawa, S. Kitagawa, M. Adachi, H. Masuda. Synthesis, Properties and crystal structures of dicopper(I) and disilver(I) complexes with 1,8-naphthyridine (Napy) - [Cu₂(Napy)₂](ClO₄)₂ and [Ag₂(Napy)₂](ClO₄)₂. *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, *167*, 181-188.
- ³⁰⁷ M. Munakata, H. Y. He, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga. Dicopper complexes derived from 4-amino-2,1,3-benzothiadiazole with versatile co-ordination number and geometry. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, **1998**, 1499-1502.
- ³⁰⁸ A. Boni, G. Pampaloni, R. Peloso, D. Belletti, C. Graiff, A. Tiripicchio. Synthesis of copper(I) bis(3,5-dimethylpyrazolyl)methane olefin complexes and their reactivity towards carbon monoxide. *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *691*, 5602-5609.
- ³⁰⁹ O. A. Filippov, A. A. Titov, E. A. Guseva, D. A. Loginov, A. F. Smol'yakov, F. M. Dolgushin, N. V. Belkova, L. M. Epstein, E. S. Shubina. Remarkable Structural and Electronic Features of the Complex Formed by Trimeric Copper Pyrazolate with Pentaphosphaferrocene. *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 13176-13180.
- ³¹⁰ M. Scheer, L. J. Gregoriades, A. V. Virovets, W. Kunz, R. Neueder, I. Krossing. Reversible Formation of Polymeric Chains by Coordination of Pentaphosphaferrocene with Silver(I) Cations. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 5689-5693.
- ³¹¹ M. Scheer. The coordination chemistry of group 15 element ligand complexes - a developing area. *Dalton Trans.*, **2008**, 4372-4386.
- ³¹² S. Welsch, C. Gröger, M. Sierka, M. Scheer. An Organometallic Nanosized Capsule Consisting of *cyclo*-P₅ Units and Copper(I) Ions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 1435-1438.
- ³¹³ F. Dielmann, A. Schindler, S. Scheuermayer, J. Bai, R. Merkle, M. Zabel, A. V. Virovets, E. V. Peresyphkina, G. Bruncklaus, H. Eckert, M. Scheer. Coordination Polymers Based on [Cp*Fe(η^5 -P₅)]: Solid-State Structure and MAS NMR Studies. *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 1168-1179.

-
- ³¹⁴ H. V. R. Dias, H. V. K. Diyabalanage, C. S. P. Gamage. Neutral Cu₄N₁₂ and Ag₄N₁₂ metallacycles with a para-cyclophane framework assembled from copper(I) and silver(I) pyrazolates and pyridazine. *Chem. Commun.*, **2005**, 1619-1621.
- ³¹⁵ F. Cortes-Guzman, R. F. W. Bader. Complementarity of QTAIM and MO theory in the study of bonding in donor-acceptor complexes. *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 633-662.
- ³¹⁶ L. J. Farrugia, C. Evans, D. Lentz, M. Roemer. The QTAIM Approach to Chemical Bonding Between Transition Metals and Carbocyclic Rings: A Combined Experimental and Theoretical Study of (η^5 -C₅H₅)Mn(CO)₃, (η^6 -C₆H₆)Cr(CO)₃, and (*E*)-{(η^5 -C₅H₄)CF=CF(η^5 -C₅H₄)}(η^5 -C₅H₅)₂Fe₂. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 1251-1268.
- ³¹⁷ A. F. Smol'yakov, F. M. Dolgushin, A. G. Ginzburg, V. V. Bashilov, M. Yu. Antipin. Peculiarities of the M- π interaction in phosphacycmantrane derivatives upon the Mn(CO)₃ fragment orientation: Experimental and theoretical electron density study. *J. Mol. Struct.*, **2012**, 1014, 81-91.
- ³¹⁸ N. Walker, D. Stuart. An empirical method for correcting diffractometer data for absorption effects. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1983**, 39, 158-166.
- ³¹⁹ G. M. Sheldrick. *SADABS*, Bruker AXS Inc., Madison, WI-53719, USA, 1997.
- ³²⁰ G. M. Sheldrick. *SHELXTL, Version 5, Software Reference Manual*, Siemens Industrial Automation, Inc., Madison, 1994.
- ³²¹ G. M. Sheldrick. *SHELXTL, Structure Determination Software Suite, Version 5.10*, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 1998.
- ³²² G. M. Sheldrick. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.*, **2015**, C71, 3-8.
- ³²³ a) G. Kresse, J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, **1993**, 47, 558-561; b) G. Kresse, J. Hafner. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B*, **1994**, 49, 14251-14269; c) G. Kresse, J. Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mat. Sci.*, **1996**, 6, 15-50; d) G. Kresse, J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, **1996**, 54, 11169-11186.
- ³²⁴ J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77(18), 3865-3868.
- ³²⁵ X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D. C. Allan. First-principles computation of material properties: the ABINIT software project. *Comput. Mater. Sci.*, **2002**, 25, 478-492.

-
- ³²⁶ F. Neese. The ORCA program system. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **2012**, *2*, 73-78.
- ³²⁷ C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood. Mercury CSD 2.0 - new features for the visualization and investigation of crystal structures. *J. Appl. Cryst.*, **2008**, *41*, 466-470.
- ³²⁸ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al. *Gaussian 03, Revision E.01*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT 2004.
- ³²⁹ T. A. Keith. *AIMAll, Version 14.11.23*. TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA 2014 (aim.tkgristmill.com).
- ³³⁰ V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, D. M. Proserpio. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro. *Cryst. Growth Des.*, **2014**, *14*(7), 3576-3586.
- ³³¹ S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, M. J. Turner, D. Jayatilaka, M. A. Spackman. *CrystalExplorer (Version 3.0)*. University of Western Australia, 2012.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1. Кристаллографические данные, условия рентгенодифракционных экспериментов и параметры уточнения для исследованных соединений.

Соединение	4	5	6
Состав	$[(\mathbf{L1})_2\mathbf{F}]^- \cdot [\mathbf{PPh}_4]^+$	$[(\mathbf{L1})_2\mathbf{Cl}]^- \cdot [(\mathbf{C}_6\mathbf{H}_6)_2\mathbf{Cr}]^+$	$[(\mathbf{L1})_2\mathbf{Cl}]^- \cdot [\mathbf{NBu}_4]^+$
Брутто-формула	$\mathbf{C}_{60}\mathbf{H}_{20}\mathbf{F}_{25}\mathbf{Hg}_6\mathbf{P}$	$\mathbf{C}_{49}\mathbf{H}_{14}\mathbf{F}_{24}\mathbf{Hg}_6\mathbf{Cl}_3\mathbf{Cr}$	$\mathbf{C}_{54}\mathbf{H}_{40}\mathbf{F}_{24}\mathbf{Hg}_6\mathbf{NClBr}_4$
Молекулярная масса	2450.27	2420.49	2717.50
Сингония	моноклинная	триклинная	моноклинная
Пространственная группа	$C2/c$	$P \bar{1}$	$P2_1/n$
Температура/К	100(2)	120(2)	100(2)
$a/\text{Å}$	28.3497(16)	14.3718(10)	15.9466(9)
$b/\text{Å}$	7.3389(4)	15.4080(11)	16.6100(10)
$c/\text{Å}$	27.2512(15)	15.4874(11)	23.6812(14)
$\alpha/\text{град}$	90	64.346(1)	90
$\beta/\text{град}$	94.465(1)	63.263(1)	98.049(1)
$\gamma/\text{град}$	90	74.473(1)	90
$V/\text{Å}^3$	5652.6(5)	2749.6(3)	6210.7(6)
Z	4	2	4
$d_{\text{выч}}/\text{Г см}^{-3}$	2.879	2.924	2.906
Дифрактометр		Bruker SMART APEX II	
$\mu/\text{см}^{-1}$	163.89	171.39	175.04
Учет поглощения	огранка кристалла	SADABS	SADABS
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.222/0.500	0.105/0.426	0.243/0.541
Тип сканирования	ω	ω	$\omega-\varphi$
$2\theta_{\text{max}}/\text{град}$	64	60	56
Число независ. отр. (R_{int})	9791 (0.0775)	15955 (0.0372)	14894 (0.1026)
Число уточняемых парам.	417	790	817
R_1 (по F для отр. с $I > 2\sigma(I)$)	0.0289 (7637)	0.0337 (12322)	0.0645 (10448)
wR_2 (по F^2 для всех отр.)	0.0519	0.0835	0.1579
GOF	1.023	1.017	1.092

Таблица П1 (продолжение).

Соединение	7	8	9 ¹⁾
Состав	$[(\mathbf{L1})_2\text{Br}]^- \cdot [\text{NBu}_4]^+$ $\cdot 2(\text{CH}_2\text{Br}_2)$	$[(\mathbf{L1})_2\text{I}]^- \cdot [\text{PPh}_4]^+$	$[\mathbf{L1} \cdot (\text{SCN})]^- \cdot [\text{NBu}_4]^+$
Брутто-формула	$\text{C}_{54}\text{H}_{40}\text{F}_{24}\text{Hg}_6\text{NBr}_5$	$\text{C}_{60}\text{H}_{20}\text{F}_{24}\text{Hg}_6\text{I}$	$\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{F}_{12}\text{Hg}_3\text{N}_2\text{S}$
Молекулярная масса	2761.96	2558.17	1346.5
Сингония	моноклинная	ромбическая	тетрагональная
Пространственная группа	$P2_1/n$	$Pna2_1$	$P4_12_12$
Температура/К	120(2)	100(2)	188(2)
$a/\text{Å}$	16.4130(8)	17.7987(17)	20.724(4)
$b/\text{Å}$	16.6253(8)	27.770(3)	20.724(4)
$c/\text{Å}$	23.5287(12)	11.7368(11)	18.099(4)
$\alpha/\text{град}$	90	90	90
$\beta/\text{град}$	97.946(1)	90	90
$\gamma/\text{град}$	90	90	90
$V/\text{Å}^3$	6358.7(5)	5801.1(9)	7773(4)
Z	4	4	8
$d_{\text{выч}}/\text{Г см}^{-3}$	2.885	2.929	2.301
Дифрактометр	Bruker SMART APEX II		Syntex P2 ₁
$\mu/\text{см}^{-1}$	176.83	164.99	119.6
Учет поглощения	SADABS	SADABS	ψ -кривые
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.094/0.225	0.119/0.438	0.124/0.688
Тип сканирования	ω - φ	ω - φ	$\theta/2\theta$
$2\theta_{\text{max}}/\text{град}$	60	54	48
Число независ. отр. (R_{int})	18509 (0.0846)	12556 (0.0791)	3450 (0.0407)
Число уточняемых парам.	833	638	304
R_1 (по F для отр. с $I > 2\sigma(I)$)	0.0434 (12027)	0.0493 (10942)	0.0450 (1658)
wR_2 (по F^2 для всех отр.)	0.1040	0.1132	--
GOF	1.013	1.073	1.15

¹⁾ уточнение по программе SHELXTL PLUS [W. Robinson, G. M. Sheldrick, *SHELX*, in N.W. Isaacs and M.R. Taylor (eds.), *Crystallographic Computing – Techniques and New Technologies*, Oxford University Press, Oxford, UK, 1988, p.366]

Таблица П1 (продолжение).

Соединение	10	11	12
Состав	$[(\mathbf{L1})_2(\text{BH}_3\text{CN})]^- \cdot [\text{PPN}]^+$	$\mathbf{L1} \cdot (\text{BH}_3\text{NEt}_3)$	$[(\mathbf{L1})_2(\text{SO}_4)]^{2-} \cdot 2[\text{PhNMe}_3]^+ \cdot 3(\text{EtOH}) \cdot \text{Me}_2\text{CO}$
Брутто-формула	$\text{C}_{73}\text{H}_{33}\text{F}_{24}\text{Hg}_6\text{BN}_2\text{P}_2$	$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{F}_{12}\text{Hg}_3\text{BN}$	$\text{C}_{63}\text{H}_{52}\text{F}_{24}\text{Hg}_6\text{N}_2\text{O}_8\text{S}$
Молекулярная масса	2670.30	1160.97	2656.67
Сингония	триклинная	триклинная	моноклинная
Пространственная группа	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$	$P2_1/n$
Температура/К	120(2)	120(2)	100(2)
$a/\text{Å}$	9.0984(16)	10.957(1)	17.062(2)
$b/\text{Å}$	11.000(2)	11.404(1)	17.549(2)
$c/\text{Å}$	18.136(3)	11.751(1)	23.481(2)
$\alpha/\text{град}$	103.719(4)	105.341(2)	90
$\beta/\text{град}$	101.805(4)	94.409(2)	91.015(2)
$\gamma/\text{град}$	91.121(4)	103.960(2)	90
$V/\text{Å}^3$	1721.6(5)	1358.5(2)	7030(1)
Z	1	2	4
$d_{\text{выч}}/\text{Г см}^{-3}$	2.576	2.838	2.510
Дифрактометр	Bruker SMART 1000 CCD		Bruker SMART APEX II
$\mu/\text{см}^{-1}$	134.85	170.08	132.03
Учет поглощения	SADABS	SADABS	SADABS
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.059/0.294	0.281/0.483	0.252/0.505
Тип сканирования	ω - φ	ω - φ	ω - φ
$2\theta_{\text{max}}/\text{град}$	58	58	54
Число незав. отр. (R_{int})	9105 (0.0404)	7132 (0.0274)	15224 (0.0935)
Число уточ. парам.	502	382	940
R_1 (по F для отр. с $I > 2\sigma(I)$)	0.0392 (6486)	0.0284 (5770)	0.0550 (9206)
wR_2 (по F^2 для всех отр.)	0.0880	0.0656	0.1293
GOF	0.968	1.074	1.036

Таблица П1 (продолжение).

Соединение	13	14	15
Состав	$[(\mathbf{L1})_2(\text{NO}_3)]^- \cdot [\text{PPh}_4]^+$	$[(\mathbf{L1})_2(\text{NO}_3)]^- \cdot [\text{PPN}]^+$	$[(\mathbf{L1})(\mathbf{L2})(\text{SO}_4)]^{2-} \cdot 2[\text{PMePh}_3]^+$ $\cdot 1.75(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$
Брутто-формула	$\text{C}_{60}\text{H}_{20}\text{F}_{24}\text{Hg}_6\text{NO}_3\text{P}$	$\text{C}_{72}\text{H}_{30}\text{F}_{24}\text{Hg}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2$	$\text{C}_{81.75}\text{H}_{39.5}\text{F}_{28}\text{Hg}_7\text{O}_4\text{P}_2\text{SCl}_{3.5}$
Молекулярная масса	2493.28	2692.46	3239.84
Сингония	моноклинная	триклинная	триклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$
Температура/К	100(2)	100(2)	100(2)
$a/\text{Å}$	12.0036(3)	9.0108(4)	16.8542(8)
$b/\text{Å}$	26.3521(7)	10.6179(5)	20.3078(10)
$c/\text{Å}$	18.8943(5)	18.1790(9)	26.1823(13)
$\alpha/\text{град}$	90	101.593(1)	86.667(1)
$\beta/\text{град}$	95.094(1)	101.252(1)	72.884(1)
$\gamma/\text{град}$	90	93.165(1)	77.586(1)
$V/\text{Å}^3$	5953.0(3)	1663.0(1)	8364.2(7)
Z	4	1	4
$d_{\text{выч}}/\text{Г см}^{-3}$	2.782	2.689	2.573
Дифрактометр		Bruker SMART APEX II	
$\mu/\text{см}^{-1}$	155.66	139.65	130.87
Учет поглощения	огранка кристалла	огранка кристалла	SADABS
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.056/0.233	0.029/0.215	0.135/0.354
Тип сканирования	ω - φ	ω - φ	ω - φ
$2\theta_{\text{max}}/\text{град}$	64	64	58
Число незав.. отр. (R_{int})	20633 (0.0667)	11488 (0.0403)	44327 (0.0752)
Число уточ. парам.	856	514	2341
R_1 (по F с $I > 2\sigma(I)$)	0.0281 (16130)	0.0265 (9413)	0.0406 (28920)
wR_2 (по F^2 для всех отр.)	0.0568	0.0525	0.0760
GOF	1.006	0.995	0.975

Таблица П1 (продолжение).

Соединение	16	17	18
Состав	$[\mathbf{L1}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})]^{2-}$ $\cdot 2[\text{NBu}_4]^+ \cdot \text{MeOH}$	$[(\mathbf{L1})_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})]^{2-}$ $\cdot 2[\text{PPN}]^+ \cdot \text{Et}_2\text{O}$	$[(\mathbf{L1})_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})]^{2-} \cdot 2[\text{NBu}_4]^+$
Брутто-формула	$\text{C}_{51}\text{H}_{86}\text{F}_{12}\text{Hg}_3\text{B}_{10}\text{N}_2\text{O}$	$\text{C}_{112}\text{H}_{80}\text{F}_{24}\text{Hg}_6\text{B}_{10}\text{N}_2\text{OP}_4$	$\text{C}_{68}\text{H}_{84}\text{F}_{24}\text{Hg}_6\text{B}_{12}\text{N}_2$
Молекулярная масса	1681.09	3361.30	2718.63
Сингония	ромбическая	моноклинная	триклинная
Пр. гр.	$Pbca$	$P2_1/n$	$P \bar{1}$
Температура/К	173(2)	100(2)	110(2)
$a/\text{Å}$	16.728(9)	19.4290(7)	16.7970(2)
$b/\text{Å}$	23.082(12)	21.5690(7)	18.7592(2)
$c/\text{Å}$	32.046(12)	26.492(1)	28.5834(4)
$\alpha/\text{град}$	90	90	98.336(1)
$\beta/\text{град}$	90	91.183(1)	103.447(1)
$\gamma/\text{град}$	90	90	108.252(1)
$V/\text{Å}^3$	12373(10)	11099.6(7)	8084.3(2)
Z	8	4	4
$d_{\text{выч}}/\text{Г см}^{-3}$	1.805	2.011	2.234
Дифрактометр	Siemens P3/PC	Bruker SMART 1000 CCD	
$\mu/\text{см}^{-1}$	75.00	84.17	114.49
Учет поглощения	ψ -кривые	SADABS	SADABS
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.055/0.499	0.653/0.984	0.389/0.947
Тип сканирования	ω	ω - φ	ω - φ
$2\theta_{\text{max}}/\text{град}$	45	63	58
Число незав. отр. (R_{int})	6932	33954 (0.0640)	39076 (0.0699)
Число уточ. парам.	756	1472	2113
R_1 (по F с $I > 2\sigma(I)$)	0.0516 (4763)	0.0350 (18936)	0.0427 (24079)
wR_2 (по F^2 для всех отр.)	0.1332	0.0664	0.0936
GOF	0.981	0.790	0.867

Таблица П1 (продолжение).

Соединение	19	20	21
Состав	$[(\mathbf{L1})_2(\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SCN})]^{2-}$ $\cdot 2[\text{NBu}_4]^+$	$[(\mathbf{L1})_2(\text{Fe}(\text{CN})_6)]^{3-}$ $\cdot 3[\text{PPN}]^+ \cdot \text{Et}_2\text{O} \cdot 3(\text{Me}_2\text{CO})$	$[(\mathbf{L1})_2(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})]^{2-}$ $\cdot 2[\text{PPN}]^+$
Брутто-формула	$\text{C}_{69}\text{H}_{83}\text{F}_{24}\text{Hg}_6\text{B}_{12}\text{N}_3\text{S}$	$\text{C}_{163}\text{H}_{118}\text{F}_{24}\text{Hg}_6\text{N}_9\text{O}_4\text{P}_6\text{Fe}$	$\text{C}_{113}\text{H}_{60}\text{F}_{24}\text{Hg}_6\text{N}_8\text{OP}_4\text{Fe}$
Молекулярная масса	2775.70	4167.87	3384.96
Сингония	моноклинная	триклинная	моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/n$	$P \bar{1}$	$P2_1/n$
Температура/К	110(2)	110(2)	110(2)
$a/\text{Å}$	16.273(2)	16.729(1)	12.636(1)
$b/\text{Å}$	27.920(3)	21.716(2)	13.782(1)
$c/\text{Å}$	18.379(2)	22.049(2)	29.668(3)
$\alpha/\text{град}$	90	110.878(1)	90
$\beta/\text{град}$	99.172(3)	90.124(2)	94.501(2)
$\gamma/\text{град}$	90	92.634(2)	90
$V/\text{Å}^3$	8243(2)	7474.9(9)	5151.0(9)
Z	4	2	2
$d_{\text{выч}}/\text{Г см}^{-3}$	2.237	1.852	2.182
Дифрактометр		Bruker SMART 1000 CCD	
$\mu/\text{см}^{-1}$	75.00	63.85	92.06
Учет поглощения	SADABS	SADABS	SADABS
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.145/0.261	0.143/0.568	0.277/0.493
Тип сканирования	ω - φ	ω - φ	ω - φ
$2\theta_{\text{max}}/\text{град}$	54	60	60
Число незав. отр. (R_{int})	18011 (0.0854)	43365 (0.0565)	15070 (0.0633)
Число уточ. парам.	1037	1918	710
R_1 (по F с $I > 2\sigma(I)$)	0.0428 (9382)	0.0455 (29293)	0.0487 (8519)
wR_2 (по F^2 для всех отр.)	0.0882	0.1045	0.1076
GOF	0.803	0.994	0.866

Таблица П1 (продолжение).

Соединение	22	23	24	25
Состав	L1•(CH₂=CHCN)	L1•(C₃H₇CN)	L1•2(CH₃CN)	L1•3(PhCN)
Брутто-формула	C ₂₁ H ₃ F ₁₂ NHg ₃	C ₂₂ H ₇ F ₁₂ Hg ₃ N	C ₂₂ H ₆ F ₁₂ N ₂ Hg ₃	C ₃₉ H ₁₅ F ₁₂ N ₃ Hg ₃
Мол. масса	1099.01	1115.06	1128.06	1355.31
Сингония	моноклинная	триклинная	моноклинная	моноклинная
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Температура/К	293	228	293	153
<i>a</i> /Å	7.241(3)	10.137(4)	10.384(4)	19.258(13)
<i>b</i> /Å	15.812(7)	10.294(4)	14.536(5)	13.559(9)
<i>c</i> /Å	9.894(5)	12.142(5)	16.527(6)	14.263(10)
α /град	90	104.23(3)	90	90
β /град	102.14(4)	99.40(3)	99.58(3)	106.34(5)
γ /град	90	95.91(3)	90	90
<i>V</i> /Å ³	1107.4(9)	1198.0(8)	2460(2)	3574(4)
<i>Z</i>	2	2	4	4
<i>d</i> _{выч} /Г см ⁻³	3.296	3.091	3.046	2.519
Дифрактометр	Siemens P3/PC	Syntex P2 ₁		Siemens P3/PC
μ /см ⁻¹	208.56	192.81	187.82	129.53
Учет поглощения	DIFABS	DIFABS	ψ -кривые	DIFABS
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.405/1.562	0.487/1.400	0.082/0.504	0.741/1.513
Тип сканирования	ω	$\theta/2\theta$	$\theta/2\theta$	$\theta/2\theta$
$2\theta_{\max}$ /град	60	60	50	50
Число отр. (<i>R</i> _{int})	3331	6884 (0.1372)	2196	6332
Число уточ. парам.	175	343	177	319
<i>R</i> ₁ (по <i>F</i> с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0523 (1757)	0.0727 (3463)	0.0464 (1521)	0.0527 (4224)
<i>wR</i> ₂ (по <i>F</i> ²)	0.1388	0.1767	0.1206	0.1537
GOF	0.825	0.963	1.043	0.989

Таблица П1 (продолжение).

Соединение	26	27	28	29
Состав	L1•2 (Me ₂ NCHO)	L1•2 (Me ₂ NCMeO)	L1•2 {(Me ₂ N) ₃ PO}	L1•3 (MeCOOEt)
Брутто-формула	C ₂₄ H ₁₄ F ₁₂ N ₂ O ₂ Hg ₃	C ₂₆ H ₁₈ F ₁₂ Hg ₃ N ₂ O ₂	C ₃₀ H ₃₆ F ₁₂ N ₆ O ₂ P ₂ Hg ₃	C ₃₀ H ₂₄ F ₁₂ O ₆ Hg ₃
Мол. масса	1192.14	1220.19	1404.36	1310.26
Сингония	триклинная	триклинная	моноклинная	триклинная
Пр. гр.	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1
Температура/К	100	100	240	110
<i>a</i> /Å	9.274(2)	9.4232(3)	15.578(2)	10.805(5)
<i>b</i> /Å	10.626(2)	10.6904(4)	11.389(1)	12.291(6)
<i>c</i> /Å	15.434(3)	16.2990(6)	23.280(3)	14.391(6)
α /град	86.37(3)	87.336(1)	90	75.552(9)
β /град	79.40(3)	75.821(1)	91.506(3)	69.310(8)
γ /град	64.57(3)	65.440(1)	90	81.172(9)
<i>V</i> /Å ³	1349.9(5)	1445.03(9)	4128.7(8)	1727(1)
<i>Z</i>	2	2	4	2
<i>d</i> _{выч} /Г см ⁻³	2.933	2.804	2.259	2.520
Дифрактометр	SMART 1000 CCD			
μ /см ⁻¹	171.28	160.04	112.95	134.08
Учет поглощения	SADABS	SADABS	SADABS	SADABS
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.345/0.948	0.273/0.996	0.260/0.493	0.232/0.695
Тип сканирования	ω	ω	ω	ω
$2\theta_{\max}$ /град	62	61	60	62
Число отр. (<i>R</i> _{int})	7917 (0.0544)	8734 (0.0407)	12025 (0.0564)	10762 (0.0702)
Число уточ. парам.	444	406	531	460
<i>R</i> ₁ (по <i>F</i> с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0416 (6865)	0.0351 (7430)	0.0329 (6271)	0.0534 (8771)
<i>wR</i> ₂ (по <i>F</i> ²)	0.1075	0.0888	0.0658	0.1312
GOF	1.028	0.977	0.825	1.016

Таблица П1 (продолжение).

Соединение	30	31	32	33
Состав	L1 •3(Me ₂ SO)	L1 •(MeNO ₂)	L1 •(PhNO ₂)	L1 •(C ₁₂ H ₉ NO ₂)
Брутто-формула	C ₂₄ H ₁₈ F ₁₂ O ₃ S ₃ Hg ₃	C ₁₉ H ₃ F ₁₂ Hg ₃ NO ₂	C ₂₄ H ₅ F ₁₂ Hg ₃ NO ₂	C ₃₀ H ₉ F ₁₂ Hg ₃ NO ₂
Мол. масса	1280.33	1106.99	1169.06	1245.15
Сингония	триклинная	моноклинная	моноклинная	моноклинная
Пр. гр.	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ /m	<i>C</i> 2/c	<i>P</i> 2 ₁ /n
Температура/К	200	120	200	120
<i>a</i> /Å	11.009(2)	6.7579(7)	20.390(3)	8.2949(5)
<i>b</i> /Å	11.137(3)	16.017(2)	17.289(3)	20.168(1)
<i>c</i> /Å	26.223(7)	9.751(1)	15.948(3)	17.099(1)
α /град	79.62(1)	90	90	90
β /град	84.58(1)	99.235(2)	119.454(3)	100.088(1)
γ /град	81.46(1)	90	90	90
<i>V</i> /Å ³	3120(2)	1041.7(2)	4895(2)	2816.3(3)
<i>Z</i>	4	2	8	4
<i>d</i> _{выч} /г см ⁻³	2.726	3.529	3.172	2.937
Дифрактометр	SMART 1000 CCD			
μ /см ⁻¹	150.25	221.79	188.89	164.26
Учет поглощения	SADABS	SADABS	SADABS	SADABS
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.378/0.845	0.059/0.403	0.033/0.099	0.107/0.357
Тип сканирования	ω	ω	ω	ω
2 θ _{max} /град	62	58	60	58
Число отр. (<i>R</i> _{int})	18734 (0.0436)	2795 (0.0411)	7126 (0.0477)	7480 (0.0522)
Число уточ. парам.	811	175	379	433
<i>R</i> ₁ (по <i>F</i> с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0372 (9939)	0.0416 (2447)	0.0374 (5066)	0.0290 (5502)
<i>wR</i> ₂ (по <i>F</i> ²)	0.0778	0.1008	0.0936	0.0592
GOF	0.781	0.982	1.012	1.026

Таблица П1 (продолжение).

Соединение	34	35	36	37
Состав	L1 •3(C ₁₆ H ₉ NO ₂)	2(L1)•(AA)	L1 •(AЭ)	L1 •(MЭ)
Брутто-формула	C ₆₆ H ₂₇ F ₁₂ Hg ₃ N ₃ O ₆	C ₄₁ H ₈ O ₂ F ₂₄ Hg ₆	C ₂₄ H ₁₀ O ₃ F ₁₂ Hg ₃	C ₂₅ H ₁₁ O ₄ F ₁₂ Hg ₃
Мол. масса	1787.68	2192.01	1176.09	1205.11
Сингония	триклинная	моноклинная	триклинная	моноклинная
Пр. гр.	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Температура/К	120	260	295	295
<i>a</i> /Å	9.2798(5)	24.5187(13)	10.8797(9)	8.0624(3)
<i>b</i> /Å	15.2823(8)	14.2738(7)	11.4893(10)	20.7020(8)
<i>c</i> /Å	20.013(1)	13.8951(7)	11.9118(10)	17.2456(7)
α /град	68.255(1)	90	111.730(2)	90
β /град	86.166(1)	116.712(1)	100.922(2)	97.097(1)
γ /град	78.488(1)	90	99.761(2)	90
<i>V</i> /Å ³	2583.1(2)	4344.0(4)	1310.4(2)	2856.4(2)
<i>Z</i>	2	4	2	4
<i>d</i> _{выч} /Г см ⁻³	2.298	3.352	2.981	2.802
Дифрактометр	SMART 1000 CCD			
μ /см ⁻¹	90.01	212.69	176.43	161.94
Учет поглощения	SADABS	SADABS	SADABS	SADABS
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.169/0.358	0.080/0.333	0.102/1.000	0.075/0.155
Тип сканирования	ω	ω	ω	ω
2 θ _{max} /град	60	60	58	58
Число отр. (<i>R</i> _{int})	14843 (0.0438)	6284 (0.0594)	6807 (0.0525)	3775 (0.0393)
Число уточ. парам.	811	331	379	201
<i>R</i> ₁ (по <i>F</i> с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0461 (10428)	0.0486 (3941)	0.0453 (4413)	0.0396 (2674)
<i>wR</i> ₂ (по <i>F</i> ²)	0.1107	0.1018	0.1035	0.0967
GOF	0.987	1.036	0.929	1.028

Таблица П1 (продолжение).

Соединение	38	39	40	41
Состав	L1 •(MH)	2(L1)•(BX)	2(L1)•2(MA)	L1 •(C ₁₀ H ₈)
Брутто-формула	C ₂₁ H ₂ N ₂ F ₁₂ Hg ₃	C ₄₂ H ₄ F ₂₄ O ₂ Hg ₆	C ₄₄ H ₄ F ₂₄ O ₆ Hg ₆	C ₂₈ H ₈ F ₁₂ Hg ₃
Мол. масса	1112.02	2199.99	2288.01	1174.11
Сингония	моноклинная	триклинная	триклинная	моноклинная
Пр. гр.	<i>P2</i> /n	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P2</i> ₁ /n
Температура/К	295	295	110	120
<i>a</i> /Å	8.9364(7)	9.4166(8)	9.4235(5)	19.313(3)
<i>b</i> /Å	14.2385(11)	10.885(1)	10.1101(5)	6.863(1)
<i>c</i> /Å	9.2481(7)	11.673(1)	13.3638(7)	21.208(4)
α /град	90	87.828(2)	104.821(1)	90
β /град	100.529(2)	76.033(2)	108.918(1)	114.950(3)
γ /град	90	65.899(2)	92.554(1)	90
<i>V</i> /Å ³	1156.9(2)	1057.5(2)	1153.0(1)	2548.8(8)
<i>Z</i>	2	1	1	4
<i>d</i> _{выч} /Г см ⁻³	3.192	3.455	3.295	3.060
Дифрактометр	SMART 1000 CCD			
μ /см ⁻¹	199.67	218.44	200.47	181.34
Учет поглощения	SADABS	SADABS	SADABS	SADABS
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.037/0.435	0.033/0.123	0.020/0.068	0.082/0.500
Тип сканирования	ω	ω	ω	ω
2 θ _{max} /град	58	60	60	60
Число отр. (<i>R</i> _{int})	3045 (0.0482)	6128 (0.0523)	6684 (0.0421)	7388 (0.0474)
Число уточ. парам.	173	334	361	388
<i>R</i> ₁ (по <i>F</i> с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0344 (2076)	0.0574 (3363)	0.0406 (5480)	0.0421 (5706)
<i>wR</i> ₂ (по <i>F</i> ²)	0.0897	0.1378	0.1007	0.1019
GOF	0.945	0.972	1.054	0.997

Таблица П1 (продолжение).

Соединение	42	43	44	45
Состав	L1 •(ДМАПФ)	2(L1)•(FeCp ₂)	2(L1)•(C ₁₆ H ₁₆)	L1 •(1,3,5-триоксан)
Брутто-формула	C ₂₆ H ₁₁ F ₁₂ Hg ₃ N	C ₄₆ H ₁₀ F ₂₄ FeHg ₆	C ₅₂ H ₁₆ F ₂₄ Hg ₆	C ₂₁ H ₆ F ₁₂ Hg ₃ O ₃
Мол. масса	1167.13	2277.93	2300.19	1136.03
Сингония	ромбическая	моноклинная	триклинная	триклинная
Пр. гр.	<i>Fdd2</i>	<i>C2/m</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
Температура/К	210	220	100	100
<i>a</i> /Å	29.243(3)	10.4099(7)	9.7592(1)	10.6447(5)
<i>b</i> /Å	55.931(6)	19.451(1)	11.0324(2)	10.6655(5)
<i>c</i> /Å	6.4913(6)	12.2162(9)	12.8271(2)	20.8733(9)
α /град	90	90	110.330(1)	82.389(1)
β /град	90	110.560(2)	108.865(1)	76.329(1)
γ /град	90	90	92.826(1)	89.550(1)
<i>V</i> /Å ³	10617(2)	2316.0(3)	1204.96(3)	2281.67(18)
<i>Z</i>	16	2	1	4
<i>d</i> _{выч} /Г см ⁻³	2.921	3.266	3.170	3.307
Дифрактометр	SMART 1000 CCD		SMART APEX II	
μ /см ⁻¹	174.12	202.47	191.74	202.59
Учет поглощения	SADABS	SADABS	огранка	SADABS
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.130/0.500	0.064/0.498	0.129/0.217	0.158/0.582
Тип сканирования	ω	ω	ω	ω
2 θ _{max} /град	55	58	62	60
Число отр. (<i>R</i> _{int})	5700 (0.0483)	3015 (0.0374)	7639 (0.0408)	13278 (0.0678)
Число уточ. парам.	380	179	370	703
<i>R</i> ₁ (по <i>F</i> с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0553 (3894)	0.0488 (1894)	0.0208 (7041)	0.0385 (9411)
<i>wR</i> ₂ (по <i>F</i> ²)	0.1323	0.1201	0.0489	0.0748
GOF	0.975	0.994	1.081	0.964

Таблица П1 (продолжение).

Соединение	46	47	48	49
Состав	2(L1)•(12краун-4)	2(L1)•(12краун-4) •2(H ₂ O)	2(L1)•(18краун-6) •2(H ₂ O)	(L1)•(15краун-5) •2(H ₂ O)
Брутто-формула	C ₄₄ H ₁₆ F ₂₄ Hg ₆ O ₄	C ₄₄ H ₂₀ F ₂₄ Hg ₆ O ₆	C ₄₈ H ₂₈ F ₂₄ Hg ₆ O ₈	C ₂₈ H ₂₄ F ₁₂ Hg ₃ O ₇
Мол. масса	2268.11	2304.14	2392.24	1302.24
Сингония	моноклинная	триклинная	триклинная	триклинная
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Температура/К	100	100	100	100
<i>a</i> /Å	11.4171(6)	10.8129(3)	11.6411(7)	8.3731(7)
<i>b</i> /Å	14.1322(7)	10.8204(3)	11.7927(7)	11.5966(10)
<i>c</i> /Å	14.3817(7)	12.4980(5)	11.8557(7)	17.8694(15)
α /град	90	113.8890(10)	112.960(1)	78.331(2)
β /град	96.1120(10)	104.5110(10)	98.081(1)	80.718(2)
γ /град	90	103.5090(10)	109.041(1)	78.713(2)
<i>V</i> /Å ³	2307.3(2)	1198.02(7)	1347.88(14)	1652.9(2)
<i>Z</i>	2	1	1	2
<i>d</i> _{выч} /Г см ⁻³	3.265	3.194	2.947	2.616
Дифрактометр		SMART APEX II		
μ /см ⁻¹	200.31	192.94	171.58	140.09
Учет поглощения	огранка	SADABS	огранка	огранка
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.033/0.150	0.129/0.391	0.079/0.170	0.039/0.343
Тип сканирования	ω	ω	ω	ω
2 θ _{max} /град	60	64	64	58
Число отр. (<i>R</i> _{int})	6701 (0.0515)	8311 (0.0378)	9338 (0.0370)	8756 (0.0457)
Число уточ. парам.	352	369	388	467
<i>R</i> ₁ (по <i>F</i> с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0248 (5820)	0.0204 (7454)	0.0235 (8194)	0.0310 (7534)
<i>wR</i> ₂ (по <i>F</i> ²)	0.0524	0.0447	0.0497	0.0616
GOF	1.023	1.028	1.007	1.093

Таблица П1 (продолжение).

Соединение	50	51	52	53
Состав	48 • 2(МеОН)	48 • 2(Ме ₂ СО)	L1 •(9тиакраун-3)	2(L1)•(9тиакраун-3)
Брутто-формула	C ₅₀ H ₃₆ F ₂₄ Hg ₆ O ₁₀	C ₅₄ H ₄₀ F ₂₄ Hg ₆ O ₁₀	C ₂₄ H ₁₂ F ₁₂ Hg ₃ S ₃	C ₄₂ H ₁₂ F ₂₄ Hg ₆ S ₃
Мол. масса	2456.33	2508.40	1226.29	2272.24
Сингония	моноклинная	моноклинная	моноклинная	моноклинная
Пр. гр.	C2/m	C2/m	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
Температура/К	100	100	120	120
<i>a</i> /Å	14.196(2)	14.4357(9)	5.0886(3)	19.213(2)
<i>b</i> /Å	16.497(2)	16.7555(11)	19.953(1)	40.352(4)
<i>c</i> /Å	12.300(2)	12.4153(8)	25.919(1)	12.327(1)
α /град	90	90	90	90
β /град	90.137(2)	90.775(1)	95.094(1)	107.742(1)
γ /град	90	90	90	90
<i>V</i> /Å ³	2880.4(6)	3002.7(3)	2621.1(2)	9102(1)
<i>Z</i>	2	2	4	8
<i>d</i> _{выч} /Г см ⁻³	2.832	2.774	3.107	3.316
Дифрактометр	SMART APEX II		SMART 1000 CCD	
μ /см ⁻¹	160.64	154.13	178.70	204.36
Учет поглощения	SADABS	огранка	SADABS	SADABS
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.083/0.399	0.091/0.226	0.171/0.532	0.006/0.094
Тип сканирования	ω	ω	ω	ω
2 θ _{max} /град	60	58	58	52
Число отр. (<i>R</i> _{int})	3935 (0.0607)	4092 (0.0566)	6938 (0.0617)	17678 (0.0675)
Число уточ. парам.	211	223	379	1351
<i>R</i> ₁ (по <i>F</i> с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0297 (3099)	0.0240 (3702)	0.0359 (5097)	0.0596 (12222)
<i>wR</i> ₂ (по <i>F</i> ²)	0.0750	0.0626	0.0759	0.1419
GOF	1.045	1.031	0.969	1.098

Таблица III (продолжение).

Соединение	54	55	56	57
Состав	L1 •(1,3,5-третиан)	L1 •(EtOH)	L1 •3(MeOH)	L1 •3(ТГФ)
Брутто-формула	C ₂₁ H ₆ F ₁₂ Hg ₃ S ₃	C ₂₀ H ₆ F ₁₂ Hg ₃ O	C ₂₁ H ₁₂ F ₁₂ Hg ₃ O ₃	C ₂₆ H ₁₆ F ₁₂ Hg ₃ O ₂ C ₃₀ H ₂₄ F ₁₂ Hg ₃ O ₃ C ₃₄ H ₃₂ F ₁₂ Hg ₃ O ₄
Мол. масса	1184.21	1092.02	1142.08	3786.79
Сингония	триклинная	триклинная	моноклинная	триклинная
Пр. гр.	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>Cc</i>	<i>P</i> -1
Температура/К	100	100	100	100
<i>a</i> /Å	10.572(1)	7.8975(4)	14.8670(13)	15.8364(11)
<i>b</i> /Å	21.781(2)	9.0753(4)	25.254(2)	17.8667(13)
<i>c</i> /Å	21.997(2)	15.6356(8)	14.7580(12)	17.9525(13)
α /град	98.782(2)	76.060(1)	90	83.737(2)
β /град	103.749(2)	78.309(1)	119.613(2)	71.033(2)
γ /град	90.145(2)	79.562(1)	90	83.454(2)
<i>V</i> /Å ³	4858.5(8)	1054.69(9)	4817.1(7)	4758.4(6)
<i>Z</i>	8	2	8	2
<i>d</i> _{выч} /Г см ⁻³	3.238	3.439	3.150	2.643
Дифрактометр	SMART APEX II			
μ /см ⁻¹	192.75	218.99	191.92	145.86
Учет поглощения	огранка	огранка	огранка	SADABS
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.051/0.308	0.037/0.179	0.041/0.174	0.068/0.308
Тип сканирования	ω	ω	ω	ω
2θ _{max} /град	56	60	60	58
Число отр. (<i>R</i> _{int})	23028 (0.0890)	6132 (0.0440)	13882 (0.0839)	25240 (0.0871)
Число уточ. парам.	806	327	683	1294
<i>R</i> ₁ (по <i>F</i> с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0653 (17093)	0.0220 (5665)	0.0492 (10663)	0.0460 (16678)
<i>wR</i> ₂ (по <i>F</i> ²)	0.1697	0.0515	0.1041	0.1012
GOF	1.014	1.105	0.889	1.000

Таблица П1 (продолжение).

Соединение	58	59	L3	60
Состав	L1 •(ТГФ)	L1 •(ТГФПО)	(<i>o,o'</i> -C ₆ F ₄ C ₆ F ₄ Hg) ₃	L3 •2(<i>o</i> -Me ₂ C ₆ H ₄)
Брутто-формула	C ₂₂ H ₈ F ₁₂ Hg ₃ O	C ₄₄ H ₁₄ F ₂₄ Hg ₆ O ₄	C ₃₆ F ₂₄ Hg ₃	C ₅₂ H ₂₀ F ₂₄ Hg ₃
Мол. масса	1118.05	2266.09	1490.13	1702.45
Сингония	триклинная	триклинная	триклинная	триклинная
Пр. гр.	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Температура/К	100	100	200	100
<i>a</i> /Å	9.1335(5)	9.0599(8)	10.1318(11)	13.8536(13)
<i>b</i> /Å	9.2232(5)	9.1573(8)	16.4775(17)	19.1334(18)
<i>c</i> /Å	14.8934(8)	13.8361(12)	22.145(2)	36.581(3)
α /град	102.281(1)	87.283(2)	69.314(2)	83.764(2)
β /град	102.783(1)	89.755(2)	82.194(2)	88.421(2)
γ /град	105.491(1)	77.546(2)	87.679(3)	88.726(2)
<i>V</i> /Å ³	1128.69(11)	1119.61(17)	3426.5(6)	9633.6(16)
<i>Z</i>	2	1	4	8
<i>d</i> _{выч} /Г см ⁻³	3.290	3.361	2.889	2.348
Дифрактометр			SMART APEX II	
μ /см ⁻¹	204.68	206.39	135.71	96.70
Учет поглощения	огранка	SADABS	SADABS	SADABS
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.018/0.104	0.053/0.425	0.268/0.613	0.362/0.595
Тип сканирования	ω	ω	ω	ω
2 θ _{max} /град	64	60	56	60
Число отр. (<i>R</i> _{int})	7784 (0.0343)	6454 (0.0403)	16538 (0.1065)	55942 (0.0539)
Число уточ. парам.	343	352	1135	2821
<i>R</i> ₁ (по <i>F</i> с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0251 (6835)	0.0328 (4949)	0.0506 (9089)	0.0516 (39109)
<i>wR</i> ₂ (по <i>F</i> ²)	0.0544	0.0750	0.1094	0.1272
GOF	1.034	1.000	0.972	1.031

Таблица П1 (продолжение).

Соединение	61	62	63	64
Состав	L3•2 (ClC ₆ H ₅)	L3•2 (MeC ₆ H ₅)	L3•3 (MeCN)	L4•2 (<i>o</i> -Me ₂ C ₆ H ₄)
Брутто-формула	C ₄₈ H ₁₀ Cl ₂ F ₂₄ Hg ₃	C ₅₀ H ₁₆ F ₂₄ Hg ₃	C ₄₂ H ₉ F ₂₄ Hg ₃ N ₃	C ₆₄ H ₂₀ F ₃₂ Hg ₄
Мол. масса	1715.23	1674.40	1613.29	2199.16
Сингония	моноклинная	триклинная	триклинная	триклинная
Пр. гр.	<i>P</i> ₂ /с	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Температура/К	120	100	120	120
<i>a</i> /Å	17.7781(7)	13.8059(14)	11.8164(6)	10.6221(3)
<i>b</i> /Å	41.5751(17)	18.2111(19)	18.3965(10)	13.7218(4)
<i>c</i> /Å	18.6457(7)	21.040(2)	21.8605(12)	21.0124(7)
α /град	90	111.426(2)	68.173(1)	102.5890(10)
β /град	95.591(1)	107.878(2)	75.425(1)	92.3720(10)
γ /град	90	90.764(2)	79.806(1)	98.4660(10)
<i>V</i> /Å ³	13716.0(9)	4639.3(8)	4251.0(4)	2947.87(16)
<i>Z</i>	12	4	4	2
<i>d</i> _{выч} /Г см ⁻³	2.492	2.397	2.521	2.478
Дифрактометр	SMART APEX II			
μ /см ⁻¹	103.02	100.38	109.51	105.29
Учет поглощения	SADABS	SADABS	SADABS	SADABS
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.137/0.426	0.141/0.239	0.218/0.407	0.290/0.744
Тип сканирования	ω	ω	ω	ω
$2\theta_{\max}$ /град	60	60	56	58
Число отр. (<i>R</i> _{int})	39889 (0.0624)	26943 (0.0792)	20466 (0.0510)	17189 (0.0676)
Число уточ. парам.	2080	1215	1303	905
<i>R</i> ₁ (по <i>F</i> с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0469 (29863)	0.0850 (20405)	0.0383 (15083)	0.0366 (11598)
<i>wR</i> ₂ (по <i>F</i> ²)	0.0919	0.2253	0.0871	0.0715
GOF	1.104	1.144	1.002	0.980

Таблица П1 (продолжение).

Соединение	65	66	67	68
Состав	L4 •2(MeCN)	[(L3)Cl] ⁻ [PPh ₄] ⁺ •0.5(CH ₂ Cl ₂)	[(L3)Br] ⁻ [PPh ₄] ⁺ •0.5(EtOH•Me ₂ CO)	[(L3)I] ⁻ [PPh ₄] ⁺
Брутто-формула	C ₅₂ H ₆ F ₃₂ Hg ₄ N ₂	C _{60.5} H ₂₁ Cl ₂ F ₂₄ Hg ₃ P	C _{62.5} H ₂₆ BrF ₂₄ Hg ₃ OP	C ₆₀ H ₂₀ F ₂₄ Hg ₃ IP
Мол. масса	2068.95	1907.41	1961.48	1956.40
Сингония	моноклинная	триклинная	триклинная	ромбическая
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> bca
Температура/К	120	120	100	100
<i>a</i> /Å	12.1250(7)	15.4611(13)	14.9078(11)	17.7470(8)
<i>b</i> /Å	21.5321(13)	17.8277(15)	18.1744(14)	16.8807(8)
<i>c</i> /Å	19.4976(12)	22.3701(19)	23.2008(18)	36.7402(18)
<i>α</i> /град	90	84.383(2)	93.317(2)	90
<i>β</i> /град	101.8920(10)	71.578(2)	105.9790(10)	90
<i>γ</i> /град	90	75.781(2)	102.178(2)	90
<i>V</i> /Å ³	4981.1(5)	5669.4(8)	5862.0(8)	11006.7(9)
<i>Z</i>	4	4	4	8
<i>d</i> _{выч} /Г см ⁻³	2.759	2.235	2.223	2.361
Дифрактометр		SMART APEX II		
<i>μ</i> /см ⁻¹	124.54	83.47	86.67	90.62
Учет поглощения	SADABS	огранка	SADABS	SADABS
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.224/0.522	0.197/0.819	0.241/0.434	0.220/0.840
Тип сканирования	<i>ω</i>	<i>ω</i>	<i>ω</i>	<i>ω</i>
2 <i>θ</i> _{max} /град	60	60	58	58
Число отр. (<i>R</i> _{int})	14496 (0.0879)	33036 (0.1112)	31175 (0.0603)	14624 (0.1414)
Число уточ. парам.	813	1648	1653	802
<i>R</i> ₁ (по <i>F</i> с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0375 (9401)	0.0502 (19313)	0.0397 (21987)	0.0448 (10233)
<i>wR</i> ₂ (по <i>F</i> ²)	0.0793	0.1155	0.1129	0.0955
GOF	1.005	1.001	1.022	1.050

Таблица П1 (продолжение).

Соединение	69	70	71	72
Состав	$[(\mathbf{L3})\text{I}]^-\text{[NBu}_4\text{]}^+$	$[(\mathbf{L3})\text{F}]^-\text{[NBu}_4\text{]}^+$ •1.5(H ₂ O)	$[(\mathbf{L3})\text{Cl}]^-\text{[NBu}_4\text{]}^+$ •H ₂ O	$[(\mathbf{L3})\text{Br}]^-\text{[NBu}_4\text{]}^+$ •H ₂ O
Брутто-формула	C ₅₂ H ₃₆ F ₂₄ Hg ₃ IN	C ₅₂ H ₃₉ F ₂₅ Hg ₃ NO _{1.5}	C ₅₂ H ₃₈ ClF ₂₄ Hg ₃ NO	C ₅₂ H ₃₈ BrF ₂₄ Hg ₃ NO
Мол. масса	1859.49	1778.61	1786.05	1830.51
Сингония	триклинная	тригональная	тригональная	тригональная
Пр. гр.	<i>P</i> -1	<i>R</i> -3	<i>R</i> -3	<i>R</i> -3
Температура/К	120	100	120	120
<i>a</i> /Å	14.6704(7)	15.0543(7)	15.0676(7)	15.079(2)
<i>b</i> /Å	17.1575(8)	15.0543(7)	15.0676(7)	15.079(2)
<i>c</i> /Å	22.2291(10)	42.731(2)	40.6878(19)	40.857(6)
α /град	87.2202(10)	90	90	90
β /град	84.9565(10)	90	90	90
γ /град	89.5275(11)	120	120	120
<i>V</i> /Å ³	5567.0(4)	8386.9(9)	7999.9(8)	8045(2)
<i>Z</i>	4	6	6	6
<i>d</i> _{выч} /Г см ⁻³	2.219	2.113	2.224	2.267
Дифрактометр		SMART APEX II		
μ /см ⁻¹	89.25	83.40	87.89	94.35
Учет поглощения	SADABS	SADABS	SADABS	SADABS
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.414/0.664	0.286/0.635	0.392/0.621	0.137/0.519
Тип сканирования	ω	ω	ω	ω
$2\theta_{\text{max}}$ /град	60	60	60	56
Число отр. (<i>R</i> _{int})	32464 (0.0980)	5432 (0.0699)	5191 (0.0484)	4309 (0.0762)
Число уточ. парам.	813	246	252	266
<i>R</i> ₁ (по <i>F</i> с $I > 2\sigma(I)$)	0.0483 (18901)	0.0392 (3558)	0.0266 (4234)	0.0458 (3436)
<i>wR</i> ₂ (по <i>F</i> ²)	0.1074	0.0943	0.0586	0.1318
GOF	1.023	1.052	1.042	1.059

Таблица III (продолжение).

Соединение	73	74	75
Состав	[(L4)Cl] ⁻ [Li(12краун-4)] ⁺	[(L4)Cl] ⁻ [PPN] ⁺ •EtOH	[(L4)Cl] ⁻ [PPh ₄] ⁺ •4.5(C ₆ H ₅ Cl)
Брутто-формула	C ₆₄ H ₃₂ ClF ₃₂ Hg ₄ LiO ₈	C ₈₆ H ₃₆ ClF ₃₂ Hg ₄ NOP ₂	C ₉₉ H _{42.5} Cl _{5.5} F ₃₂ Hg ₄ P
Мол. масса	2381.64	2605.90	2868.13
Сингония	триклинная	триклинная	моноклинная
Пр. гр.	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Температура/К	120	120	120
<i>a</i> /Å	11.3263(9)	20.861(2)	16.4347(13)
<i>b</i> /Å	11.6414(9)	21.571(2)	32.936(3)
<i>c</i> /Å	26.653(2)	22.492(4)	17.4740(14)
α /град	91.8491(16)	105.526(3)	90
β /град	94.3921(16)	103.070(3)	104.944(2)
γ /град	101.7510(16)	111.886(2)	90
<i>V</i> /Å ³	3426.4(5)	8426.7(19)	9138.5(13)
<i>Z</i>	2	4	4
<i>d</i> _{выч} /Г см ⁻³	2.308	2.054	2.085
Дифрактометр		SMART APEX II	
μ /см ⁻¹	91.14	74.53	69.92
Учет поглощения	SADABS	SADABS	SADABS
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.295/0.529	0.260/0.438	0.193/0.679
Тип сканирования	ω	ω	ω
2 θ _{max} /град	58	56	60
Число отр. (<i>R</i> _{int})	18155 (0.0586)	40689 (0.0883)	26606 (0.0718)
Число уточ. парам.	1042	2289	1222
<i>R</i> ₁ (по <i>F</i> с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0372 (12628)	0.0807 (26381)	0.0525 (18566)
<i>wR</i> ₂ (по <i>F</i> ²)	0.0758	0.2076	0.1255
GOF	1.058	1.058	1.100

Таблица П1 (продолжение).

Соединение	76	77	78
Состав	$[(\mathbf{L5})\text{Cl}_2]^{2-} \cdot 2[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+$	$[(\mathbf{L5})\text{Cl}]^- \cdot [\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+$	$[(\mathbf{L5})\text{Cl}_2]^{2-} \cdot 2[\text{PPh}_4]^+$
Брутто-формула	$\text{C}_{25}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{F}_{30}\text{Hg}_5\text{N}_2$	$\text{C}_{20}\text{H}_6\text{ClF}_{30}\text{Hg}_5\text{N}$	$\text{C}_{63}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{F}_{30}\text{Hg}_5\text{P}_2$
Мол. масса	1984.22	1868.66	2502.74
Сингония	моноклинная	триклинная	триклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P-1$	$P-1$
Температура/К	210	110	208
$a/\text{Å}$	16.549(3)	12.8129(16)	12.623(3)
$b/\text{Å}$	14.025(3)	13.1823(17)	13.790(4)
$c/\text{Å}$	18.106(4)	21.548(3)	23.481(5)
$\alpha/\text{град}$	90	78.002(3)	76.09(2)
$\beta/\text{град}$	91.105(5)	81.070(3)	80.59(2)
$\gamma/\text{град}$	90	75.252(3)	63.40(2)
$V/\text{Å}^3$	4201.5(15)	3422.5(8)	3540.2(15)
Z	4	4	2
$d_{\text{выч}}/\text{Г см}^{-3}$	3.137	3.627	2.348
Дифрактометр		SMART 1000 CCD	Sntex P2 ₁
$\mu/\text{см}^{-1}$	184.92	226.13	110.43
Учет поглощения	SADABS	SADABS	DIFABS
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.005/0.060	0.072/0.211	0.160/1.000
Тип сканирования	ω	ω	$\theta/2\theta$
$2\theta_{\text{max}}/\text{град}$	58	58	46
Число отр. (R_{int})	11157 (0.0633)	18116 (0.0596)	5799
Число уточ. парам.	572	967	920
R_1 (по F с $I > 2\sigma(I)$)	0.0489 (8157)	0.0518 (11147)	0.0449 (5798)
wR_2 (по F^2)	0.1160	0.1128	0.1104
GOF	0.846	1.090	0.992

Таблица П1 (продолжение).

Соединение	79	80	81
Состав	$[(\mathbf{L5})\text{Br}_2]^{2-} \cdot 2[\text{PPh}_4]^+$	$[(\mathbf{L5})\text{I}_2]^{2-} \cdot 2[\text{PPh}_3\text{Me}]^+$	$[(\mathbf{L5})\text{SO}_4]^{2-} \cdot 2[\text{PPh}_4]^+ \cdot (\text{Me}_2\text{CO}) \cdot 0.5(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$
Брутто-формула	$\text{C}_{63}\text{H}_{40}\text{Br}_2\text{F}_{30}\text{Hg}_5\text{P}_2$	$\text{C}_{55}\text{H}_{36}\text{F}_{30}\text{Hg}_5\text{I}_2\text{P}_2$	$\text{C}_{67}\text{H}_{49}\text{F}_{30}\text{Hg}_5\text{O}_{5.5}\text{P}_2\text{S}$
Мол. масса	2591.71	2585.53	2609.01
Сингония	триклинная	моноклинная	моноклинная
Пр. гр.	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2/n	<i>P</i> 2 ₁ /n
Температура/К	153	153	110
<i>a</i> /Å	12.662(5)	23.842(9)	13.4104(19)
<i>b</i> /Å	13.898(4)	11.881(4)	47.970(7)
<i>c</i> /Å	23.341(8)	24.199(7)	13.5978(17)
α /град	75.82(2)	90	90
β /град	80.39(3)	100.39(3)	119.062(8)
γ /град	62.89(3)	90	90
<i>V</i> /Å ³	3538(2)	6742(4)	7646(2)
<i>Z</i>	2	4	4
<i>d</i> _{выч} /Г см ⁻³	2.433	2.547	2.266
Дифрактометр		Siemens P3/PC	SMART 1000 CCD
μ /см ⁻¹	121.05	124.28	101.95
Учет поглощения	DIFABS	ψ -кривые	SADABS
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.416/0.926	0.227/0.937	0.022/0.093
Тип сканирования	$\theta/2\theta$	$\theta/2\theta$	ω
$2\theta_{\text{max}}$ /град	48	58	52
Число отр. (<i>R</i> _{int})	10732	17066	15073 (0.1058)
Число уточ. парам.	920	967	994
<i>R</i> ₁ (по <i>F</i> с $I > 2\sigma(I)$)	0.0606 (7370)	0.0688 (9275)	0.0467 (9510)
<i>wR</i> ₂ (по <i>F</i> ²)	0.1240	0.1830	0.0949
GOF	1.517	0.983	0.923

Таблица П1 (продолжение).

Соединение	82	83	84
Состав	$[(\mathbf{L5})(\text{NO}_3)_2]^{2-} \cdot 2[\text{PPh}_4]^+$	$[(\mathbf{L5})_2\text{SiF}_6]^{2-} \cdot 2[\text{PPh}_4]^+$	$(\text{BH}_3\text{NEt}_3)\{\mathbf{Ag}_3\}$
Брутто-формула	$\text{C}_{63}\text{H}_{40}\text{F}_{30}\text{Hg}_5\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$	$\text{C}_{78}\text{H}_{40}\text{F}_{66}\text{Hg}_{10}\text{P}_2\text{Si}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{Ag}_3\text{BF}_{18}\text{N}_7$
Мол. масса	2555.86	4327.03	1047.87
Сингония	моноклинная	триклинная	триклинная
Пр. гр.	$C2/c$	$P-1$	$P-1$
Температура/К	110	120	100
$a/\text{Å}$	24.358(3)	12.5360(10)	12.088(11)
$b/\text{Å}$	15.8708(16)	12.9251(10)	12.549(12)
$c/\text{Å}$	18.1667(19)	16.9147(13)	13.197(12)
$\alpha/\text{град}$	90.000(2)	76.634(2)	95.544(16)
$\beta/\text{град}$	95.282(3)	73.958(2)	111.77(3)
$\gamma/\text{град}$	90.000(3)	70.5040(10)	115.959(17)
$V/\text{Å}^3$	6993.1(13)	2453.6(3)	1589(3)
Z	4	1	2
$d_{\text{выч}}/\text{Г см}^{-3}$	2.428	2.928	2.190
Дифрактометр		SMART 1000 CCD	SMART APEX II
$\mu/\text{см}^{-1}$	111.17	157.91	19.64
Учет поглощения	SADABS	SADABS	SADABS
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.207/0.358	0.088/0.301	0.719/0.875
Тип сканирования	ω	ω	ω
$2\theta_{\text{max}}/\text{град}$	60	60	56
Число отр. (R_{int})	10254 (0.0730)	14123 (0.0651)	7658 (0.0239)
Число уточ. парам.	506	709	466
R_1 (по F с $I > 2\sigma(I)$)	0.0530 (5383)	0.0429 (11010)	0.0253 (6613)
wR_2 (по F^2)	0.1187	0.1010	0.0574
GOF	0.966	1.088	1.004

Таблица П1 (продолжение).

Соединение	85	86	87
Состав	$[(\text{Cp})_2\text{Fe}]\{\text{Cu}_3\}$	$[(\text{Cp})_2\text{Fe}]\{\text{Ag}_3\}$	$[(\text{COT})\text{Fe}(\text{CO})_3]_2\{\text{Ag}_3\}$
Брутто-формула	$\text{C}_{25}\text{H}_{13}\text{Cu}_3\text{F}_{18}\text{FeN}_6$	$\text{C}_{25}\text{H}_{13}\text{Ag}_3\text{F}_{18}\text{FeN}_6$	$\text{C}_{37}\text{H}_{19}\text{Ag}_3\text{F}_{18}\text{Fe}_2\text{N}_6\text{O}_6$
Мол. масса	985.88	1118.87	1420.89
Сингония	триклинная	триклинная	ромбическая
Пр. гр.	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>Pna</i> 2 ₁
Температура/К	100	100	100
<i>a</i> /Å	8.9763(4)	9.4381(18)	19.6123(7)
<i>b</i> /Å	9.4659(4)	13.442(3)	12.5957(4)
<i>c</i> /Å	19.3435(9)	13.579(3)	36.6432(12)
α /град	80.8630(10)	82.387(4)	90.00
β /град	84.9510(10)	87.865(4)	90.00
γ /град	73.1140(10)	69.191(3)	90.00
<i>V</i> /Å ³	1551.25(12)	1596.2(5)	9052.0(5)
<i>Z</i>	2	2	8
<i>d</i> _{выч} /Г см ⁻³	2.111	2.328	2.085
Дифрактометр		SMART APEX II	
μ /см ⁻¹	26.26	23.95	20.27
Учет поглощения	SADABS	SADABS	SADABS
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.684/0.789	0.791/0.839	0.468/0.854
Тип сканирования	ω	ω	ω
$2\theta_{\text{max}}$ /град	58	56	60
Число отр. (<i>R</i> _{int})	8145 (0.0337)	8764 (0.0702)	26167 (0.0605)
Число уточ. парам.	481	506	1343
<i>R</i> ₁ (по <i>F</i> с $I > 2\sigma(I)$)	0.0406 (6326)	0.0486 (6696)	0.0438 (21758)
<i>wR</i> ₂ (по <i>F</i> ²)	0.0885	0.1052	0.0831
GOF	1.004	1.056	1.050

Таблица П1 (продолжение).

Соединение	88	89	90
Состав	[CpCo(C ₂ B ₉ H ₁₁)] ₂ {Ag ₃ }	(Ph ₂ CO){Cu ₃ } ₂	(Ph ₂ CO){Ag ₃ } ₂
Брутто-формула	C ₃₉ H ₆₇ Ag ₃ B ₄₀ Co ₄ F ₁₈ N ₆	C ₄₃ H ₁₆ Cu ₆ F ₃₆ N ₁₂ O	C ₄₃ H ₁₆ Ag ₆ F ₃₆ N ₁₂ O
Мол. масса	1953.71	1781.92	2047.90
Сингония	ромбическая	моноклинная	моноклинная
Пр. гр.	<i>Fdd2</i>	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/n</i>
Температура/К	120	100	100
<i>a</i> /Å	23.0158(11)	13.1119(5)	12.771(2)
<i>b</i> /Å	47.228(2)	19.7902(7)	19.505(3)
<i>c</i> /Å	13.2375(6)	21.7349(8)	22.355(4)
α /град	90	90.00	90.00
β /град	90	100.0250(10)	91.128(3)
γ /град	90	90.00	90.00
<i>V</i> /Å ³	14388.9(12)	5553.8(4)	5567.5(15)
<i>Z</i>	8	4	4
<i>d</i> _{выч} /Г см ⁻³	1.804	2.131	2.443
Дифрактометр		SMART APEX II	
μ /см ⁻¹	17.86	24.28	22.41
Учет поглощения	SADABS	SADABS	SADABS
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.550/0.801	0.709/0.830	0.638/0.877
Тип сканирования	ω	ω	ω
2θ _{max} /град	52	58	56
Число отр. (<i>R</i> _{int})	7055 (0.0226)	7302 (0.0333)	13444 (0.1042)
Число уточ. парам.	439	443	883
<i>R</i> ₁ (по <i>F</i> с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0366 (6607)	0.0320 (5611)	0.0482 (8725)
<i>wR</i> ₂ (по <i>F</i> ²)	0.0933	0.0685	0.1036
GOF	1.041	0.996	0.999

Таблица П1 (продолжение).

Соединение	91	92	93
Состав	(Ph ₂ CO){Ag ₃ }	[FcC(O)Me] ₂ {Cu ₃ }	[FcC(O)Me] ₂ {Ag ₃ }
Брутто-формула	C ₂₈ H ₁₃ Ag ₃ F ₁₈ N ₆ O	C ₃₉ H ₂₇ Cu ₃ F ₁₈ Fe ₂ N ₆ O ₂	C ₃₉ H ₂₇ Ag ₃ F ₁₈ Fe ₂ N ₆ O ₂
Мол. масса	1115.05	1255.99	1388.98
Сингония	триклинная	ромбическая	моноклинная
Пр. гр.	<i>P</i> -1	<i>P</i> bca	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Температура/К	100	100	100
<i>a</i> /Å	11.5732(17)	11.5920(11)	19.8409(8)
<i>b</i> /Å	13.3104(19)	16.9249(16)	13.5269(5)
<i>c</i> /Å	13.436(2)	44.395(4)	17.6393(7)
α /град	64.208(2)	90.00	90.00
β /град	82.314(3)	90.00	108.3930(10)
γ /град	64.517(2)	90.00	90.00
<i>V</i> /Å ³	1678.6(4)	8710.0(14)	4492.3(3)
<i>Z</i>	2	8	4
<i>d</i> _{выч} /Г см ⁻³	2.206	1.916	2.054
Дифрактометр		SMART APEX II	
μ /см ⁻¹	18.69	22.13	20.33
Учет поглощения	SADABS	SADABS	SADABS
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.697/0.955	0.642/0.826	0.713/0.905
Тип сканирования	ω	ω	ω
2 θ _{max} /град	58	54	60
Число отр. (<i>R</i> _{int})	8901 (0.0454)	9481 (0.0892)	6544 (0.0420)
Число уточ. парам.	541	642	318
<i>R</i> ₁ (по <i>F</i> с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0418 (6997)	0.0493 (6653)	0.0291 (5349)
<i>wR</i> ₂ (по <i>F</i> ²)	0.1052	0.1103	0.0672
GOF	1.065	1.052	1.021

Таблица П1 (продолжение).

Соединение	94	95
Состав	[FcC(O)CH ₂ Ph]{Ag ₃ }	[Cp*Fe(P ₅)]{Cu ₃ } •CH ₂ Cl ₂
Брутто-формула	C ₃₃ H ₁₉ Ag ₃ F ₁₈ FeN ₆ O	C ₂₆ H ₂₀ Cl ₂ Cu ₃ F ₁₈ FeN ₆ P ₅
Мол. масса	1237.00	1230.70
Сингония	ромбическая	триклинная
Пр. гр.	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>P</i> -1
Температура/К	100	120
<i>a</i> /Å	14.9390(5)	11.6648(6)
<i>b</i> /Å	24.6385(8)	13.6998(7)
<i>c</i> /Å	10.4127(3)	14.1435(7)
α /град	90.00	99.3350(10)
β /град	90.00	107.5490(10)
γ /град	90.00	100.2250(10)
<i>V</i> /Å ³	3832.6(2)	2063.98(18)
<i>Z</i>	4	2
<i>d</i> _{выч} /Г см ⁻³	2.144	1.980
Дифрактометр		SMART APEX II
μ /см ⁻¹	20.08	23.05
Учет поглощения	SADABS	SADABS
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.727/0.856	0.779/0.874
Тип сканирования	ω	ω
2θ _{max} /град	60	60
Число отр. (<i>R</i> _{int})	11112 (0.0587)	11995 (0.0672)
Число уточ. парам.	559	573
<i>R</i> ₁ (по <i>F</i> с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0318 (9542)	0.0479 (7330)
<i>wR</i> ₂ (по <i>F</i> ²)	0.0567	0.0986
GOF	1.003	1.008