

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

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва 2018

Работа выполнена в лаборатории рентгеноструктурных исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Официальные оппоненты:

Фукин Георгий Константинович

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук»

Словохотов Юрий Леонидович

доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»

Сергиенко Владимир Семенович

доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук»

Ведущая организация:

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Обособленное структурное подразделение ФГБУН "Федеральный исследовательский центр "Казанский научный центр РАН"

Защита диссертации состоится «14» июня 2018 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.250.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, В-334, ул.Вавилова,28.

Автореферат разослан _____ 2018 г.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН по адресу: 119991, Москва, В-334, ул. Вавилова, д. 28 и на сайте: www.ineos.ac.ru

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.250.01
кандидат химических наук

Ольшевская В.А.

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) стало 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 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

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]

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. проф. 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 ртутисодержащих макроциклов) и д.х.н. проф. 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 связывать широкий спектр анионов (одноатомные анионы галогенов, плоско-тригональные и тетраэдрические кислородсодержащие анионы, полиэдрические боргидридные 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 кристаллах формируют устойчивые супрамолекулярные ассоциаты в виде «стэкинг-димеров» за счет Hg...π и π...π 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 повлиявшим на выбор тематики работы и оказавшим 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).

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.

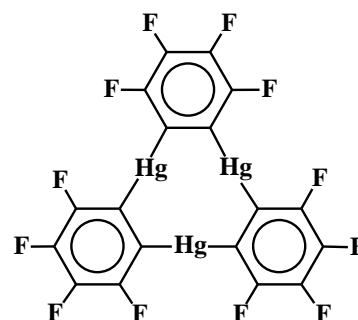
Во введении обоснована актуальность темы диссертации, выбор объектов исследования, сформулирована цель работы и задачи, которые предстояло решить в процессе выполнения работы. Также дано литературное введение, в котором приведены имевшиеся к началу нашей работы немногочисленные удачные примеры использования металлосодержащих макроциклических соединений для

связывания анионов и нейтральных нуклеофилов. В экспериментальной части приведены методики рентгенодифракционных экспериментов, алгоритмы квантово-химических расчетов и критерии статистической обработки структурных данных из КБСД, а также перечислены программные пакеты, использованные для анализа экспериментальных и теоретических данных.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

Особое место в координационной химии комплексов «гость-хозяин» на основе ртути содержащих макроциклов занимает циклическая тримерная перфтор-*орто*-фениленртуть, $(C_6F_4Hg)_3$ (L1). Использование макроцикла L1 как тридентантного комплексообразователя – кислоты Льюиса, в качестве рецептора анионных частиц было предложено проф. В. Б. Шуром в ИНЭОС РАН в конце 1980-х годов. Макроцикл L1 обладает следующими важными преимуществами. Во-первых, благодаря



макроцикл L1

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 нуклеофильным центром гостевой молекулы, что позволяет в наибольшей степени реализовать координационные возможности макроцикла и, как следствие, предполагает структурное разнообразие образующихся комплексов «гость-хозяин». Поэтому макроцикл L1 оказался весьма удобным модельным соединением для изучения основных закономерностей строения координационных комплексов антикраунов с анионами и нейтральными основаниями Льюиса, выявления наиболее распространенных структурных типов этих комплексов, их супрамолекулярных ассоциатов, типичных межатомных взаимодействий, отвечающих за образование комплексов и их самоорганизацию в кристаллах. Обсуждению этих вопросов посвящена Глава 1 диссертации, которая разделена на несколько разделов по типу гостя: анионы, моно- или бифункциональные нуклеофилы, ароматические соединения, краун-эфиры. Отдельно обсуждаются поведение макроцикла в среде координирующих растворителей, особенности межмолекулярных взаимодействий с участием молекул макроцикла и влияние предпочтительных способов супрамолекулярной ассоциации макроциклов на строение комплексов «гость-хозяин» в кристаллическом состоянии.

1.1. Комплексы макроцикла L1 с анионами

Комплексообразование макроцикла **L1** с галогенид-анионами приводит к формированию в кристаллическом состоянии двух принципиально разных структур. Анионные комплексы состава 1:1 в кристаллах $[(o-C_6F_4Hg)_3X]^- [PPh_3Me]^+$, где X = Br (**1**) или I (**2**) [7], $[(o-C_6F_4Hg)_3Br]^- [PPh_4]^+ \cdot CH_2Br_2$ (**3**) [8] представляют собой бесконечные цепи (Рисунок 1а) и имеют необычную архитектуру клиновидных многопалубных сэндвичей, в которых каждый галогенид-анион симметрично координирован с шестью атомами ртути двух соседних молекул макроцикла. Второй тип соединений макроцикла **L1** с галогенид-анионами (F, Cl, Br, I) имеют состав 2:1 и представляют собой изолированные комплексы сэндвичевого строения (Рисунок 1б,в). Геометрические характеристики комплексов с галогенид-анионами приведены в Таблице 1.

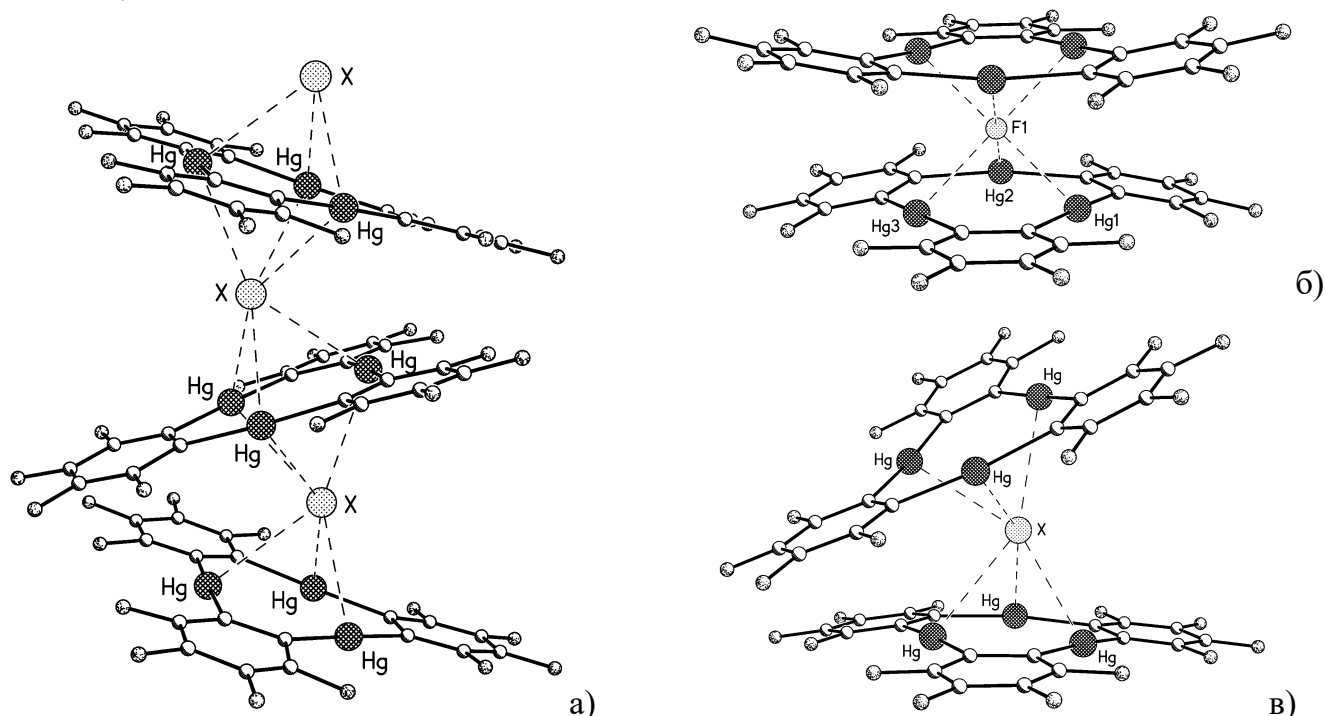


Рисунок 1. а) Фрагмент полианионной цепи в кристаллах **1-3** (многопалубный сэндвичевый комплекс); б) строение сэндвичевого комплекса с фторид-анионом в структуре $[\{(o-C_6F_4Hg)_3\}_2F]^- [PPh_4]^+$ (**4**); в) строение клиновидных сэндвичевых комплексов в структурах $[\{(o-C_6F_4Hg)_3\}_2Cl]^- [(C_6H_6)_2Cr]^+ \cdot (CH_2Cl)_2$ (**5**), $[\{(o-C_6F_4Hg)_3\}_2Cl]^- [NBu_4]^+ \cdot 2(CH_2Br)_2$ (**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**).

⁷ 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-о-фениленртути с иодид-анионом. *Докл. АН СССР*, **1991**, 321, 1002-1004

⁸ 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

Таблица 1. Некоторые усредненные характеристики сэндвичевых фрагментов в кристаллических структурах макроцикла **L1** с галогенид-анионами.

X	Сэндвичевые комплексы [L1...X ⁻ ...L1]				Многопалубные комплексы [L1...X ⁻ ...] _n	
	F	Cl	Br	I	Br	I
Hg-X	2.63	3.09	3.22	3.35	3.32	3.43
R(X ⁻) ^{a)}	1.33	1.81	1.96	2.20	1.96	2.20
Δ ^{b)}	1.30	1.28	1.26	1.15	1.36	1.23
d _X ^{b)}	1.67	2.34	2.51	2.69	2.62	2.74
ψ ^{г)}	0	32.8	32.6	31.1	34.2	36.1
C-Hg-C	174	173	174	175	177	177

^{a)} использована общепринятая система ионных радиусов из работы [9];

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

^{b)} d_X – расстояние от галогенид-аниона до средней плоскости Hg₃C₆ каждого макроцикла в сэндвичевом фрагменте;

^{г)} ψ – двугранный угол между плоскостями макроциклов в сэндвичевом фрагменте.

В сэндвичевом комплексе с фторид-анионом плоскости макроциклов параллельны, тогда как в остальных комплексах, включая многопалубные структуры, сэндвичевые фрагменты имеют клиновидное строение. На примере структур **4** и **8** с фторид- и иодид-анионом соответственно, в которых присутствует одинаковый катион [PPh₄]⁺ и нет сольватных молекул растворителя, показано, что различие в строении сэндвичевых комплексов (параллельный и клиновидный соответственно) определяется расстоянием между галогенид-анионом и макроциклом. Небольшой фторид-анион позволяет двум макроциклам в комплексе сблизиться на расстояние 3.3 Å, характерное для кристаллических структур свободного макроцикла **L1**, и их дальнейшее сближение для образования клиновидной структуры становится невыгодным. Галогенид-анионы большего размера делают параллельное расположение макроциклов в сэндвичевом комплексе невыгодным с точки зрения заполнения пространства. Межплоскостные расстояния в этих гипотетических комплексах (удвоенный параметр d_X 4.7-5.4 Å) оказываются недостаточными 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).

Все расстояния Hg-X в комплексах с галогенид-анионами укладываются в узкие интервалы значений и их средние величины меньше суммы соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов (для R_{vdw} атома ртути в диссертации используется значение 1.75 Å, для галогенид-анионов – стандартные значения ионных радиусов $R(X^-)$ [9]). Расстояния Hg-X в сэндвичевых комплексах увеличиваются в ряду $F < Cl < Br < I$ в соответствии с изменением радиусов галогенид-анионов. Разница между расстоянием Hg-X и радиусом соответствующего галогенид-аниона (параметр Δ) по всему ряду меняется мало и заметно уменьшается только в комплексе с иодид-ионом (Таблица 1). Это позволяет предположить, что взаимодействие Hg-X определяется единичным отрицательным зарядом аниона с некоторым увеличением вклада обменного взаимодействия по мере увеличения атомного номера галогена. Другими словами взаимодействие галогенид-анионов с ионами ртути макроцикла имеет в основном ионный характер, и вклад ковалентной составляющей невелик. Об этом свидетельствует и незначительное отклонение фрагментов C-Hg-C в макроциклах от линейного строения.

Особенность строения сэндвичевых комплексов макроцикла **L1** с галогенид-анионами заключается в постоянстве двугранного угла между плоскостями макроциклов (параметр ψ) при образовании клиновидных структур (для анионов Cl, Br, I). Угол раскрытия клиновидного сэндвича примерно одинаков в этих структурах независимо от строения катиона, наличия или отсутствия в кристаллической структуре сольватных молекул растворителя. Более того, значение этого угла сохраняется и в структурах многопалубных сэндвичевых комплексов **1-3**, 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. Тем не менее, угол раскрытия клина во всех случаях остается почти неизменным. 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.

В кристаллах клиновидных сэндвичевых комплексов макроцикла **L1** с галогенид-анионами образуются одинаковые супрамолекулярные мотивы,

⁹ R. D. Shannon, C. T. Prewitt. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. *Acta Cryst.*, **1969**, B25, 925-946

представляющие собой зигзагообразные стопки. Стопки в структурах **5-8** изолированы друг от друга катионным окружением, расположены параллельно одной из кристаллографических осей и формируют схожие упаковки. Это указывает на относительно высокую прочность подобных 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 одинаковыми межплоскостными расстояниями 3.3-3.5 Å. Их взаимная ориентация меняется от заторможенной до заслоненной с 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.

Оказалось, что основные закономерности строения, описанные для кристаллов комплексов макроцикла **L1** с галогенид-анионами, характерны и для структурно изученных комплексов с другими анионами: [(L1)SCN]⁻•[NBu₄]⁺ (**9**), [(L1)₂(BH₃CN)]⁻•[PPN]⁺ (**10**), [(L1)(BH₃NEt₃)]⁻ (**11**), [(L1)₂(SO₄)]²⁻•2[PhNMe₃]⁺•3(EtOH)•Me₂CO (**12**), [(L1)₂(NO₃)]⁻•[PPH₄]⁺ (**13**), [(L1)₂(NO₃)]⁻•[PPN]⁺ (**14**), [(L1)(L2)(SO₄)]²⁻•2[PMePh₃]⁺•1.75(CH₂Cl₂) (**15**), [(L1)(B₁₀H₁₀)]²⁻•2[NBu₄]⁺•MeOH (**16**), [(L1)₂(B₁₀H₁₀)]²⁻•2[PPN]⁺•Et₂O (**17**), [(L1)₂(B₁₂H₁₂)]²⁻•2[NBu₄]⁺ (**18**), [(L1)₂(B₁₂H₁₁SCN)]²⁻•2[NBu₄]⁺ (**19**), [(L1)₂(Fe(CN)₆)]³⁻•3[PPN]⁺•Et₂O•3(Me₂CO) (**20**), [(L1)₂(Fe(CN)₅NO)]²⁻•2[PPN]⁺ (**21**).

В большинстве случаев (в 14 структурах) образуются сэндвичевые комплексы состава 2:1, в которых анион расположен между двумя ртутьсодержащими макроциклами. Кроме того, в кристаллах возможно формирование многопалубных структур состава 1:1 (соединения **1-3** и **9**). Формирование других составов и, соответственно, других типов комплексов (пирамидальных или бипирамидальных), существование которых предполагается на основании спектральных данных в растворах или теоретических расчетов [10], в кристаллическом состоянии нехарактерно. Описан один пример пирамидального (полусэндвичевого) комплекса состава 1:1 (структура **16** с [B₁₀H₁₀]²⁻ дианионом).

Анионы, обладающие несколькими нуклеофильными центрами координации, стремятся реализовать максимально возможное число контактов с электрононенасыщенными атомами ртути макроцикла. Образуются два разных типа взаимодействия: кооперативное (полидентатное) взаимодействие со всеми атомами ртути макроцикла (η³-координация) и монодентатное взаимодействие с

¹⁰ 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

одним из атомов ртути макроцикла (η^1 -координация). Кооперативное взаимодействие имеет выраженную направленность к центру макроцикла, энергетически наиболее предпочтительно и определяет общее строение комплекса. Монодентатные взаимодействия отвечают наиболее выгодному взаимному расположению макроцикла и аниона для реализации максимального числа кулоновских контактов и, по-видимому, являются вынужденными. Наиболее ярко это свойство координации с плоским трехртутным макроциклом **L1** проиллюстрировано на примере комплексов с полиэдрическими дианионами $[\text{V}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ и $[\text{V}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ (Рисунок 2).

Связывание каждого из макроциклов с $[\text{V}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ дианионом в сэндвичевом комплексе (структура **17**) полностью совпадает с координацией в полусэндвичевом комплексе (структура **16**). Это позволяет предположить, что координация декабората, при которой 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 одной из экваториальных вершин полиэдрического дианиона. Аналогично, в клиновидном сэндвичевом комплексе в структуре **18** дианион $[\text{V}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ координирован с двумя молекулами макроцикла **L1** за счет двух многоцентровых взаимодействий В-Н...Hg₃ (η^3 -координация) и нескольких дополнительных мостиковых трехцентровых связей В-Н...Hg (η^1 -координация). Необычно большое значение двугранного угла между плоскостями макроциклов (близкое к 60°) определяется η^3 -координацией с вершинами икосаэдра в *мета*-положениях и свидетельствует о направленности многоцентрового взаимодействия одной из ВН групп с тремя атомами ртути макроцикла.

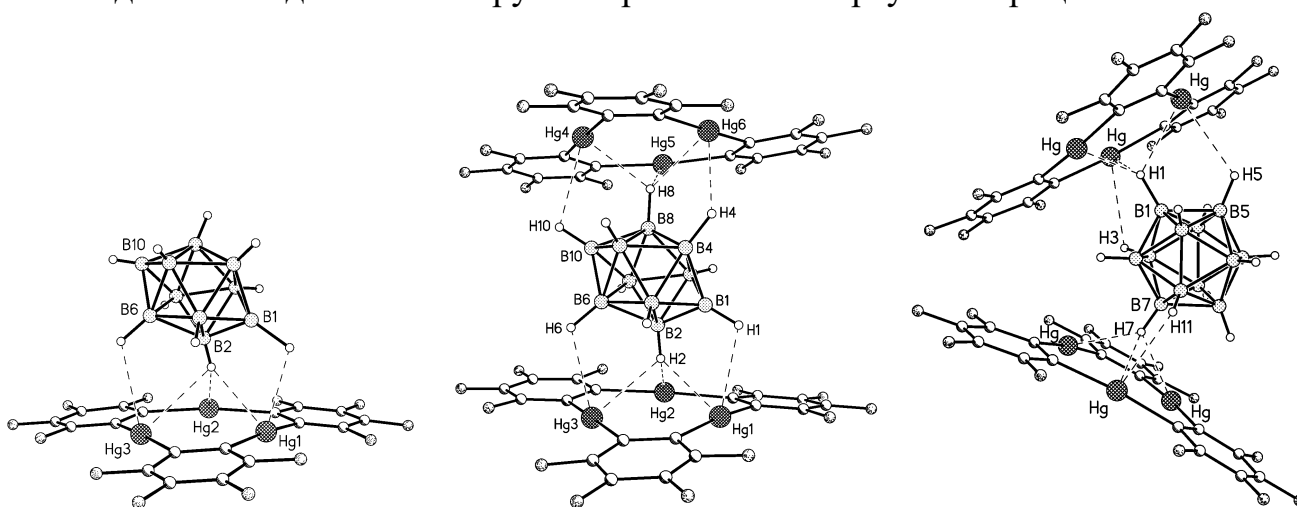


Рисунок 2. Строение комплексов с полиэдрическими дианионами $[\text{V}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ и $[\text{V}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ в кристаллических структурах $[\{(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3\}(\text{V}_{10}\text{H}_{10})]^{2-} \cdot 2[\text{NBu}_4]^+ \cdot \text{MeOH}$ (**16**, слева), $[\{(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3\}_2(\text{V}_{10}\text{H}_{10})]^{2-} \cdot 2[\text{PPN}]^+ \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**17**, в центре) и $[\{(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3\}_2(\text{V}_{12}\text{H}_{12})]^{2-} \cdot 2[\text{NBu}_4]^+$ (**18**, справа).

Как и в структурах с полиэдрическими борогидрид-дианионами, в структурах **20** и **21** координация металлокомплексных гексацианоферрат(III) и нитропруссид анионов с каждым из макроциклов в сэндвичевых комплексах 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 (Рисунок 3). Расстояния Hg...N в структуре **20** (2.80 Å) заметно короче, чем в структуре **21** (2.98 Å), что объясняется уменьшением общего отрицательного заряда при переходе от $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ к $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ аниону и, как следствие, уменьшением вклада электростатического взаимодействия. 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).

Сульфат- или нитрат-анионы в структурах **12** и **13** (Рисунок 3) выступают как тетрадентатные лиганды и $\eta^3:\eta^1$ координированы с каждым из макроциклов двумя атомами кислорода. Основное отличие определяется разницей в расстояниях Hg-O для кооперативного η^3 типа координации, которые в комплексе с сульфат-анионом (2.65 Å) существенно меньше, чем в комплексе с нитрат-анионом (2.93 Å). Это коррелирует с уменьшением электростатического вклада во взаимодействие однозарядного нитрат-аниона по сравнению с двухзарядным сульфат-анионом.

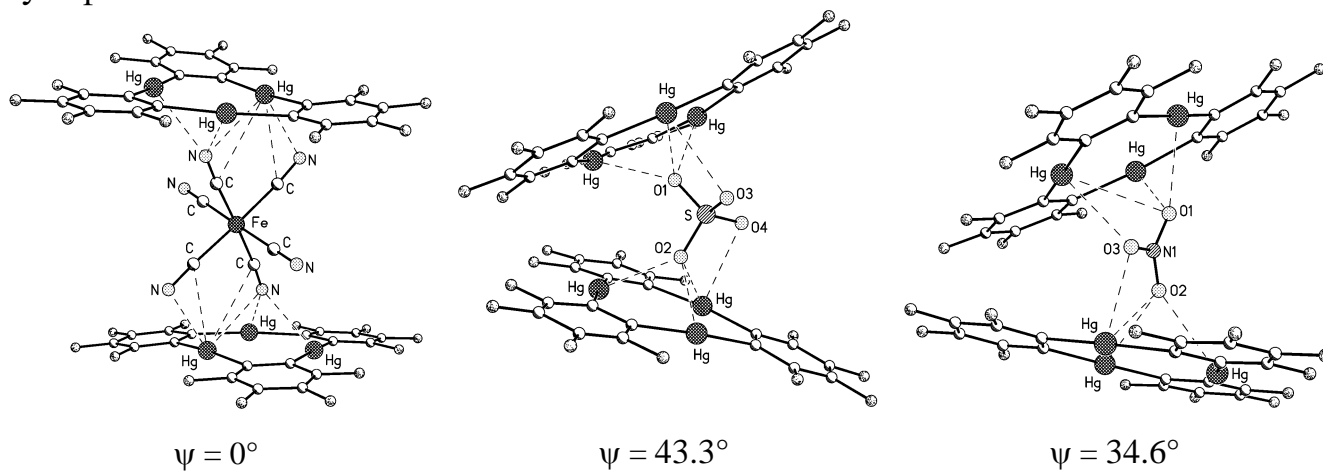


Рисунок 3. Сэндвичевые комплексы макроцикла **L1** с анионами: гексацианоферрат(III) (**20**, слева), сульфат (**12**, в центре), нитрат (**13**, справа).

Влияние природы противоиона на строение комплексов антикраунов с анионами и способы их самоорганизации в кристаллах изучено на примере сэндвичевых комплексов макроцикла **L1** с нитрат-анионом в присутствии разных катионов, $[\text{PPh}_4]^+$ в структуре **13** и $[\text{PPN}]^+$ в структуре **14**. В обеих структурах нитрат-анион выступает как тридентатный лиганд и образует сэндвичевый комплекс с двумя молекулами макроцикла. Однако строение комплексов и их упаковка в кристалле различны. В отличие от клиновидного сэндвичевого комплекса в структуре **13** (угол ψ равен 34.6°), в структуре **14** плоскости

макроциклов параллельны (Рисунок 4). Несмотря на конформационное различие, в обоих комплексах сохраняется $\eta^3:\eta^1$ тип координации нитрат-аниона с макроциклами. Отличие наблюдается в расстояниях Hg...O, отвечающих η^1 -координации (2.885(3) и 2.723(3) Å в **13**, 3.137(8) и 3.543(8) Å в **14**). Можно предположить, что более прочная η^1 -координация соответствует более выгодной клиновидной форме сэндвичевого комплекса.

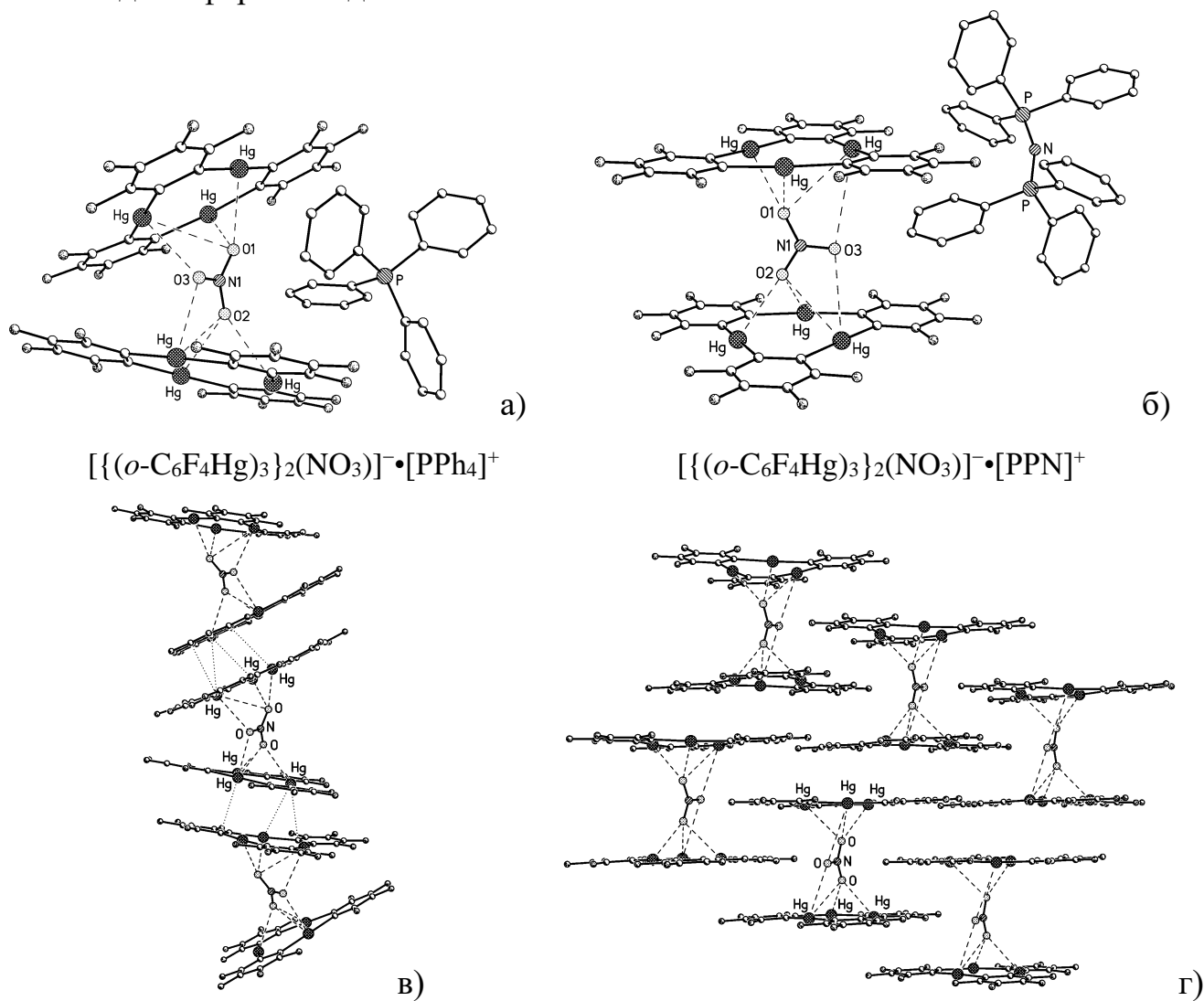


Рисунок 4. Особенности кристаллических упаковок клиновидного сэндвичевого комплекса в структуре **13** (слева) и сэндвичевого комплекса с параллельным расположением макроциклов в структуре **14** (справа).

Для проверки этого предположения проведен DFT расчет сэндвичевого комплекса с нитрат-анионом (M052X/SDD) с полной оптимизацией. 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 поверхности потенциальной энергии).

Энергетически менее выгодное параллельное расположение макроциклов в структуре **14** определяется кристаллической упаковкой в присутствии катиона $[PPN]^+$, имеющего примерно цилиндрическую симметрию. Важно отметить, что во всех кристаллах анионных сэндвичевых комплексов макроцикла **L1** обнаруживается общая закономерность – в структурах с катионом $[PPN]^+$ реализуется параллельное либо близкое к параллельному расположение макроциклов в сэндвичевых фрагментах (угол ψ меньше 20°). В кристаллах с менее симметричными катионами, имеющими более выраженное тетраэдрическое строение, сэндвичевые комплексы имеют клиновидное строение с углом клина более 30° . Аналогичная ситуация наблюдается в многопалубных структурах **1-3** и **9**, в которых можно выделить сэндвичевые фрагменты. Исключение составляет комплекс с фторид-анионом (**4**), в котором параллельное расположение макроциклов определяется отсутствием свободного пространства между ними (межплоскостное расстояние в сэндвичевом комплексе 3.33 \AA) и не зависит от типа катиона. Таким образом, структура катиона влияет на строение сэндвичевых комплексов макроцикла **L1** с анионами в кристаллическом состоянии.

Независимо от параллельного или клиновидного строения сэндвичевые комплексы в кристаллах объединяются в устойчивые супрамолекулярные ассоциаты, представляющие собой стопки. Объединение комплексов в стопках происходит за счет большого числа укороченных контактов $Hg...C_{аром}$ и $C_{аром}...C_{аром}$, отвечающие $Hg...p$ и $p...p$ стэкинг взаимодействиям между соседними макроциклами. Плоскости соседних макроциклов в стопке параллельны с примерно одинаковыми межплоскостными расстояниями $3.3-3.5 \text{ \AA}$. Строение стопок мало меняется, и их можно рассматривать как относительно жесткие строительные блоки. Клиновидные сэндвичи образуют зигзагообразные стопки (например, как в структуре **13**, Рисунок 4в), изолированные в кристалле катионным окружением. Свободное пространство в раскрытой части клина заполняется фрагментами катионов или сольватных молекул. Сэндвичевые комплексы с параллельным расположением макроциклов образуют стопки лестничного типа за счет параллельного сдвига соседних комплексов (например, как в структуре **14**, Рисунок 4г). Соседние стопки проникают друг в друга с вертикальным сдвигом на половину высоты сэндвича. В результате стопки объединяются в анионный слой за счет большого числа укороченных контактов $Hg...C_{аром}$ и $C_{аром}...C_{аром}$ между макроциклическими молекулами соседних сэндвичевых комплексов. Подобные упаковки возможны только при расстояниях между палубами сэндвичей больше 6 \AA . При меньших расстояниях (как, например, в комплексах с галогенид-анионами Cl , Br , I) взаимное внедрение

соседних комплексов становится невозможным и кристаллические структуры с параллельным расположением макроциклов в сэндвичевых фрагментах образовываться не будут.

Связывание анионов с ртутьсодержащим макроциклом **L1** относится к слабым вторичным взаимодействиям с преобладающим вкладом электростатических (ион-дипольных) и дисперсионных сил. Отсутствие существенного вклада ковалентной составляющей с переносом заряда подтверждается отсутствием значимых искажений в строении макроциклов и анионов при образовании комплексов по сравнению с их некоординированными формами. Описан единственный пример перестройки макроцикла под действием координирующей частицы.

При изучении 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**, $[\{(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3\}\{(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_4\}(\text{SO}_4)]^{2-} \cdot 2[\text{PMePh}_3]^+ \cdot 1.75(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$. Анионный сэндвичевый комплекс в структуре **15** содержит два разных макроцикла – трехртутный **L1** и четырехртутный $(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_4$ **L2** (Рисунок 5). Анионный комплекс представляет собой клиновидный сэндвич с углом между плоскостями трехртутного и четырехртутного макроциклов 27° . Сульфат-анион в комплексе выступает как тетрадентатный лиганд и координирован с четырехртутным макроциклом всеми четырьмя атомами кислорода по $\eta^4 : \eta^2 : \eta^1 : \eta^1$ типу, а с трехртутным макроциклом – тремя атомами кислорода по $\eta^3 : \eta^1 : \eta^1$ типу. С обоими макроциклами реализуется кооперативное связывание одного из атомов кислорода аниона с расстояниями Hg-O 2.84 Å в η^4 фрагменте и 2.76 Å в η^3 фрагменте.

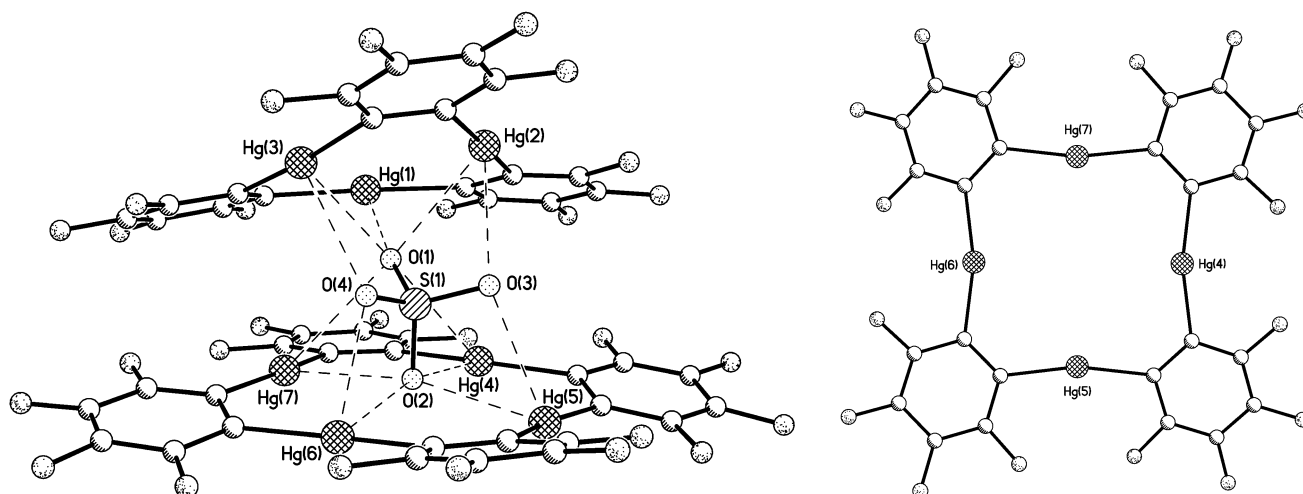


Рисунок 5. Строение анионного сэндвичевого комплекса в структуре $[\{(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3\}\{(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_4\}(\text{SO}_4)]^{2-} \cdot 2[\text{PMePh}_3]^+ \cdot 1.75(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ (**15**, слева) и четырехртутный макроцикл $(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_4$ (**L2**, справа).

Оба макроцикла **L1** и **L2** в структуре **15** имеют уплощенное строение с незначительными нарушениями за счет скручивания перфторфениленовых фрагментов. В кристалле сэндвичевые комплексы образуют стопки за счет стэкинг взаимодействия между соседними макроциклами. В стопке сближенными оказываются либо два трехртутных макроцикла, либо два четырехртутных макроцикла. Плоскости соседних макроциклов в стопке параллельны с межплоскостными расстояниями 3.28-3.38 Å.

Образование четырехртутного макроцикла приводит к заметному напряжению и искажению валентных углов по сравнению с аналогичными в трехртутном макроцикле. Так, все углы С-Hg-С в четырехртутном макроцикле заметно отклоняются от 180° и составляют в среднем 166°, а в трехртутном макроцикле значения этих углов равны в среднем 175°. Полость четырехртутного макроцикла (расстояние от центроида двенадцатичленного Hg₄C₈ цикла до атомов ртути 2.80-2.85 Å, среднее 2.82 Å) недостаточна для включения целиком даже небольшой молекулы, однако может оказаться достаточной для включения одноатомного фторид-аниона или концевой льюисовосновного атома многоатомной молекулы. Координация с включением одного из атомов кислорода O(2) сульфат-аниона в полость четырехртутного макроцикла реализуется в структуре **15**. Для сравнения, в трехртутном макроцикле расстояния от центроида девятичленного Hg₃C₆ цикла до атомов ртути составляют 2.05-2.09 Å (среднее 2.07 Å). В результате атом кислорода O(1) отстоит от плоскости макроцикла на 1.85 Å, формируя пирамидальный фрагмент.

Принимая во внимание близкие геометрические параметры центральных 9-членных Hg₃C₆ или 12-членных Hg₄C₈ циклов в ртутьсодержащих макроциклах с перфтор-*o*-фениленовыми и *o*-карборанильными мостиковыми фрагментами (так называемые *o*-карборанилртутные макроциклы [11]), для этих макроциклических «хозяев» можно ожидать близкие типы связывания гостевых молекул с образованием структурно подобных комплексов. Анализ литературных данных о строении комплексов четырехртутных *o*-карборанилртутных макроциклов позволяет сделать предположения о строении комплексов «гость-хозяин» на основе мало изученного четырехртутного макроцикла **L2**: 1) для макроцикла **L2** можно ожидать конформационную подвижность и возможность менять строение центрального каркаса, подстраиваясь под стерические и электронные свойства гостя; 2) при комплексообразовании с галогенид-анионами можно предположить, 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; 3) в противоположность стерически напряженному *o*-карборанилртутному

¹¹ T. J. Wedge, M. F. Hawthorne. Multidentate carborane-containing Lewis acids and their chemistry: mercuracarborands. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 240, 111-128

макроциклу, для макроцикла **L2** более предпочтительным будет образование сэндвичевых структур при взаимодействии с бромид-, иодид- и более крупными анионами.

1.2. Комплексы макроцикла **L1** с нейтральными молекулами

В этом разделе представлены результаты структурного исследования и кристаллохимического анализа наиболее подробно изученного класса соединений «гость-хозяин» на основе металлосодержащих макроциклов, а именно комплексы трехрутутного макроцикла **L1** с нейтральными молекулами, обладающими свойствами основания Льюиса. Комплексообразующие свойства макроцикла по отношению к нейтральным молекулам расширяют возможности применения в аналитической химии, органическом синтезе и катализе, в создании новых материалов с необычными физическими и химическими свойствами.

На примере комплексов с *нитрильными и карбонильными соединениями* продемонстрирована принципиальная способность макроцикла **L1** связывать нейтральные молекулы. Состав и строение комплексов зависят от природы координирующей молекулы и условий кристаллизации (например, ряд комплексов с нитрильными соединениями, Рисунок 6). В отличие от сэндвичевых и многопалубных сэндвичевых структур, характерных для анионов, молекулярные комплексы макроцикла **L1** с монофункциональными основаниями Льюиса в кристаллах представляют собой изолированные (островные) соединения двух основных структурных типов: пирамидальные (полусэндвичевые) состава 1:1 и бипирамидальные состава 1:2 (Схема 1).

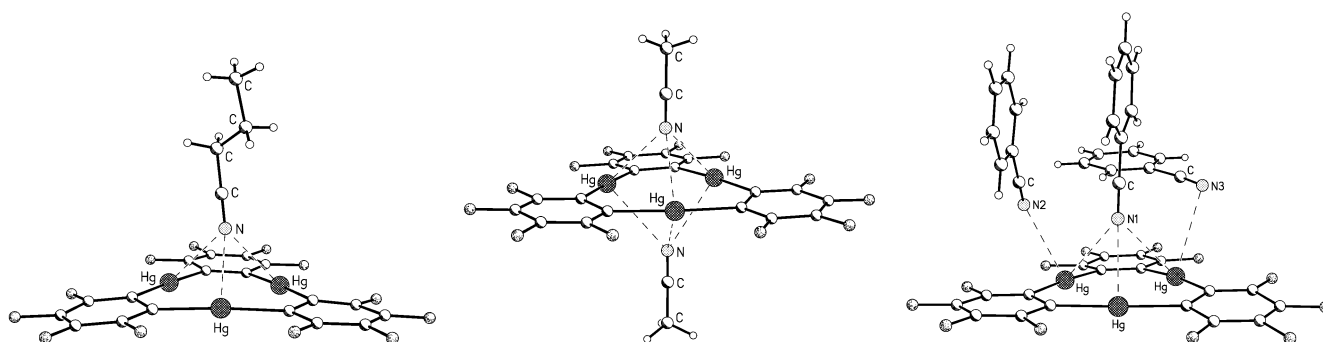
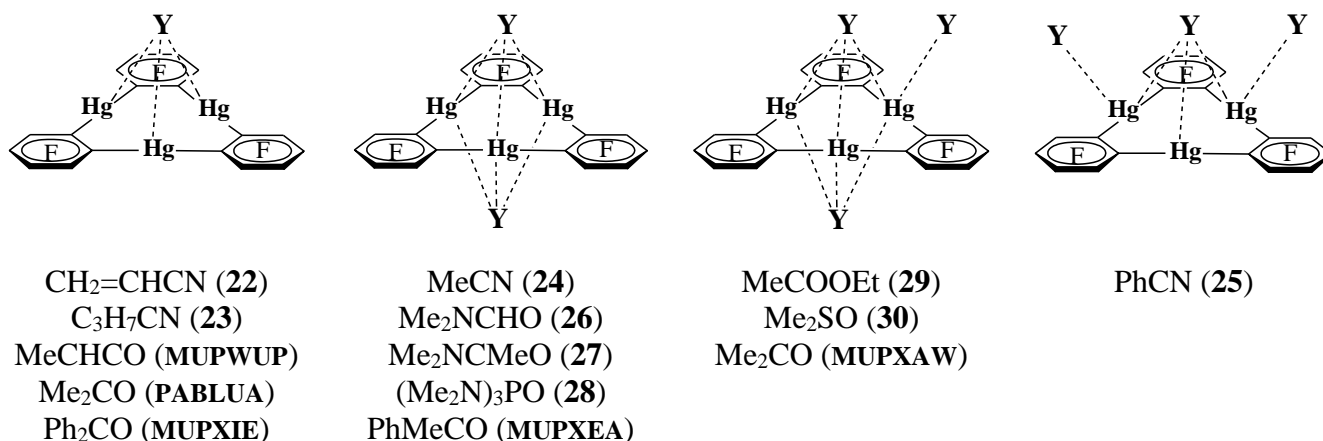


Рисунок 6. Примеры молекулярных комплексов макроцикла **L1** с нитрильными соединениями: $\{L1\}(C_3H_7CN)$ (**23**, слева), $\{L1\}(CH_3CN)_2$ (**24**, в центре), $\{L1\}(C_6H_5CN)_3$ (**25**, справа).

Схема 1. Структурные типы комплексов макроцикла **L1** с нитрилами, кетонами, амидами, фосфорамидом и сульфоксидом (соединениям, кристаллические структуры которых определены в работах других авторов, приписан буквенный код согласно КБСД)



Для всех соединений характерно присутствие одного общего фрагмента, в котором нуклеофильный центр гостевой молекулы симметрично связан со всеми атомами ртути макроцикла. Выгодность η^3 -координации обусловлена кооперативным характером взаимодействия. На примере комплексов с бензонитрилом, диметилсульфоксидом, этилацетатом и др., 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 до комплексов состава 1:1, имеющих пирамидальное строение.

Донорно-акцепторные связи между нуклеофильным центром гостевой молекулы и атомами ртути макроцикла относятся к слабым взаимодействиям, не оказывающим заметного влияния на строение соединений. Взаимодействия характеризуются относительно широким диапазоном расстояний Hg-Y (Y = N, O). На длину связи могут повлиять незначительные эффекты (например, особенности межмолекулярных контактов в кристаллической упаковке), часто не способные изменить более сильные валентные связи. Тем не менее, данные о строении большой серии молекулярных комплексов макроцикла **L1** с нитрильными и карбонильными соединениями позволяют использовать усредненные величины и обсуждать отличия в родственных рядах. Основные результаты сводятся к следующему:

1) Кооперативная η^3 -координация нитрилов симметричная, разница в длинах связей Hg-N не превышает 0.1 Å и отклонение вектора связи $\text{C}\equiv\text{N}$ 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) Кооперативная η^3 -координация группировок E=O (E = C, S, P) менее симметричная, 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.

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 (числа Гутмана) этих молекул.

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, диметисульфоксида и гексаметилфосфортриамида. 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.

6) Пирамидальные комплексы, в которых одна плоскость макроцикла свободна от координации с гостевой молекулой, способны образовывать устойчивые супрамолекулярные синтоны в кристалле: centrosymmetric stacking dimers, в которых комплексы попарно сближены свободными сторонами макроциклов и объединены друг с другом за счет межмолекулярных контактов Hg...Hg и Hg...π; либо трансляционные лестничные упаковки, в которых молекулярные комплексы образуют ступенчатые цепи за счет межмолекулярных контактов Hg...F и Hg...π (Рисунок 7).

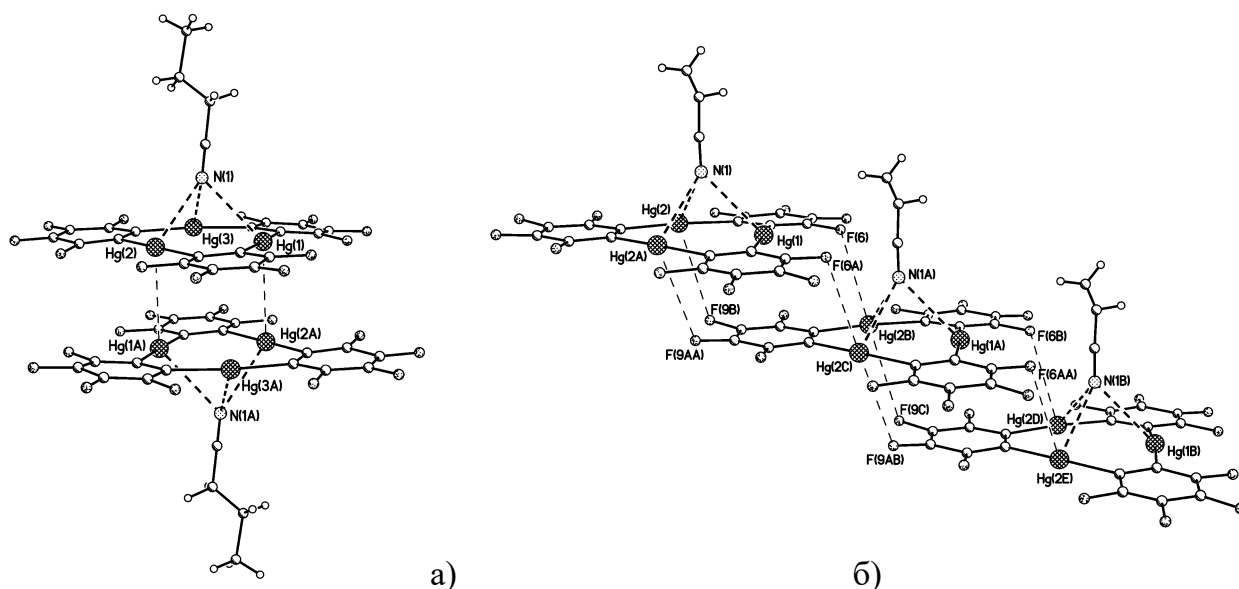


Рисунок 7. Ассоциация пирамидальных комплексов в кристаллах: а) центросимметричный димер в структуре **23** (пунктиром показаны кратчайшие контакты Hg(1)...Hg(2)_{2-x,1-y,-2-z} 3.372(2) Å); б) лестничная упаковка трансляционно связанных комплексов в структуре **22** (пунктиром показаны кратчайшие контакты Hg...F).

Описано кристаллическое строение комплексов макроцикла **L1** с нитрометаном (**31**), нитробензолом (**32**), 5-нитроаценафтенем (**33**) и 1-нитропиреном (**34**). Интерес к строению этих комплексов обусловлен существенным отличием координационных возможностей нитрогруппы от монодентатных нитрильной или карбонильной групп. Комплексы состава 1:1 с нитрометаном (**31**) и нитробензолом (**32**) имеют пирамидальное строение, и их ассоциация в кристалле совпадает с описанным для пирамидальных комплексов с нитрилами и карбонильными соединениями (Рисунок 7). В отличие от комплексов с монодентатными нитрильными или карбонильными соединениями, в комплексах с *нитросоединениями* в координации с макроциклом принимают участие сразу два атома кислорода нитрогруппы (Рисунок 8а), т.е. молекула нитросоединения ведет себя как бидентатное основание Льюиса, а атомы кислорода нитрогруппы образуют два типа связей с макроциклом. Иное строение имеют комплексы с 5-нитроаценафтенем (**33**) и 1-нитропиреном (**34**), которые в кристаллическом состоянии представляют собой стопочные структуры (Рисунок 8б). Ароматические фрагменты гостевых молекул в этих соединениях ориентированы параллельно макроциклам примерно на одинаковых расстояниях от соседних макроциклов в стопке (3.1-3.4 Å). Помимо координационных связей Hg-O с атомами кислорода нитрогруппы, каждый макроцикл образует многочисленные укороченные контакты Hg...C и C...C с ароматической частью гостевой молекулы.

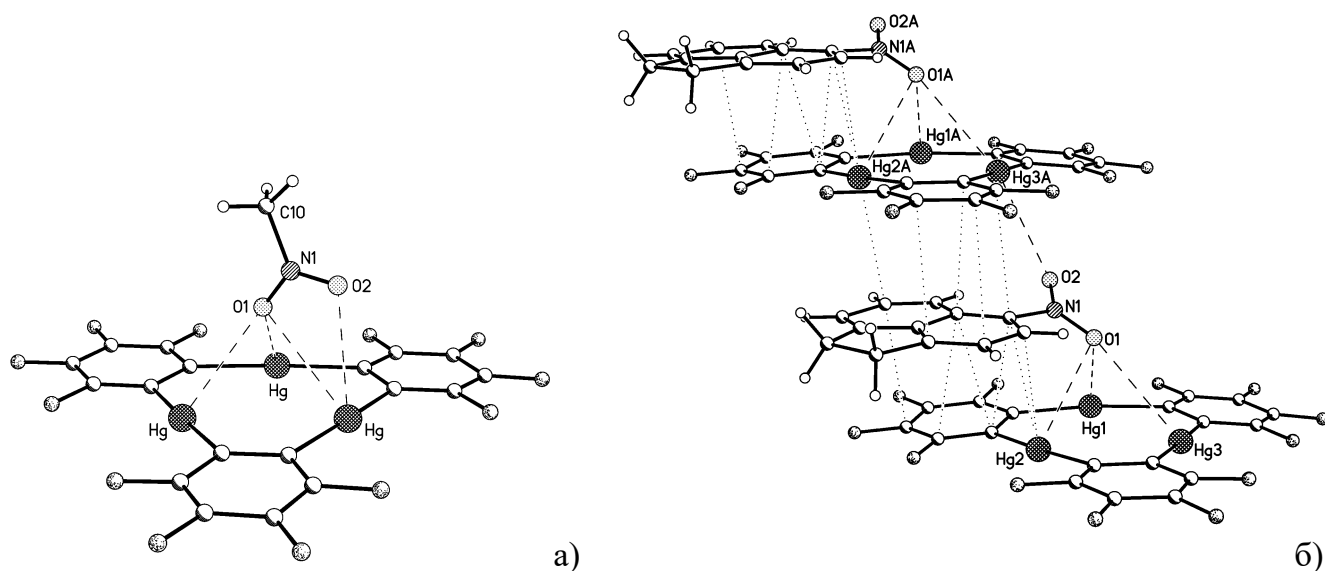


Рисунок 8. а) Пирамидальный комплекс с нитрометаном (**31**); б) стопочная упаковка чередующихся молекул макроцикла **L1** и молекул 5-нитроаценафтена в структуре **33**.

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 (**MURXEA**) или нитробензолом (**32**), не влияет на способность основного координирующего центра (донорного гетероатома) к кооперативной η^3 -координации со всеми атомами ртути макроцикла (Рисунок 9а). Увеличение числа фенильных фрагментов в расчете на один макроцикл, как в комплексах с тремя молекулами бензонитрила (**25**) или бензофеноном (**MURXIE**), 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 (Рисунок 9б). Однако увеличение размера ароматической системы, как в комплексах с 5-нитроаценафтенном (**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 иному способу построения кристаллических упаковок не из изолированных молекулярных комплексов, а с образованием стопочных структур (Рисунок 9в).

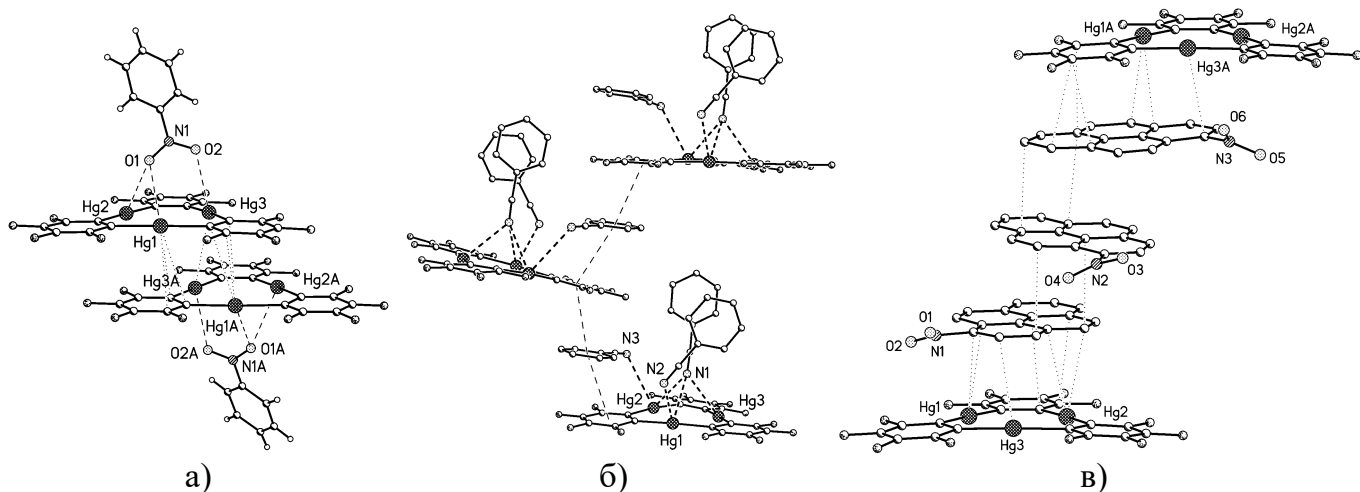


Рисунок 9. Влияние ароматического заместителя гостя на способ координации с макроциклом и кристаллическую структуру.

Наличие в гостевой молекуле альтернативных центров координации с макроциклом приводит к большому разнообразию структурных типов образующихся комплексов. В связи с этим представляло интерес изучить строение продуктов взаимодействия макроцикла **L1** с *нейтральными бифункциональными основаниями Льюиса*: с ацетилацетоном (**35**), ацетоуксусным эфиром (**36**), малоновым эфиром (**37**), малондинитрилом (**38**), *n*-бензохиноном (**39**) и малеиновым ангидридом (**40**). Помимо структурного интереса, выбор этих групп органических лигандов определялся также особенностями их химических свойств (повышенная кислотность протонов метиленовой группы, кето-енольные равновесия, активация диенофила в катализе реакции Дильса-Альдера). За исключением комплекса с ацетоуксусным эфиром, который имеет пирамидальное строение, остальные комплексы с бифункциональными основаниями Льюиса представляют собой сэндвичи или многопалубные сэндвичевые структуры, демонстрируя способность координировать одновременно две молекулы макроцикла (Рисунок 10).

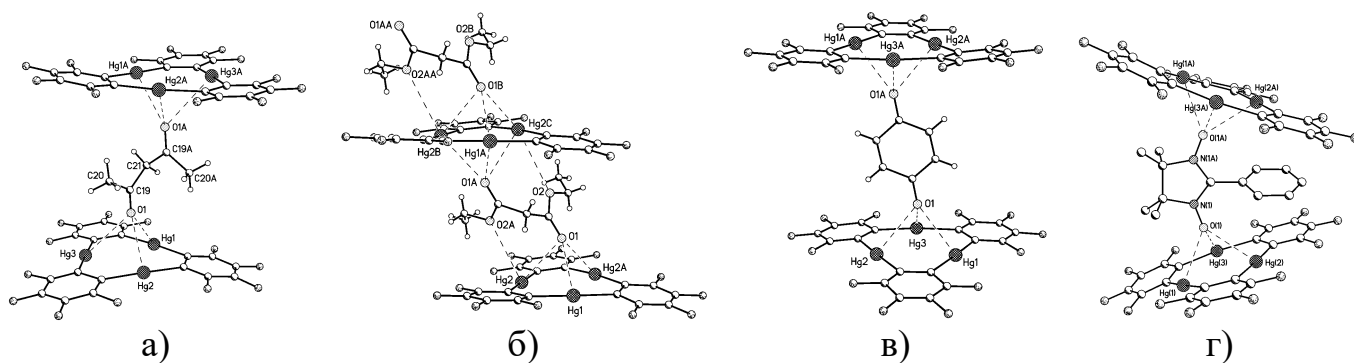


Рисунок 10. Примеры комплексов с бифункциональными основаниями Льюиса: а) ацетилацетоном (**35**), б) малоновым эфиром (**37**), в) *n*-бензохиноном (**39**), г) с нитроксильным радикалом NIT-Ph (CAWFAI).

В реакции макроцикла **L1** с ацетилацетоном происходит селективное связывание менее устойчивой кето-формы таутомера с образованием комплекса **35** (Рисунок 10). Количественное смещение кето-енольного равновесия в сторону кетонной формы ацетилацетона стабилизируется за счет координации с ртутными центрами макроцикла. По-видимому, движущей силой процесса является значительно большая льюисовская основность карбонильного атома кислорода в кето-форме ацетилацетона, чем в его енольной форме, карбонильный атом кислорода которой вовлечен в образование прочной внутримолекулярной водородной связи с енольной гидроксильной группой.

Во всех сэндвичевых фрагментах в структурах **35-40** с бифункциональными основаниями Льюиса макроциклы расположены параллельно. Как и в случае сэндвичевых структур с анионами, для нейтральных сэндвичевых комплексов также характерно формирование стопочных упаковок, а параллельное расположение макроциклов дополнительно стабилизируется в кристалле за счет большого числа стэкинг контактов между фениленовыми кольцами соседних макроциклов. Контакты возникают в результате взаимного проникновения параллельных стопок, расположенных со сдвигом либо на $1/2$, либо на $1/3$ высоты сэндвичевого фрагмента в зависимости от межплоскостного расстояния d в сэндвиче. Соответственно в пространстве между макроциклами сэндвичевого фрагмента последовательно располагаются либо один, либо два макроцикла из соседних стопок (Рисунок 11).

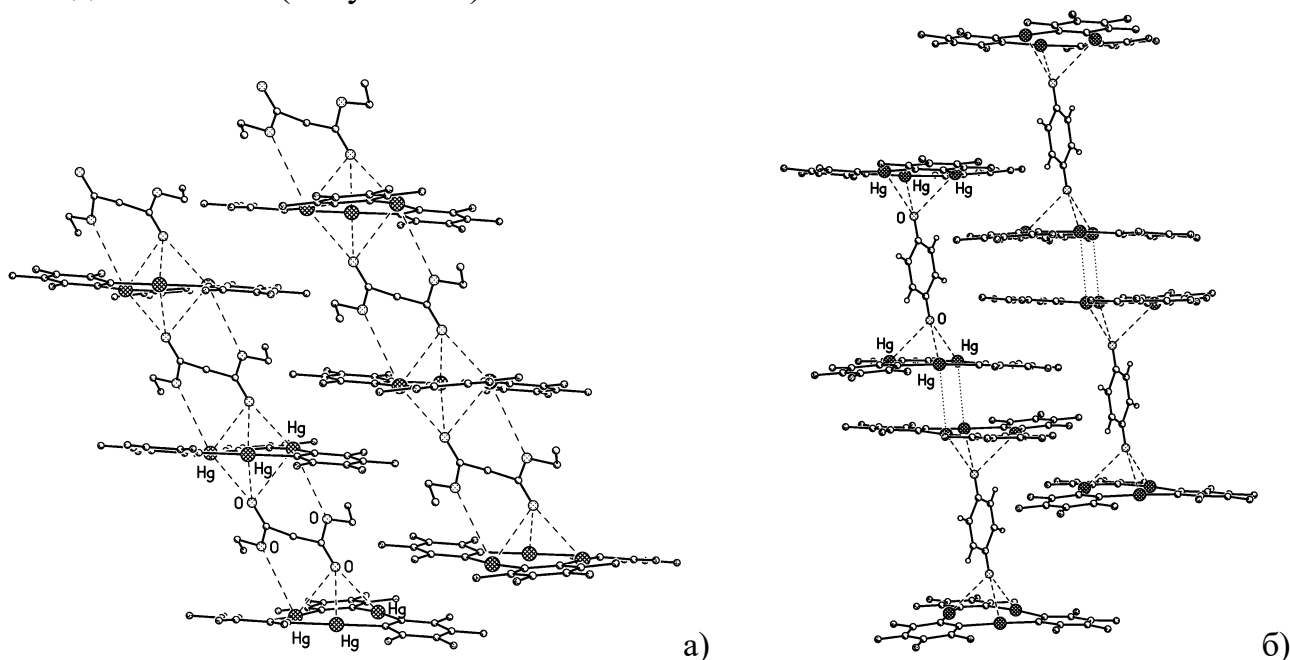
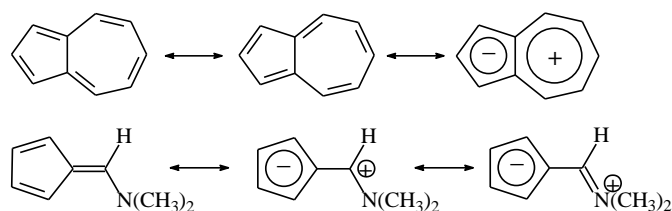


Рисунок 11. Взаимное расположение соседних стопок в кристаллических структурах а) многопалубных сэндвичей **37** (сдвиг на $1/2$ высоты сэндвичевого фрагмента, $d = 7.16 \text{ \AA}$) и б) сэндвичевых комплексов **39** (сдвиг на $1/3$ высоты сэндвичевого фрагмента, $d = 9.37 \text{ \AA}$).

Следует отметить, что во всех сэндвичевых фрагментах комплексов с карбонильными соединениями карбонильные группы обычно отклоняются от перпендикуляра к плоскости координированного макроцикла. Можно предположить, что отклонение карбонильной группы определяется несоответствием симметрии двух неподделенных пар атома кислорода и трехрзутного макроцикла. В качестве примера показательно строение сэндвичевого комплекса с нитроксильным радикалом NIT-Ph (структура CAWFAI, Рисунок 10г). В клиновидном сэндвичевом комплексе обе связи N-O расположены перпендикулярно относительно плоскостей координированных макроциклов. Более симметричная координация по сравнению с карбонильными группами, по-видимому, определяется наличием неспаренного электрона на N-O группе.

Соединения с *ароматическими и полиароматическими* гостевыми молекулами в кристаллическом состоянии имеют стопочную структуру состава 1:1 из чередующихся молекул макроцикла и ароматической молекулы, плоскости которых параллельны (Рисунок 12а) [12]. Между чередующимися молекулами в стопках реализуется большое число укороченных контактов Hg...C в интервале значений 3.20-3.55 Å, которые соответствуют вторичному Hg...π взаимодействию. Кроме того, по мере увеличения размера полиароматической системы гостевой молекулы увеличивается вклад стэкинг π...π взаимодействий 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. С увеличением размера сопряженной π-системы гостевой молекулы возрастает прочность и предпочтительность ее координации с макроциклом. Так, при координации производных бензола (например, комплексы с бензонитрилом, с ацетофеноном, с нитробензолом) основным центром координации является электронодонорный гетероатом, а при координации производных нафталина и других полициклических соединений (например, комплексы с нитропиреном или с 1-галогеннафталинами) образуются стопочные структуры за счет Hg...π взаимодействий.

Нами изучены координационные свойства трехрзутного макроцикла **L1** по отношению к такой небензоидной системе, как циклопентадиенильное кольцо, ароматические свойства которого проявляются при наличии отрицательного заряда. Например, в биполярных резонансных формах азулена и 6-(N,N-диметиламино)



¹² T. J. Taylor, C. N. Burrell, F. P. Gabai. Lewis Acidic Behavior of Fluorinated Organomercurials. *Organometallics*, **2007**, 26, 5252-5263

пентафульвена (ДМАПФ). Комплексообразование макроцикла **L1** с этими молекулами приводит к образованию в кристаллическом состоянии (соединения **41** и **42** соответственно) стопочных структур (Рисунок 12б), строение которых идентично стопкам в кристаллах комплексов с ароматическими молекулами бензольного ряда. Координация с ртутным макроциклом осуществляется за счет взаимодействий Hg...π с участием атомов углерода пятичленного цикла. В комплексе с ДМАПФ реализуется наиболее прочная координация ароматической π-системы с ртутным макроциклом (самые короткие контакты Hg-C 3.07(2) Å и расстояния от плоскостей обоих макроциклов до C₅-кольца гостевой молекулы 3.16 и 3.17 Å). Дополнительная стабилизация происходит в результате возрастания вклада электростатического взаимодействия за счет локализации частичного отрицательного заряда на пятичленном кольце ДМАПФ.

Структурно охарактеризован комплекс трехртутного макроцикла **L1** с ферроценом (**43**). В отличие от всех комплексов с плоскими ароматическими молекулами, комплекс с ферроценом имеет в кристалле сэндвичевое строение и состав 2:1 (Рисунок 12в). Аналогично, комплекс макроцикла **L1** с [2.2]парациклофаном (соединение **44**), представляющим собой двухпалубную систему, также имеет сэндвичевое строение.

Взаимодействие атомов ртути макроцикла с π-системой гостевой молекулы в основном имеет дисперсионный характер. Это 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 amino производном фульвена (ДМАПФ).

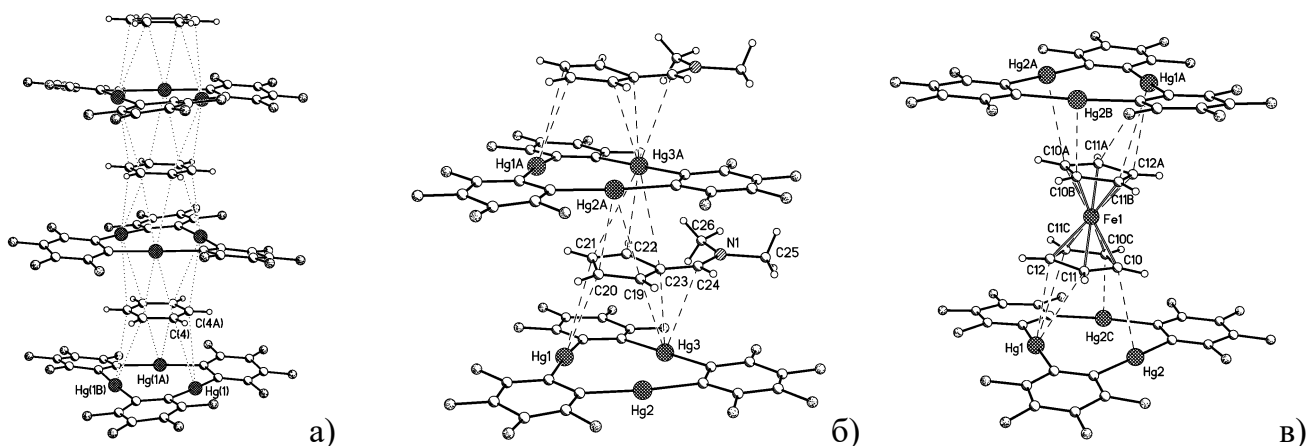


Рисунок 12. а) Стопочная упаковка в структуре с бензолом (ABELUO); б) стопочная упаковка в структуре с ДМАПФ (**42**); в) сэндвичевый комплекс с ферроценом (**43**).

Разнообразие координирующих свойств макроцикла **L1** продемонстрировано для серии комплексов с *краун-эфирами* и их тиа-аналогами (Рисунок 13). Структурно охарактеризовано 10 соединений: $\{(\mathbf{L1})(1,3,5\text{-триоксан})\}$ (**45**), $\{(\mathbf{L1})([12]\text{краун-4})\}$ (**46**), $\{(\mathbf{L1})_2(\text{crown})(\text{H}_2\text{O})_2\}$, где crown = [12]краун-4 (**47**), [18]краун-6 (**48**), [15]краун-5 (**49**), $\{(\mathbf{L1})_2([18]\text{краун-6})(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 2(\text{MeOH})$ (**50**), $\{(\mathbf{L1})_2([18]\text{краун-6})(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 2(\text{Me}_2\text{CO})$ (**51**), $\{(\mathbf{L1})([9]\text{тиакраун-3})\}$ (**52**), $\{(\mathbf{L1})_2([9]\text{тиакраун-3})\}$ (**53**), $\{(\mathbf{L1})(1,3,5\text{-тритиан})\}$ (**54**). Супрамолекулярные аддукты образуются за счет вторичных взаимодействий Hg-O или Hg-S. Значения длин 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 контактов согласуется с увеличенным примерно на 0.3 Å ван-дер-ваальсовым радиусом атома серы по сравнению с атомом кислорода. Можно предположить, что специфичность и прочность Hg-O и Hg-S взаимодействий примерно одинакова. Симметричная клеточная структура комплексов образуется за счет комплементарности расположения трех гетероатомов в молекуле гостя и трех атомов ртути в молекуле макроцикла (Рисунок 13а). Координация в остальных комплексах с краун соединениями менее симметрична, а в некоторых случаях связывание макроциклических молекул осуществляется с участием молекул воды, которые одновременно участвуют в η^3 -координации с трехртутным макроциклом и образуют водородные связи O-H...O с атомами кислорода краун-эфира (Рисунок 13б,в).

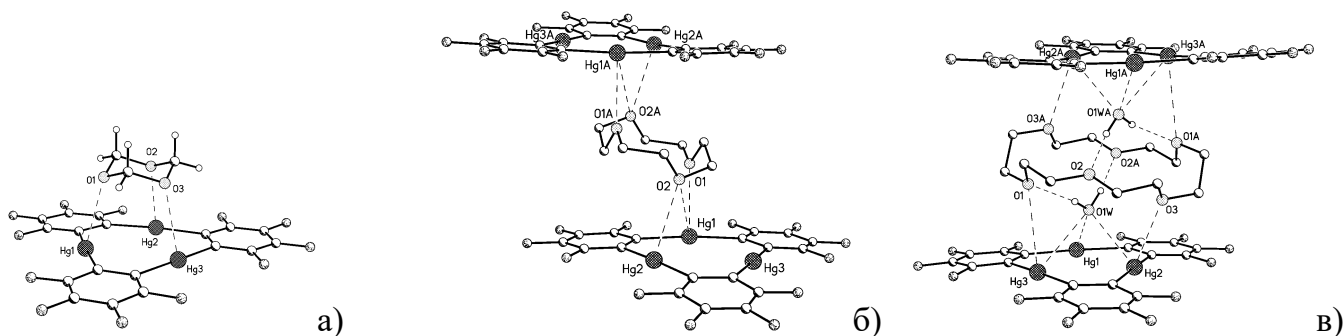


Рисунок 13. Примеры комплексов макроцикла **L1** с краун-эфирами: а) клеточная структура с 1,3,5-триоксаном (**45**); б) безводный сэндвичевый комплекс $\{[(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3]_2([12]\text{краун-4})\}$ (**46**); в) сэндвичевый комплекс $\{[(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3]_2([18]\text{краун-6})(\text{H}_2\text{O})_2\}$ (**48**) с координированными молекулами воды.

Принимая во внимание важность информации о состоянии макроцикла **L1** в среде *растворителей*, в которых проводятся реакции и спектральные исследования, подробно изучено строение аддуктов с этиловым спиртом состава 1:1 (**55**), метиловым спиртом состава 1:3 (**56**) и тетрагидрофураном (ТГФ) нескольких составов (**57-59**). Кроме того, обсуждается строение соединений с ацетоном двух составов 1:1 (**PAVLUA**) и 1:3 (**MUPXAW**), с ацетонитрилом состава 1:2 (**24**), с диметилсульфидом двух составов 1:4 (**UKUQAS**) и 1:1 (**UKUQEW**).

Поскольку растворители обладают донорными свойствами, они могут координировать атомы ртути макроцикла, конкурируя с гостевой молекулой основания Льюиса и приводя к полной диссоциации целевого комплекса. Это часто наблюдается при попытках регистрации в растворе ТГФ спектров ^{199}Hg ЯМР комплексов с относительно слабыми основаниями Льюиса как нитрилы, кетоны, нитросоединения и др. Примечательная особенность соединений макроцикла **L1** с координирующими растворителями заключается в существовании кристаллических структур разных составов, в которых 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. Характерный пример представляет сокристалл нескольких аддуктов макроцикла **L1** с разным числом координированных молекул ТГФ (структура **58**, Рисунок 14). Эти аддукты демонстрируют способность макроцикла максимально реализовать свои координирующие свойства, полностью заполняя координационную сферу каждого атома ртути. 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 в аддукте **58_3**). В результате координационное окружение каждого атома ртути достраивается до октаэдрического, а всего с макроциклом могут быть связаны до восьми молекул растворителя.

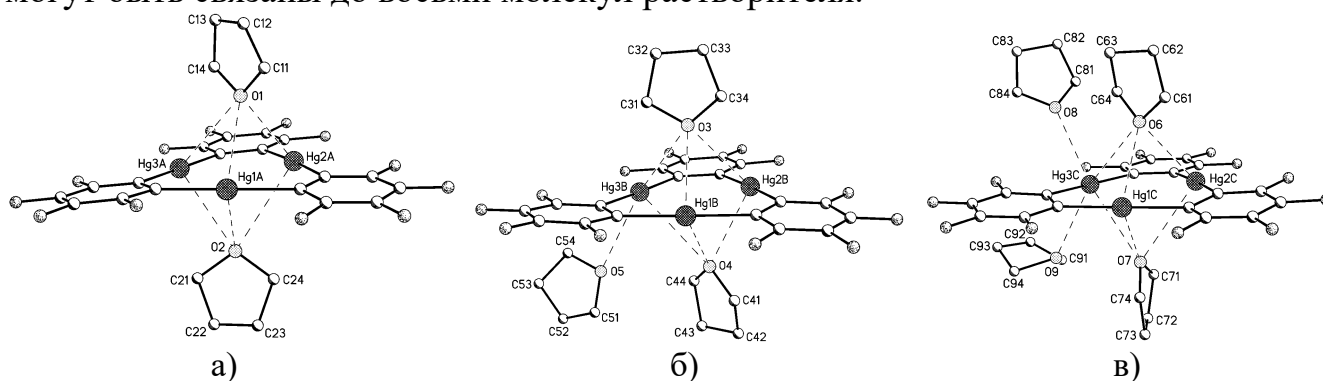


Рисунок 14. Комплексы с ТГФ трех разных составов в кристаллической структуре **58**: а) бипирамидальный комплекс состава 1:2 (комплекс **58_1**); б) комплекс состава 1:3 (комплекс **58_2**); комплекс состава 1:4 (комплекс **58_3**).

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. Чем выше координирующая способность растворителя, тем прочнее его координация с макроциклом, и тем в большей степени атомы ртути будут экранированы молекулами растворителя, препятствуя координации с гостевыми

молекулами. Этот важный вывод о состоянии ртути содержащего макроцикла в среде координирующих растворителей необходимо учитывать при проведении реакций и выделении новых молекулярных комплексов.

Комплексы с EtOH (**55**) и ТГФ (**57**) состава 1:1 имеют пирамидальное строение, гостевая молекула в обоих комплексах η^3 -координирована с макроциклом через атом кислорода (Рисунок 15а,б). Плоскость атома кислорода, задаваемая двумя заместителями, перпендикулярна плоскости макроцикла (соответствующий двугранный угол составляет 89.4° в **55** и 83.6° в **57**). Это говорит о том, что неподеленные электронные пары (НЭП) атома кислорода ориентированы примерно одинаково относительно плоскости макроцикла, но их ориентация относительно трех атомов ртути неэквивалентна, что проявляется в неэквивалентности расстояний Hg-O, одно из которых заметно короче, чем два других (Таблица 2). Комплекс с диметилсульфидом состава 1:1 (**UKUQEW**) имеет в кристалле строение многопалубного сэндвича. Молекула диметилсульфида координирована атомом серы со всеми шестью атомами ртути двух соседних макроциклов и расположена в бисектральной плоскости клиновидного сэндвичевого фрагмента (Рисунок 15в). Симметричная η^3 -координация атома серы с каждым макроциклом (Таблица 2) и их взаимное расположение свидетельствуют о том, что в координации с атомами ртути участвует только одна НЭП атома серы, направленная к центру макроцикла.

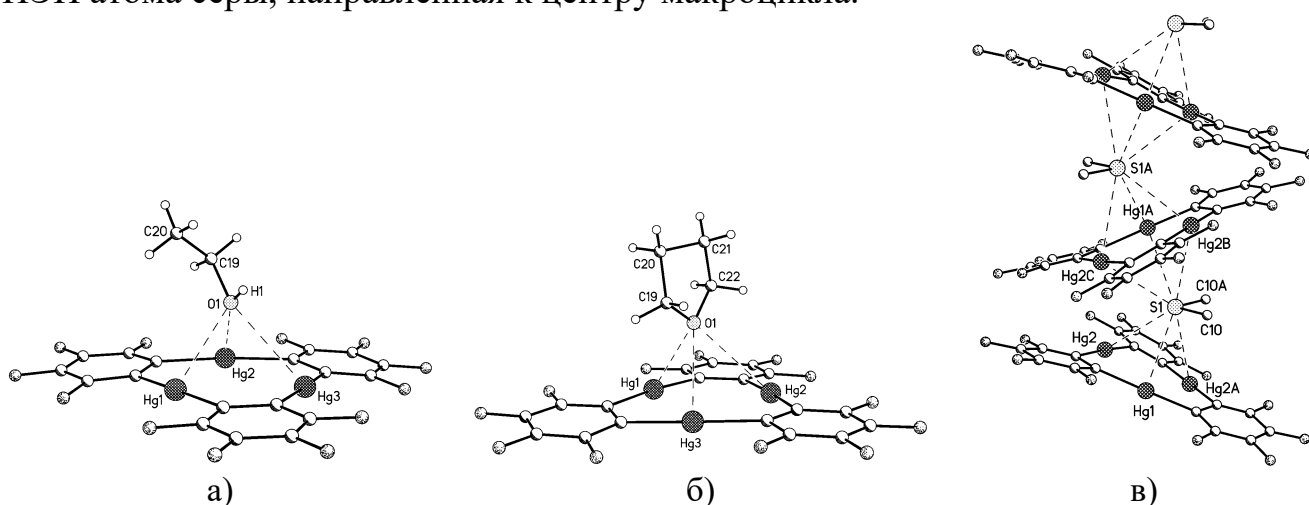


Рисунок 15. Строение комплексов состава 1:1 с EtOH (**55**), ТГФ (**57**) и SMe_2 (**UKUQEW**).

Таблица 2. Некоторые параметры комплексов состава 1:1 с EtOH, ТГФ и SMe_2

Соединение	55	57	UKUQEW
Hg(1)-O/S	2.907(3)	2.853(3)	3.571(3)
Hg(2)-O/S	3.145(3)	3.251(3)	3.543(7)
Hg(3)-O/S	3.134(3)	3.229(3)	3.576(7)

Для описания взаимодействия гостевой молекулы с макроциклом **L1** проведены квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности (обменно-корреляционный функционал PBE, базис плоских волн) кристаллических структур комплексов состава 1:1 с EtOH **55** и ТГФ **57**. Хорошее соответствие оптимизированных структур экспериментальным данным позволило использовать расчетную функцию распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ для изучения природы и прочности химических связей и межмолекулярных взаимодействий в этих соединениях. На Рисунке 16б,в представлены сечения функции локализации электронных пар (electron localization function, ELF) в комплексе **55**. Максимумы ELF располагаются на линиях химических связей Hg-C и O-H, а также в области ожидаемого расположения НЭП атома O1. Одна из НЭП атома O1 располагается на линии Hg1...O1 (Рисунок 16б), тогда как другая НЭП атома O1 направлена примерно на середину противоположной связи C-C макроцикла (Рисунок 16в). Идентичная картина наблюдается при анализе карт ELF для комплекса **57**.

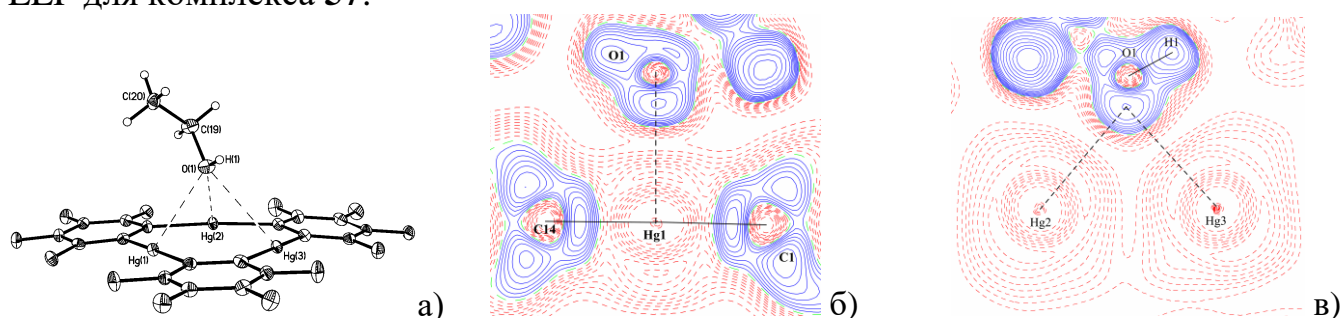


Рисунок 16. а) Строение пирамидального комплекса состава 1:1 с EtOH (структура **55**) и сечения функции ELF для комплекса **55** в плоскости: а) O(1)Hg(1)C(1), б) O(1)Hg(2)Hg(3). Области концентрации валентных электронов показаны сплошными (синими) линиями.

Таблица 3. Характеристики функции $\rho(\mathbf{r})$ в критических точках (3,-1) связей в кристаллах **55** (первое значение) и **57** (второе значение) по данным PW-PBE расчетов.

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

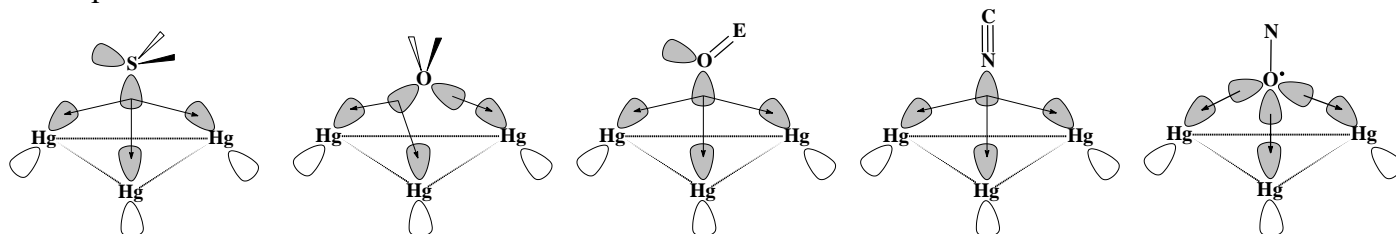
Детальное изучение химических связей в кристаллах **55** и **57** выполнено в рамках теории “Атомы в молекулах” (АМ) Р. Бейдера [13]. В обоих комплексах

¹³ Р. Бейдер. *Атомы в Молекулах. Квантовая теория*. М.: Мир, 2001. - 532 с. - ISBN 5-03-003363-7 [R. F. W. Bader. *Atoms In molecules. A Quantum Theory*. Clarendon Press, Oxford, 1990]

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. Координационные связи Hg-O относятся к взаимодействиям закрытых оболочек ($\nabla^2\rho(r)$ и $h_e(r)$ положительны в КТ(3,-1), Таблица 3), что соответствует доминирующему вкладу электростатического взаимодействия. Оценка энергии взаимодействий, характеризующихся положительным значением $\nabla^2\rho(r)$ в КТ(3,-1), выполнена с помощью корреляционной схемы [14], согласно которой энергия взаимодействия (E_{bond}) пропорциональна величине плотности потенциальной энергии $v_e(r)$ в КТ(3,-1). Для энергии координационной связи Hg1-O1 получена оценка 4.0 и 4.6 ккал/моль в **55** и **57** соответственно, а энергия каждого из взаимодействий Hg2...O1 и Hg3...O1 составляет приблизительно 1.5 ккал/моль. Суммарная энергия взаимодействий между гостевой молекулой и ртутьсодержащим макроциклом в **55** и **57** почти совпадает и составляет соответственно 7.1 и 7.6 ккал/моль.

Таким образом, 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 связей, но и их энергетических характеристик. Координация атома кислорода с трехртутным макроциклом в комплексах **55** и **57** не может рассматриваться как делокализованное многоцентровое взаимодействие, аналогично π -взаимодействию в комплексах переходных металлов с циклическими ароматическими лигандами. Исходя из геометрического строения комплексов макроцикла **L1** с нейтральными гостевыми молекулами, а также на основании DFT расчетов и анализа расчетной функции $\rho(\mathbf{r})$, можно предложить несколько способов связывания донорного гетероатома основания Льюиса с атомами ртути макроцикла (Схема 2).

Схема 2. Модели взаимодействия различных электронодонорных групп с атомами ртути макроцикла **L1**.



¹⁴ 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

Помимо координационных взаимодействий с гостевой молекулой, важную роль при формировании кристаллических структур комплексов макроцикла **L1** играют и взаимодействия между макроциклическими молекулами хозяина. Для выявления наиболее устойчивых супрамолекулярных синтонов и межмолекулярных взаимодействий, ответственных за их формирование, геометрическое описание, основанное на анализе межатомных расстояний, дополнено рассмотрением энергетических характеристик межмолекулярных взаимодействий в четырех полиморфных модификациях макроцикла **L1**. Расчет энергии парных межмолекулярных взаимодействий между базовой молекулой и каждой соседней молекулой из первой координационной сферы показывает, что наиболее прочные взаимодействия во всех полиморфных модификациях реализуются между парой макроциклов в стэкинг-димерах (Рисунок 17, верхний ряд), формирующих стопочные упаковки.

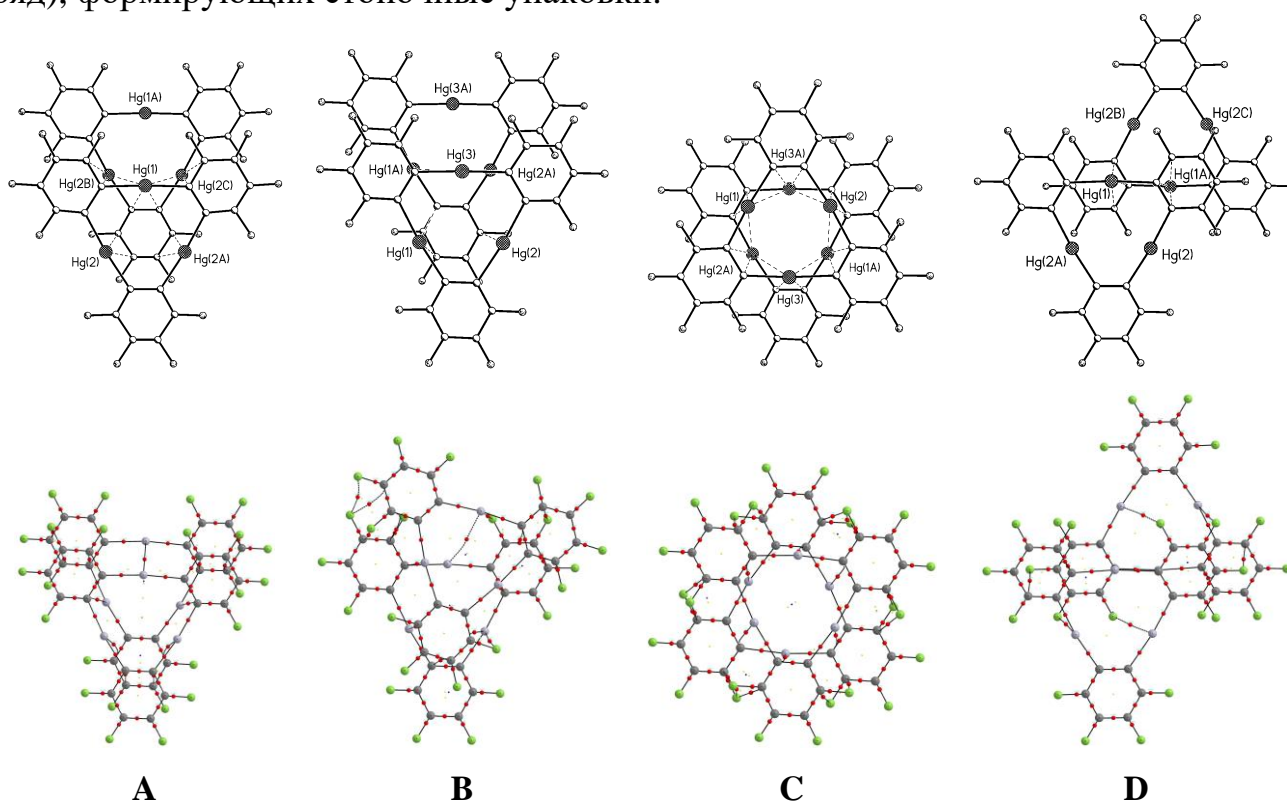


Рисунок 17. Стэкинг димеры макроцикла **L1**, отвечающие образованию стопочных мотивов в полиморфах **A-D** (верхний ряд) и молекулярные графы (нижний ряд) для оптимизированных димеров (связевые КТ(3,-1) показаны красными точками).

Анализ в рамках теории АМ межатомных взаимодействий, реализующихся в стэкинг-димерах (Рисунок 17, нижний ряд), показывает, что наиболее существенный вклад в стабилизацию стопочных супрамолекулярных синтонов вносят $\text{Hg}\dots\text{C}$ и $\text{C}\dots\text{C}$ межатомные контакты, отвечающие стэкинг $\text{Hg}\dots\pi$ и $\pi\dots\pi$ взаимодействиям. Эти контакты имеют наибольшие значения $\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ и реализуются чаще других. Также заметный вклад вносят $\text{F}\dots\text{C}$ и $\text{Hg}\dots\text{F}$ взаимодействия, имеющие электростатический характер, а вклад

меркурофильных или F...F взаимодействий незначителен. Энергия взаимодействия в оптимизированных димерах коррелирует с площадью перекрытия макроциклов и числом межмолекулярных связевых путей (Таблица 4), свидетельствуя о преимущественном вкладе дисперсионных сил в энергию стабилизации димерных ассоциатов. 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 плотности локальной электронной энергии $h_e(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$. Аналогичные топологические характеристики получены для функции электронной плотности в области многоцентрового связывания молекул ТГФ и EtOH с атомами ртути макроцикла **L1** (Таблица 3). Таким образом, стэкинг взаимодействия между макроциклами должны играть важную роль при формировании кристаллических структур молекулярных комплексов макроцикла **L1**, определяя их супрамолекулярную ассоциацию.

Таблица 4. Энергетические и топологические характеристики оптимизированных стэкинг димеров макроциклов **L1**.

Димер	A	B	C	D
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

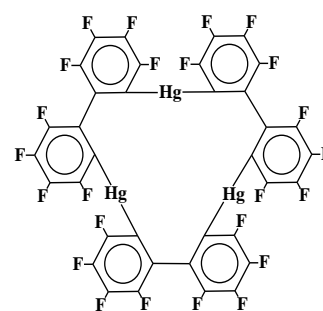
E_{int} – энергия взаимодействия в димере; S_{int} – площадь перекрытия двух макроциклов в димере.

Кристаллические структуры комплексов «гость-хозяин» макроцикла **L1** с нейтральными гостевыми молекулами (проанализировано 84 соединения) условно можно разделить на два типа, содержащих примерно равное число соединений: 1) сокристаллы, в которых в качестве гостя выступают циклические и ациклические π -сопряженные молекулы (арены, полиарены, полиины, коранулены и т.д.), координированные с макроциклом за счет Hg... π и π ... π взаимодействий; 2) комплексы, в которых макроцикл **L1** связан с гостевой молекулой за счет донорно-акцепторных взаимодействий между неподеленной парой электронов электронодонорного гетероатома основания Льюиса и электрононасыщенными атомами ртути макроцикла. В большинстве кристаллов первого типа образуются двухкомпонентные стопки из чередующихся молекул макроцикла и гостя. Строение двухкомпонентных стопок не отличается от стопочных упаковок макроциклов **L1** в полиморфах **A-D**. Для соединений второго типа более характерно образование дискретных комплексов бипирамидального,

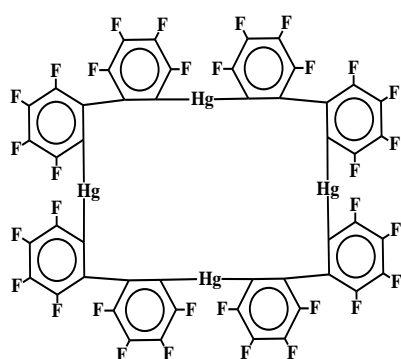
пирамидального и сэндвичевого строения. Для пирамидальных и сэндвичевых комплексов характерно существование стэкинг-димеров макроциклов **L1**, аналогичных описанному для полиморфов **A-D**. Таким образом, независимо от природы гостевой молекулы для большинства кристаллических структур комплексов «гость-хозяин» макроцикла **L1** сохраняются основные особенности ассоциации макроциклов, наблюдающиеся в кристаллических полиморфах **A-D**. Уникальная способность макроцикла **L1** взаимодействовать с гостевыми молекулами и как с π -сопряженными системами, и за счет образования координационных связей между атомами ртути и нуклеофильным гетероатомом гостя, приводит к большому разнообразию соединений. Для большинства соединений 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 предположить, что все вышеперечисленные координационные и кристаллохимические особенности плоского трехртутного макроцикла **L1** будут выполняться и для комплексов плоского четырехртутного макроцикла **L2**. Структурная химия других металлосодержащих макроциклических кислот Льюиса и их комплексов с анионами и нейтральными нуклеофилами является предметом обсуждения в последующих главах диссертации.

Глава 2. Структурная химия комплексов «гость-хозяин» неплоских полиртутьсодержащих макроциклов

Один из возможных способов модификации макроциклической системы заключается в варьировании длины органических фрагментов, связывающих атомы металлов в цикл. Определено строение двух новых ртутьсодержащих макроциклов, $(o,o'-C_6F_4C_6F_4Hg)_3$ **L3** и $(o,o'-C_6F_4C_6F_4Hg)_4$ **L4**, в которых атомы ртути объединены в цикл перфторированными бифениленовыми фрагментами, и



макроцикл **L3**



макроцикл **L4**

установлены основные структурные типы комплексов «гость-хозяин» на основе этих макроциклов.

Строение макроциклов (Рисунок 18, верхний ряд) установлено в составе сокристаллов с нейтральными молекулами растворителей $\{(\mathbf{L3})(o\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\}$ (60), $\{(\mathbf{L3})(\text{ClC}_6\text{H}_5)_2\}$ (61), $\{(\mathbf{L3})(\text{MeC}_6\text{H}_4)_2\}$ (62), $\{(\mathbf{L3})(\text{MeCN})_3\}$ (63), $\{(\mathbf{L4})(o\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\}$ (64), $\{(\mathbf{L4})(\text{MeCN})_2\}$ (65). В отличие от плоского

трехртурного макроцикла **L1**, в макроцикле **L3** центральный 15-членный цикл неплоский, перфторированные фениленовые группы расположены по обе стороны от плоскости трех атомов ртути и ориентированы примерно перпендикулярно к этой плоскости. В результате образуется узкий канал для подхода молекулы гостя к центральной части макроцикла. Размер центрального Hg₃ фрагмента в макроциклах **L3** и **L1** примерно совпадает (внутримолекулярные расстояния Hg...Hg в среднем составляют 3.55 и 3.62 Å соответственно). Следовательно, для макроцикла **L3**, как и для **L1**, нельзя ожидать образования комплексов с инкапсулированной в полость макроцикла гостевой молекулой, а стерические препятствия будут затруднять образование пирамидальных фрагментов с кооперативным типом связывания нуклеофильной частицы (как это характерно для плоского макроцикла **L1**).

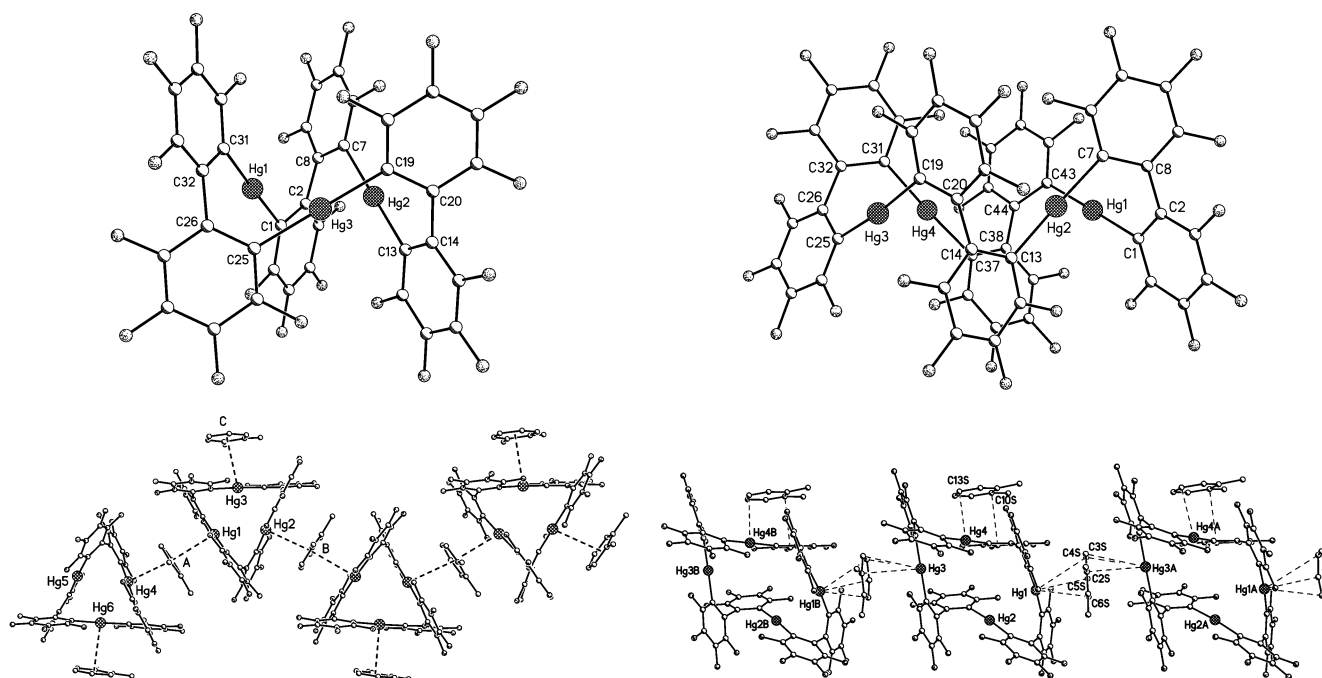


Рисунок 18. Строение макроциклов **L3** и **L4** (верхний ряд) и 1-D супрамолекулярные ассоциаты в сокристаллах с ароматическими молекулами (нижний ряд).

В макроцикле **L4** четыре атома ртути находятся в одной плоскости в вершинах искаженного параллелограмма с двумя короткими и двумя длинными сторонами (внутрициклические расстояния Hg...Hg составляют в среднем 3.39 и 5.28 Å).

В кристаллических структурах макроциклов **L3** и **L4** с ароматическими гостевыми молекулами формируются 1-D супрамолекулярные ассоциаты (цепи) близкой топологии (Рисунок 18, нижний ряд). Каждый макроцикл в цепи связан с тремя гостевыми молекулами, одна из которых координирована с одним атомом ртути (терминальный лиганд), а две другие координированы с двумя атомами ртути соседних молекул макроцикла (мостиковые лиганды). Предпочтительность монодентатной (боковой) координации макроцикла **L3** с молекулой гостя

подтверждается строением аддукта **63** с ацетонитрилом. Все три молекулы ацетонитрила координированы с атомами ртути по η^1 -типу и располагаются с внешней стороны макроцикла.

Размер внутрициклической полости в четырехртутном макроцикле **L4** заметно больше, чем в его трехртутном аналоге **L3** (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 в структуре **64**, однако достаточно для компактной молекулы ацетонитрила. В комплексе **65** молекула ацетонитрила располагается над центром 20-членного цикла перпендикулярно плоскости атомов ртути и координирована с двумя из четырех атомов ртути.

Различия в координационных свойствах макроциклов **L3** и **L4** проявились при изучении их комплексообразования с галогенид-анионами. Структурное исследование серии кристаллических образцов позволило установить, что трехртутный макроцикл **L3** образует с галогенид-анионами комплексы состава 1:1 двух типов – бесконечные цепи из чередующихся молекул макроцикла и галогенид-анионов и изолированные пирамидальные комплексы (Рисунок 19). Строение комплексов в твердом состоянии различается способом координации галогена с макроциклом: монодентатная координация с внешней стороны макроцикла в цепочечных структурах или кооперативная полидентатная координация в пирамидальных комплексах. Относительная нежесткость макроцикла **L3**, возникающая в результате подвижности бифениленовых фрагментов, делает возможным расположение фторид-, хлорид- или бромид-аниона во внутренней полости макроцикла в изоструктурных пирамидальных комплексах **70-72**. Однако в случае самого крупного иодид-аниона в кристалле образуются только цепочечные структуры с внешней координацией макроцикла (комплексы **68** и **69**), а для фторид-аниона реализуется только пирамидальная структура (Таблица 5).

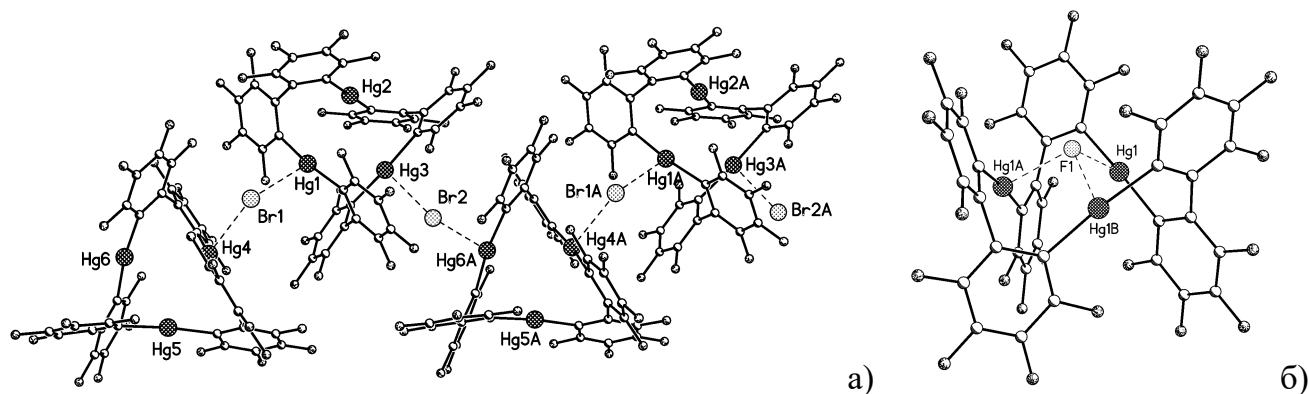


Рисунок 19. а) Фрагмент бесконечной цепи в кристаллах $[(\mathbf{L3})\text{Cl}][\text{PPh}_4]^+\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**66**), $[(\mathbf{L3})\text{Br}][\text{PPh}_4]^+\cdot\text{EtOH}\cdot\text{Me}_2\text{CO}$ (**67**), $[(\mathbf{L3})\text{I}][\text{PPh}_4]^+$ (**68**) и $[(\mathbf{L3})\text{I}][\text{NBu}_4]^+$ (**69**); б) пирамидальный комплекс в структурах $[(\mathbf{L3})\text{X}][\text{NBu}_4]^+\cdot\text{H}_2\text{O}$ для X = F (**70**), Cl (**71**), Br (**72**).

Тип координации и строение анионных комплексов определяются не только природой галогена, но и противоионом (Таблица 5). Катионы в этих структурах не участвуют в прочных специфических межмолекулярных взаимодействиях, которые могли бы повлиять на строение анионных комплексов, поэтому можно сделать вывод, что энергетические затраты при перестройке макроцикла в процессе внедрения аниона невелики, и тип координации галогенид-аниона определяется эффектами кристаллической упаковки.

Таблица 5. Структурные типы комплексов макроцикла **L3** с галогенид-анионами и средние значения длин связей Hg-X (Å).

Анион/катион	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
[PPh ₄] ⁺	---	цепь	цепь	цепь
Hg-X		2.857	2.872	3.179
[NBu ₄] ⁺	пирамида	пирамида	пирамида	цепь
Hg-X	2.505	2.987	3.076	3.174

Независимо от катиона, четырехртутный макроцикл **L4** образует с хлорид-анионом комплекс одного типа, в котором анион расположен внутри полости макроцикла (Рисунок 20). Незначительные различия в строении комплексов связаны с величиной смещения хлорид-аниона из плоскости четырех атомов ртути (меняется от 0.79 Å в **90** к 0.08 и 0.14 Å в **91** и **92**) и искажением симметрии расположения атомов ртути (от почти правильного квадрата в **90** к вытянутому прямоугольнику в **91** и **92**). Характеристики четырехртутного макроцикла **L4** в комплексах с хлорид-анионом (внутрициклические расстояния Hg...Hg 3.9195(4)-4.2219(4) Å и расстояния Hg...центрoид макроцикла 2.85 Å) близки параметрам плоского четырехртутного макроцикла **L2** (расстояния Hg...Hg 3.957(1)-4.033(1) Å и расстояния Hg...центрoид макроцикла 2.82 Å).

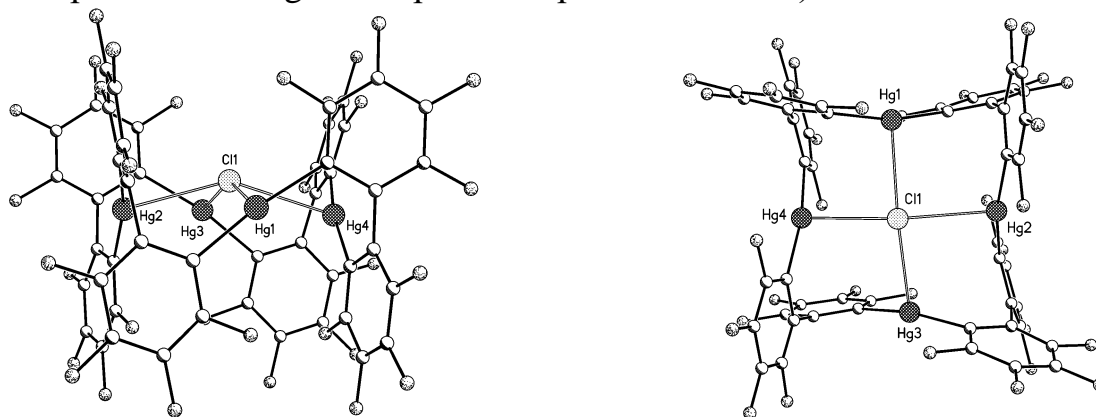
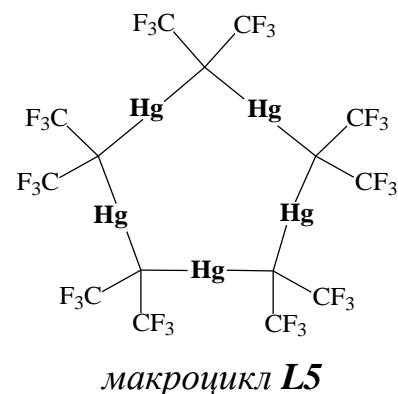


Рисунок 20. Две проекции комплекса макроцикла **L4** с хлорид анионом в структурах [(**L4**)Cl]⁻[Li(12-краун-4)₂]⁺ (**73**), [(**L4**)Cl]⁻[PPN]⁺ • EtOH (**74**), [(**L4**)Cl]⁻[PPh₄]⁺ • 4.5(C₆H₅Cl) (**75**).

Изучены координирующие свойства циклической пентамерной перфторизопропилиденртути $[(CF_3)_2CHg]_5$ (**L5**) при комплексобразовании с анионами. Макроцикл содержит плоский 10-членный Hg_5C_5 центральный цикл, над и под плоскостью которого расположены CF_3 -группы. Структурно охарактеризованы комплексы с галогенид-анионами $[(L5)Cl_2]^{2-} \cdot 2[C_5H_5NH]^+$ (**76**), $[(L5)Cl] \cdot [C_5H_5NH]^+$ (**77**), $[(L5)Cl_2]^{2-} \cdot 2[PPh_4]^+$ (**78**), $[(L5)Br_2]^{2-} \cdot 2[PPh_4]^+$ (**79**), $[(L5)I_2]^{2-} \cdot 2[PPh_3Me]^+$ (**80**), а также пирамидальный комплекс с сульфат-анионом в структуре $[(L5)SO_4]^{2-} \cdot 2[PPh_4]^+ \cdot (Me_2CO) \cdot (C_2H_5OH)$ (комплекс **81**), бипирамидальный комплекс с нитрат-анионом в структуре $[(L5)(NO_3)_2]^{2-} \cdot 2[PPh_4]^+$ (комплекс **82**), сэндвичевый комплекс с $[SiF_6]^{2-}$ в структуре $[(L5)_2SiF_6] \cdot 2[PPh_4]^+$ (комплекс **83**).



Комплексы с галогенид-анионами состава 1:2 имеют необычную форму бипирамиды или волчка, экваториальным поясом которого является ртутьсодержащий макроцикл, а направление оси задается двумя галогенид-анионами, расположенными по разные стороны плоскости макроцикла приблизительно на одинаковых расстояниях от атомов ртути (Рисунок 21а). Важно отметить, что каждый галогенид-анион симметрично координирован со всеми пятью атомами ртути макроцикла **L5**. О наличии координационных связей между галогенид-анионами и атомами ртути в комплексах свидетельствуют не только укороченные расстояния $Hg \dots X$ (средние значения 3.24 Å для Cl^- , 3.34 Å для Br^- и 3.48 Å для I^-), но и аномально короткие расстояния $X \dots X$ между анионами (3.25, 3.62 и 4.04 Å соответственно), которые заметно меньше удвоенных радиусов соответствующего галогена. Следовательно, прочность аттрактивных взаимодействий $Hg \dots X$ в комплексах значительно превышает энергию электростатического отталкивания между двумя анионами.

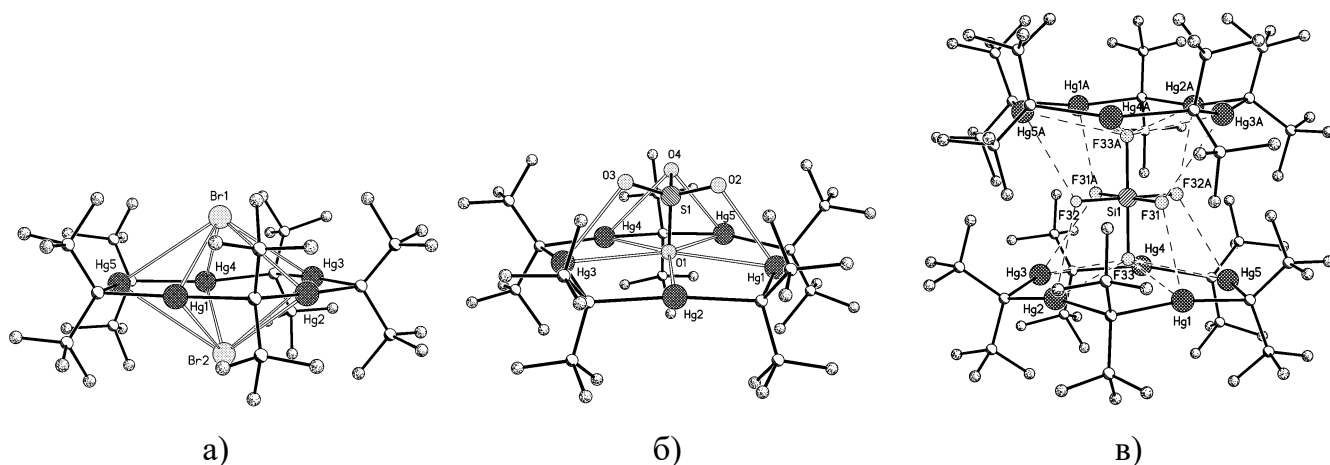


Рисунок 21. Структура комплексов пятиртутного макроцикла **L5** с галогенид-анионами (а), сульфат-анионом (б) и $[SiF_6]^{2-}$ анионом (в).

Макроцикл **L5** имеет ряд характеристик, отличающих его от описанных выше макроциклов: число атомов ртути в макроциклической цепи; тип мостиковых группировок между атомами ртути; стерические затруднения CF_3 групп, симметрично расположенных над и под плоскостью центрального цикла. Несмотря на эти отличия, координирующие свойства ртути содержащих макроциклов близки, что продемонстрировано на примере нескольких структур с разными типами анионов (Рисунок 21б,в).

Структурное исследование комплексов «гость-хозяин» для разных макроциклов позволяет сформулировать ряд общих выводов:

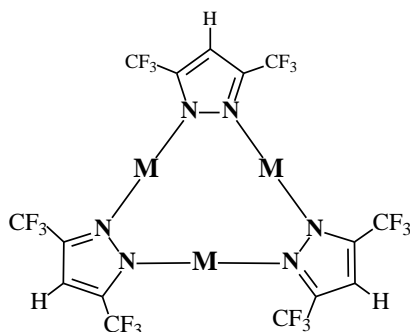
- Независимо от числа атомов ртути (от трех до пяти) и природы органических лигандов (ароматические или алифатические), объединяющих атомы ртути в циклическую систему, наиболее выгодным типом координации является кооперативное связывание нуклеофильного центра гостевой молекулы со всеми атомами ртути 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 указывает на единую природу взаимодействия гостевых молекул с ртутными центрами макроциклов. Сходство координирующих свойств полиртутьсодержащих макроциклов проявляется при сравнении их комплексов с галогенид-анионами, охарактеризованных для большинства макроциклов: пирамидальные комплексы трехртутного макроцикла **L3** ($KЧ = 3$), комплексы четырехртутного макроцикла **L4** с галогенид-анионом в полости макроцикла ($KЧ = 4$), бипирамидальные комплексы пятиртутного макроцикла **L5** ($KЧ = 5$), сэндвичевые или многопалубные комплексы трехртутного макроцикла **L1** ($KЧ = 6$). Во всех комплексах расстояния Hg-X имеют близкие значения, незначительно увеличиваясь с увеличением координационного числа ($KЧ$) галогенид-аниона (Таблица 6).

Таблица 6. Средние значения длин связей Hg-X (Å) в комплексах ртути содержащих макроциклов с кооперативным типом связывания галогенид-анионов.

Макроцикл	L3	L4	L5	L1
<i>KЧ</i>	3	4	5	6
Hg-F	2.51			2.63
Hg-Cl	2.99	3.05	3.24	3.09
Hg-Br	3.08		3.34	3.22
Hg-I			3.48	3.35

Глава 3. Комплексообразование макроциклических пиразолов серебра(I) и меди(I) с органическими и металлоорганическими молекулами

Ближайшими аналогами ртутьсодержащих макроциклов, обладающими свойствами антикраунов, являются циклические пиразолаты металлов 11-й группы, представляющие собой макроциклические соединения состава $[(Pz)M]_n$, где n зависит от типа заместителей в пиразольном кольце и атома металла. В зависимости от числа атомов металлов в составе комплекса меняется размер полости макроцикла, что дает возможность для взаимодействия с разнообразными основаниями. Наибольший интерес представляют трехъядерные макроциклы, 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. Из большого разнообразия



макроциклы $\{Cu_3\}$ и $\{Ag_3\}$

пиразолов металлов 11-й группы, представленных в литературе, для изучения комплексообразования с гостевыми молекулами выбраны медь и серебро содержащие макроциклы с трифторметильными заместителями в 3 и 5 положениях пиразольных колец: $[\{3,5-(CF_3)_2Pz\}M]_3$ ($M = Cu(I) \{Cu_3\}, Ag(I) \{Ag_3\}$). Обоснование выбора макроциклов дано в первой части главы, представляющей обзор литературных данных. Во второй части представлены

результаты структурного исследования серии комплексов макроциклов $\{Cu_3\}$ и $\{Ag_3\}$ с органическими и металлоорганическими соединениями, дан кристаллохимический анализ их супрамолекулярной ассоциации, оценена конкурентная способность различных электрононасыщенных групп к координации с макроциклами.

Способность макроциклических пиразолов металлов подгруппы меди образовывать комплексы с нейтральными молекулами по аналогии со свойствами трехртутного макроцикла **L1** была продемонстрирована на примере структур $[BH_3NEt_3]\{Ag_3\}$ (**84**), $[(Cp)_2Fe]\{Cu_3\}$ (**85**) и $[(Cp)_2Fe]\{Ag_3\}$ (**86**). Координация BH_3NEt_3 в комплексе **84** аналогична координации этого же амин-борана с ртутьсодержащим макроциклом **L1** в структуре **11** (Рисунок 22а,б). В обоих комплексах ориентация BH_3 группы относительно плоскости макроцикла примерно совпадает, а координация осуществляется за счет нескольких многоцентровых взаимодействий B-H...M. Расстояние от атома бора до средней плоскости макроцикла одинаково в обоих комплексах, 2.73 Å в **11** и 2.70 Å в **84**. Это свидетельствует об одинаковом характере взаимодействия макроциклических систем, содержащих Hg(II) или Ag(I) центры, с борогидридами. Также одинаковой оказывается и супрамолекулярная ассоциация пирамидальных

комплексов **11** и **84** в кристаллическом состоянии в виде centrosymmetric димеров, однако, межмолекулярные взаимодействия между макроциклами в димерах разные. Серебросодержащие макроциклы объединяются за счет металлофильных взаимодействий $\text{Ag}(2)\dots\text{Ag}(3)_{-x,-y,1-z}$ $3.2734(3)$ Å (Рисунок 22в), а стэкинг взаимодействия затруднены из-за стерического влияния объемных CF_3 групп. В структуре **11** кратчайшие межмолекулярные расстояния между атомами ртути $3.759(1)$ и $3.901(1)$ Å говорят об отсутствии металлофильных взаимодействий, а димерный ассоциат образуется за счет $\text{Hg}\dots\pi$ и $\pi\dots\pi$ стэкинг взаимодействий.

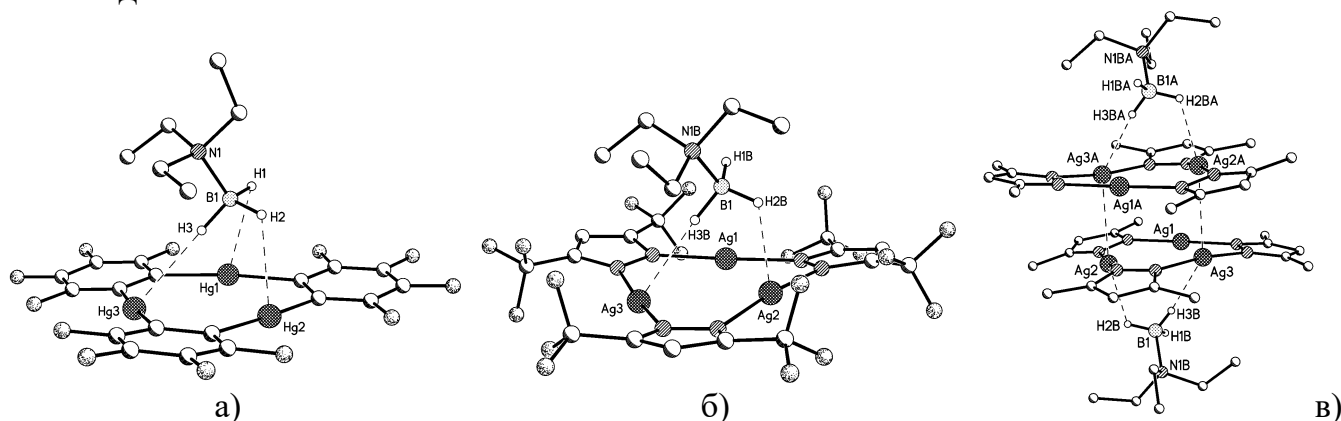


Рисунок 22. Строение комплексов триэтиламин-борана с ртутным макроциклом **L1** (комплекс **11**, а) и серебряным макроциклом $\{\text{Ag}_3\}$ (комплекс **84**, б), и димерный ассоциат в структуре **84** (в).

Комплексы макроциклов $\{\text{Cu}_3\}$ и $\{\text{Ag}_3\}$ с ферроценом имеют состав 1:1 и в кристаллическом состоянии представляют собой бесконечные стопки из чередующихся молекул макроцикла и ферроцена, объединенных за счет вторичных $\text{M}\dots\pi$ взаимодействий ($\text{Cu}\dots\text{C}$ $2.939(4)$ - $3.160(4)$ $<3.07>$ Å и $\text{Ag}\dots\text{C}$ $2.982(7)$ - $3.275(6)$ $<3.09>$ Å). Строение сэндвичевых фрагментов в стопочных структурах **85** и **86** близко совпадает со строением сэндвичевого комплекса ферроцена с ртутным макроциклом **L1** (комплекс **43**, Рисунок 12). Таким образом, продемонстрирована способность разных электрононасыщенных фрагментов к координации с макроциклическими пиразолатами $\{\text{Cu}_3\}$ и $\{\text{Ag}_3\}$. Представляло интерес изучить, как повлияет на координирующие свойства гостевой молекулы наличие альтернативных центров координации с макроциклами.

В бипирамидальном комплексе $[\text{CrCo}(1,2\text{-C}_2\text{V}_9\text{H}_{11})]_2\{\text{Ag}_3\}$ (**87**) координация гостевых молекул $\text{CrCo}(1,2\text{-C}_2\text{V}_9\text{H}_{11})$ осуществляется за счет многоцентровых взаимодействий $\text{B}\text{-H}\dots\text{Ag}$ икосаэдрических металакарборанов с тремя атомами серебра макроцикла (Рисунок 23а). Координация по π -электронной системе циклопентадиенильного лиганда не происходит, что говорит о предпочтительности координации макроцикла $\{\text{Ag}_3\}$ с дикарболлидным лигандом.

Два потенциальных центра координации с макроциклами присутствуют в трикарбонил(η^4 -циклооктатетраен)железо, $(\text{COT})\text{Fe}(\text{CO})_3$: π -электронная система COT лиганда и атомы кислорода металлкарбонильных групп. В кристаллическом состоянии комплекс $[(\text{COT})\text{Fe}(\text{CO})_3]_2\{\text{Ag}_3\}$ (**88**) имеет состав 2:1, т.е. содержит две гостевых металлоорганических молекулы на один макроцикл (Рисунок 23б).

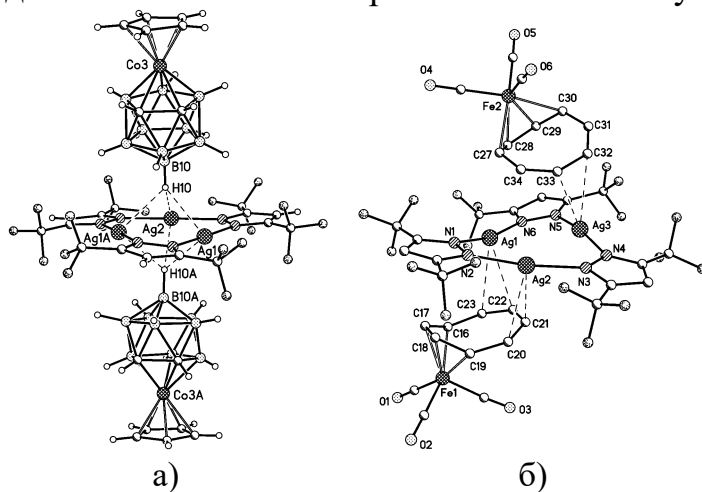


Рисунок 23. Строение комплексов:
 а) $[\text{CpCo}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]_2\{\text{Ag}_3\}$ (**87**),
 б) $[(\text{COT})\text{Fe}(\text{CO})_3]_2\{\text{Ag}_3\}$ (**88**)

При взаимодействии с макроциклом $\{\text{Ag}_3\}$ в связывании с атомами серебра участвует π система COT лиганда. Атомы кислорода металлкарбонильных групп не участвуют в координации с макроциклом. Этот же результат подтвержден данными ИК спектроскопии в растворе. Аналогичная координация с медным макроциклом $\{\text{Cu}_3\}$ подтверждена спектральными данными.

В гостевых молекулах с органическими карбонильными группами, бензофенон (Ph_2CO), ацетилферроцен ($\text{CpFeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$) и фенилацетилферроцен ($\text{CpFeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph}$), присутствуют альтернативные центры координации с макроциклами: атом кислорода карбонильной группы и π -системы фенильных заместителей в бензофеноне; карбонильная группа и π -системы Cp лигандов ферроцена в ацетилферроцене; карбонильная группа, фенильный заместитель и Cp лиганды ферроцена в фенилацетилферроцене.

При взаимодействии макроциклов $\{\text{Cu}_3\}$ и $\{\text{Ag}_3\}$ с бензофеноном в кристаллах образуются комплексы двух типов: клиновидные сэндвичевые комплексы состава 1:2, $[(\text{Ph}_2\text{CO})\{\text{Cu}_3\}]_2$ (**89**) и $[(\text{Ph}_2\text{CO})\{\text{Ag}_3\}]_2$ (**90**), в которых на одну молекулу бензофенона приходится два макроцикла, и пирамидальный комплекс состава 1:1 $[(\text{Ph}_2\text{CO})\{\text{Ag}_3\}]$ (**91**) (Рисунок 24а,б). В сэндвичевых комплексах координация бензофенона с макроциклами осуществляется и с атомом кислорода карбонильной группы, и с фенильными заместителями за счет вторичных М... π взаимодействий. В пирамидальном комплексе **91** молекула бензофенона координирована атомом кислорода карбонильной группы со всеми тремя атомами серебра макроцикла с расстояниями Ag-O 2.768(3)-2.952(4) $<2.87>$ Å. Фенильные заместители не участвуют в координации с макроциклом. Супрамолекулярная ассоциация сэндвичевых и пирамидальных комплексов макроциклов $\{\text{Cu}_3\}$ и $\{\text{Ag}_3\}$ с бензофеноном подобна описанному для комплексов ртутисодержащего макроцикла **L1**. В кристаллах сэндвичевые комплексы **89** и **90** формируют

зигзагообразные стопки, а пирамидальные комплексы **91** образуют димерные ассоциаты преимущественно за счет металлофильных взаимодействий.

Комплексы макроциклов $\{\text{Cu}_3\}$ и $\{\text{Ag}_3\}$ с ацетилферроценом $[\text{FcC}(\text{O})\text{CH}_3]_2\{\text{Cu}_3\}$ (**92**) и $[\text{FcC}(\text{O})\text{CH}_3]_2\{\text{Ag}_3\}$ (**93**) имеют бипирамидальное строение (Рисунок 24в). Связывание в комплексах осуществляется за счет многоцентровой координации атома кислорода карбонильной группы со всеми атомами металла макроцикла (расстояния $\text{Cu}\dots\text{O}$ 2.567(3)-2.665(3) $\langle 2.61 \rangle$ Å, $\text{Ag}\dots\text{O}$ 2.615(2)-2.763(2) $\langle 2.68 \rangle$ Å). Контакты с ферроценильным фрагментом отсутствуют. Таким образом, при наличии двух потенциальных центров координации (карбонильная группа и Cp лиганды ферроцена), координация с макроциклом осуществляется по атому кислорода карбонильной группы.

Комплекс с фенилацетилферроценом $[\text{FcC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph}]\{\text{Ag}_3\}$ (**94**) имеет состав 1:1 и в кристалле представляет собой бесконечные стопки чередующихся молекул макроцикла и фенилацетилферроцена (Рисунок 24г). 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 ($\text{Ag}\dots\text{O}$ 2.676(2)-2.908(2) $\langle 2.80 \rangle$ Å); со вторым макроциклом за счет $\text{Ag}\dots\pi$ взаимодействий с фенильным заместителем ($\text{Ag}\dots\text{C}$ 3.056(4)-3.417(4) Å, расстояние между центроидами макроцикла и фенильного кольца равно 3.34 Å). Циклопентадиенильные лиганды ферроценильного заместителя не участвуют в межмолекулярных взаимодействиях с макроциклом.

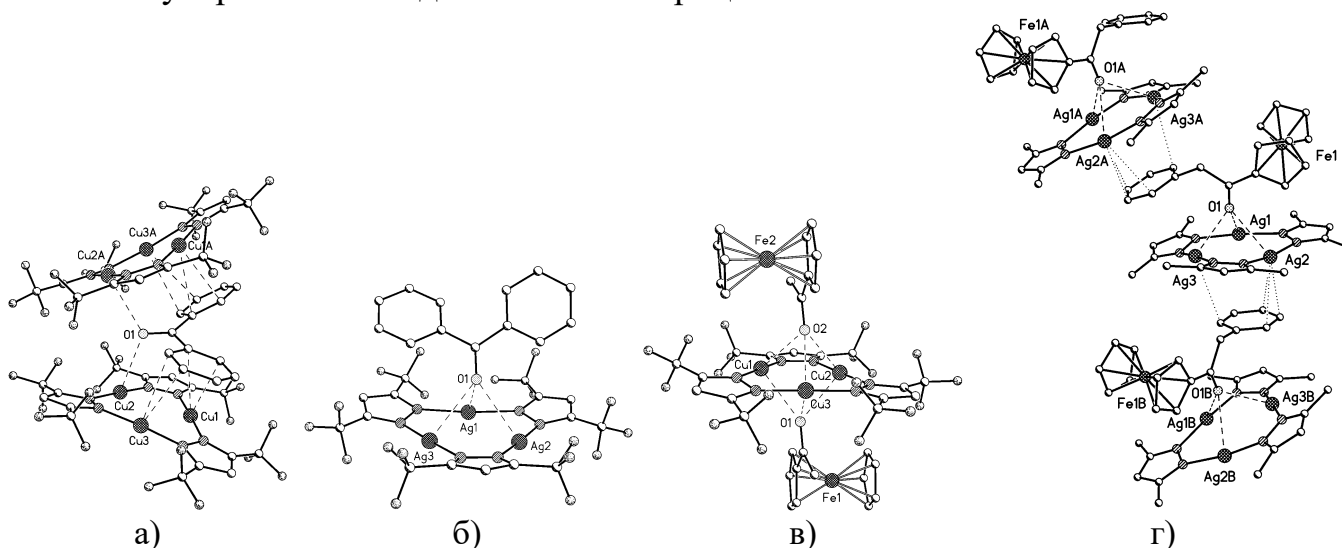


Рисунок 24. Строение комплексов $\{\text{Cu}_3\}$ и $\{\text{Ag}_3\}$ макроциклов с бензофеноном (а, б), ацетилферроценом (в) и фенилацетилферроценом (г).

Таким образом, в отличие от металлкарбонильных лигандов, карбонильная группа кетонов активно вступает во взаимодействие с атомами металлов макроциклов $\{\text{Cu}_3\}$ и $\{\text{Ag}_3\}$. Прочность координации с макроциклами зависит от донорно-акцепторных свойств заместителей при карбонильной группе и

возрастает в ряду $\text{Ph}_2\text{CO} < \text{FcC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph} < \text{FcC}(\text{O})\text{CH}_3$. Установлено, что в присутствии нескольких конкурирующих центров координации в бензофеноне, ацетилферроцене и фенилацетилферроцене (карбонильная группа, π -системы фенильных колец и Sr лигандов ферроцена), координация с атомом кислорода карбонильной группы является структурообразующим взаимодействием при формировании комплексов «гость-хозяин» с медь и серебро содержащими макроциклами. Взаимодействия $\text{M}\dots\pi$ и $\pi\dots\pi$ с участием π -системы ароматических заместителей стабилизируют супрамолекулярную ассоциацию комплексов в кристаллическом состоянии. Ферроценильные фрагменты в структурах с ацетилферроценом и фенилацетилферроценом не участвуют в межмолекулярных взаимодействиях с макроциклами.

Координирующие свойства тримерных макроциклических пиразолатов $\{\text{Cu}_3\}$ и $\{\text{Ag}_3\}$ по отношению к разнообразным гостевым молекулам, обладающими нуклеофильными центрами координации (карбонильные соединения, борогидриды, ароматические молекулы и π -лиганды в металлоорганических соединениях) совпадают с описанным для комплексов ртутного макроцикла **L1** с нейтральными основаниями Льюиса. Тем не менее, при анализе кристаллических структур комплексов с ртутным макроциклом **L1** и с макроциклическими пиразолатами $\{\text{Cu}_3\}$ и $\{\text{Ag}_3\}$ выявлены характерные отличия:

- 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 сложно из-за существенного различия в размерах атомов металлов и, возможно, заниженного значения ван-дер-ваальсового радиуса атома меди (1.4 Å).

- В большинстве случаев при координации с гостевой молекулой строение ртутного макроцикла **L1** не меняется, тогда как в макроциклах $\{\text{Cu}_3\}$ и $\{\text{Ag}_3\}$ происходит искажение линейных фрагментов N-M-N, включая удлинение связей M-N и отклонение угла от идеального значения 180° на 10° и более. Это может являться следствием меньшей устойчивости линейной конфигурации для атомов Cu(I) и Ag(I), по сравнению с Hg(II), или большего вклада обменной составляющей во взаимодействии с гостевой молекулой в случае макроциклических пиразолатов $\{\text{Cu}_3\}$ и $\{\text{Ag}_3\}$.

- Супрамолекулярная ассоциация макроциклов в кристаллах, приводя к одинаковым стопочным или димерным мотивам, реализуется за счет разных

межмолекулярных взаимодействий. Ртутьсодержащие 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.

С целью исследования конкурентной способности различных электрононасыщенных фрагментов к координации с металлосодержащими макроциклами изучено комплексообразование медьсодержащего макроцикла {Cu₃} с пентафосфаферроценом [Cr*Fe(η⁵-P₅)]. Поскольку циклический P₅ лиганд является изоэлектронным аналогом Cr лиганда, можно было ожидать координации атомов меди макроцикла с π-системой фосфорного цикла (аналогично комплексу с ферроценом). Однако наличие у атомов фосфора диффузной неподеленной пары электронов создает альтернативный путь для координации с макроциклом. Такой тип координации характерен при образовании координационных полимеров или олигомеров в реакциях пентафосфаферроцена с медь(I) или серебро(I) катионами, а также при координации с ртутьсодержащим макроциклом **L1** (комплекс **JOVVIV**, Рисунок 25а). Установлено, что комплекс [Cr*Fe(η⁵-P₅)]{Cu₃} (**95**) имеет иное строение (Рисунок 25б).

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} – перегиб по линии Cu(1)...Cu(2) составляет 89.0°. Расстояния Cu-P (2.307(1)-2.324(1) <2.312> Å) немного короче расстояний Fe-P <2.345> Å. Поскольку ковалентные радиусы атомов железа и меди близки, прочность взаимодействия P₅ лиганда с атомом железа в пентафосфаферроцене и атомами меди макроцикла сопоставимы.

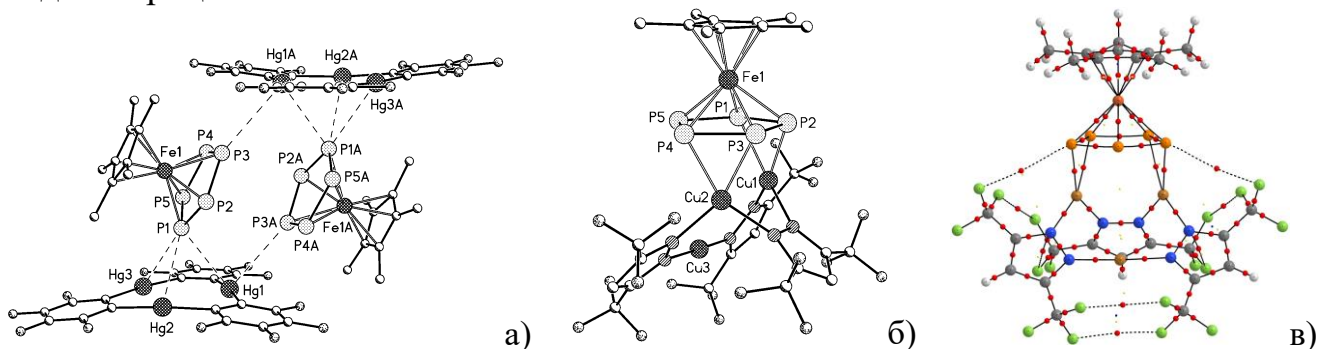


Рисунок 25. Строение комплексов **JOVVIV** (а) и **95** (б) и молекулярный граф оптимизированной молекулы **95** (в).

Структурная перестройка макроцикла {Cu₃} в комплексе **95** свидетельствует об образовании новых прочных координационных связей с гостевой молекулой, что принципиально отличает комплекс от описанных выше соединений типа

«гость-хозяин». Для более детального анализа химического связывания и электронного строения комплекса **95** выполнены квантово-химические расчеты (B3LYP/6-311++G(d,p) уровень приближения) и рассчитанная волновая функция использована для анализа распределения электронной плотности. Оптимизация геометрии изолированного комплекса воспроизводит характерные особенности строения комплекса **95** в кристалле, включая изгиб макроцикла и координацию двух атомов меди с четырьмя атомами фосфора P₅ лиганда. 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 25в). Характеристики функции $\rho(\mathbf{r})$ в критических точках (3,-1) связей Cu-P и Fe-P полностью совпадают (Таблица 7) и отвечают взаимодействиям промежуточного типа (intermediate interactions) [15], обычно относящихся к полярным ковалентным или донорно-акцепторным связям и характерных для многих типов взаимодействий в координационной сфере металлов, включая М- π взаимодействия.

Таблица 7. 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(РСА), 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

Взаимодействия Hg-P в комплексе **JOVVIB** характеризуются заметно меньшими значениями $\rho(\mathbf{r})$ в КТ(3,-1) связей (0.07-0.10 eÅ⁻³) и положительными значениями для $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ и h_e . В терминах теории АМ 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 P₅ лиганда пентафосфаферроцена с макроциклами **L1** и {Cu₃} 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) Å) не оказывают

¹⁵ D. Cremer, E. Kraka. A Description of the Chemical Bond in Terms of Local Properties of Electron Density and Energy. *Croat. Chem. Acta*, **1984**, 57, 1259-1281

значимого влияния на строение образующих супрамолекулярный аддукт молекул ртутного макроцикла и пентафосфаферроцена. Более прочные взаимодействия Cu-P (2.3073(11)-2.3239(11) Å), имеющие существенный вклад ковалентной составляющей, приводят к перестройке обеих прореагировавших молекул в комплексе **95**. В результате изгиба макроцикла {Cu₃} становится возможным не только донирование π-электронной плотности с P₅ лиганда за счет НОМО[Cp*Fe(η⁵-P₅)]→LUMO{Cu₃} взаимодействий, но и обратный перенос электронной плотности с занятых d орбиталей атомов Cu(1) и Cu(2) на вакантные LUMO[Cp*Fe(η⁵-P₅)], дополнительно стабилизирующий комплекс. Атомы меди выполняют в данном случае функцию как кислоты, так и основания Льюиса.

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.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях

1. 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.
2. 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 перфторизопропилиденртути с двумя бромид-анионами, имеющий форму волчка. *Докл. АН*, **1993**, 328(№ 3), 339-341.
3. 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.

4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. М. Ю. Антипин, З. А. Старикова, А. И. Яновский, Ф. М. Долгушин, К. А. Лысенко, В. Н. Хрусталева, И. И. Воронцов, А. А. Корлюков, Г. Б. Андреев, И. С. Неретин. Структурные исследования новых координационных соединений в ИНЭОС РАН. *Коорд. хим.*, **2001**, 27, №4, 243-282.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.

12. 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.
13. 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.
14. 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)pentافلvene. *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, *359*, 2728-2735.
15. I. A. Tikhonova, K. I. Tugashov, F. M. Dolgushin, A. A. Yakovenko, P. V. Petrovskii, G. G. Furin, A. P. Zaraisky, V. B. Shur. Coordination chemistry of anticrowns: Complexation of cyclic trimeric perfluoro-*o*-phenylenemercury with nitro compounds. *J. Organomet. Chem.*, **2007**, *692*, 953-962.
16. 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.
17. 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 с цианоборогидрид-анионом $[H_3BCN]^-$ и триэтиламинобораном Et_3NBH_3 . *Изв. АН, Сер. хим.*, **2008**, №12, 2489-2496.
18. 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.
19. 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.
20. A. F. Smol'yakov, F. M. Dolgushin, A. G. Ginzburg, V. V. Bashilov, M. Yu. Antipin. Peculiarities of the M- π interaction in phosphacymantrene derivatives upon the $Mn(CO)_3$

fragment orientation: Experimental and theoretical electron density study. *J. Mol. Struct.*, **2012**, *1014*, 81-91.

21. 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.
22. 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.
23. 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.
24. 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.
25. K. I. Tugashov, D. A. Gribanyov, F. M. Dolgushin, A. F. Smol'yakov, A. S. Peregudov, M. Kh. Minacheva, B. N. Strunin, I. A. Tikhonova, V. B. 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.
26. 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*-C₆F₄Hg)₃ с соединениями, содержащими активную метиленовую группу. *Изв. АН, сер. хим.*, **2013**, 710-715.
27. 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.Билиаченко, Л.М. Эпштейн, Е.С. Шубина. Комплексообразование тримерных 3,5-бис(трифторметил)пиразолатов меди(I) и серебра(I) с амин-бораном. *Изв. АН, сер. хим.*, **2013**, №8, 1829-1835.
28. 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.

29. 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.
30. 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.
31. 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.
32. 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.
33. 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 HgCl₂ and Its Transformations to the Free Anticrown and the Complexes with *o*-Xylene, Acetonitrile and Acetone. *Organometallics*, **2017**, *36*, 2437-2445.