

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 535.37

С. Н. Мысовский

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ДЫРОЧНЫХ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ ФЛЮОРИТА, АКТИВИРОВАННЫХ АЛЮМИНИЕМ

К настоящему моменту накоплен обширный экспериментальный материал по исследованию точечных дефектов и процессов с их участием в скнтилляционных кристаллах на основе CaF_2 , содержащего редкоземельные элементы (РЗЭ). Теоретически исследована электронная и пространственная структура ряда дырочных и электронных центров. Неэмпирический метод Хартри—Фока и метод рассеянных волн применялись для расчета электронной структуры и энергий оптических переходов электронов примесных редкоземельных ионов (РЗИ) [1, 2]. Наибольший интерес представляет взаимодействие электронных и дырочных центров с примесными РЗИ и микромеханизмы миграции энергии электронного возбуждения в скнтилляторах и термолюминесцентных детекторах на основе CaF_2 :РЗИ. Моделирование таких процессов требует рассмотрения больших фрагментов кристалла, что делает невозможным расчет их электронной структуры неэмпирическими методами, а наличие в них РЗИ исключает полуэмпирические методы расчета.

В этой связи в данной работе теоретически исследована электронная структура примесного иона алюминия и его взаимодействие с междоузельным молекулярным ионом F_2^- в кристаллах флюорита.

Для описания кристалла с дефектом воспользуемся моделью молекулярного кластера (МК) [4]. В рамках этой модели кристалл с точечным дефектом рассматривается как фрагмент кристаллической решетки, содержащей дефект и несколько десятков ионов ближайшего окружения, помещенный в кристаллическое поле неточечных ионов остатка бесконечного кристалла. Электронная структура МК рассчитывается методом Хартри—Фока—Рутаана в приближении частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием. Параметры расчетной схемы [5] специально оптимизированы для воспроизведения зонной структуры совершенных кристаллов и характеристик дефектов в них. Базисная система включает в себя ns -атомные орбитали (АО) слэтеровского типа на катионах и ns -, np -АО на анионах. Для алюминия в базис включены $3s$ - и $3p$ -АО. Энергии оптического поглощения рассчитываются как разности полных энергий самосогласованных основного и возбужденного состояний или с использованием техники конфигурационного взаимодействия. Магнитно-резонансные параметры рассчитываются по теории возмущений.

В качестве проверки адекватности расчетной схемы рассчитаем электронную и пространственную структуры, наиболее хорошо изученные теоретически и экспериментально, дырочных центров V_k и $V_{\text{ка}}(\text{Na})$ [1, 7]. Обычно расчеты простран-

ственной структуры V_k проводили методом парных потенциалов. Затем для молекулярного иона F_2^- с эффективным равновесным межъядерным расстоянием методом Хартри—Фока рассчитывали спектр оптического поглощения. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментом. Однако при этом не учитывается перераспределение электронной плотности между ионами ближайшего окружения. Для расчетов V_k и $V_{ка}(Na)$ был выбран молекулярный фрагмент $[Ca_{18}^{++}F_{36}^{-}]^+$. Результаты расчетов приведены

в табл. 1, где R_0 — межъядерное расстояние в V_k -центре; Q — эффективные заряды, найденные из анализа заселенностей по Левдину. Деформация ближайшего окружения для V_k в целом близка к классическим расчетам. Перераспределение электронной плотности незначительно. Энергии оптического поглощения, рассчитанные в приближении Лонге—Хиггинса—Попла с помощью КВ, находятся в хорошем согласии с экспериментом.

Как известно, в одноэлектронном спектре V_k -центра заполненные состояния, обусловленные в основном АО молекулярного иона F_2^- , лежат по энергиям ниже верхней валентной зоны. Для $V_{ка}$ картина несколько иная. Наблюдается сдвиг одноэлектронных состояний, принадлежащих F_2^- , вверх по энергиям и смешивание МО F_2^- с $2p$ -АО валентной зоны. Все эти состояния учитывались при расчете оптического поглощения, энергии которого приведены в табл. 1. Замена матричного иона кальция на натрий привела к увеличению R_0 и эффективных зарядов на ионах фтора.

Рассмотрим примесный нон алюминия. Естественно предположить, что заряд, как и для РЗИ, компенсируется избыточным междуузельным ионом фтора. Для расчета используем МК $[F_{36}^-Ca_{17}^{2+}Al^{3+}F_i^-]$. Деформация решетки, соответствующая минимуму полной энергии системы, невелика. F_i^- и Al^{3+} сдвинуты друг к другу на $0,03a$ (a — межионное расстояние). Все ионы октаэдра, в котором расположен примесный ион алюминия, смещены к нему примерно на $0,02a$. Находящийся в соседнем октаэдре междуузельный ион фтора оказывает обратное действие на окружение. Рассчитанная равновесная геометрия близка количественно и качественно к рассчитанной в работах [2, 8] для РЗИ, компенсированного междуузельным ионом фтора. Эффективные заряды составляют $-0,96e$ и $+2,77e$ на ионах фтора и алюминия соответственно. Состояния F_i^- отщепляются от вершины валентной зоны. Расчет оптического поглощения методом КВ показал, что имеется серия оптических переходов электронов из трех заполненных локальных состояний F_i^- в свободные состояния, МО которых обусловлены в основном $3s$ - и $3p$ -АО алюминия. Энергии переходов лежат в интервале $6,5$ — $6,8$ эВ. Однако рассчитанная сила осциллятора мала. Вопрос об экспериментальном наблюдении остается открытым.

В работе [9] были экспериментально исследованы оптические свойства стабильного при комнатной температуре дырочного центра в кристаллах CaF_2 —Tm. Эти центры имеют полосу поглощения с максимумом около $3,85$ эВ. Предполагается, что центр содержит междуузельный молекулярный ион F_2^- . Возможны три

Т а б л и ц а 1

Характеристики V_k - и $V_{ка}$ -центров

Параметр	V_k	$V_{ка}(Na)$
R_0 , а.е.	3,5	3,6
Q , е	0,498	0,487
ΔE_1 , эВ	1,72(1,67)	—
ΔE_2 , эВ	3,9(1,87)	4,01
$g_{ }$	2,002(2,001)	2,011
g_{\perp}	2,023(2,020)	2,024

Т а б л и ц а 2 модели: одиночный $(F_2^-)_{ii}$ и ком-

Характеристики моделей дырочного центра

Параметр	F_2^-	$Al^{3+}-F_2^-$	$Al^{3+}-F_2^-—Al^{3+}$
R_0 , а.е.	5,5	4,9	4,8
Q , е	-0,515	-0,54	-0,56
ΔE , эВ	3,7	3,92	4,2

плексы с одним или двумя РЗИ. Учитывая тот факт, что деформация ближайшего окружения при замене РЗИ на ион алюминия изменится слабо, и предполагая близость зарядовых состояний, мы воспользовались алюминием как модельным ионом. Расчеты

проведены для МК: $[Ca_{18}^{++}F_{36}^-F_2^-]$, содержащего междуузельный F_2^- , $[Ca_{18}^{++}F_{36}^-Al^{3+}F_2^-]$ и $[Ca_{16}^{++}F_{36}^-Al_2^{3+}F_2^-]^+$. Для каждого из них найдена равновесная геометрия и рассчитан спектр одноэлектронных состояний фрагмента. Из него выбираем состояния для расчета спектра возбуждений системы. Кроме того, для всех дырочных центров, рассмотренных в работе, удалось рассчитать энергии оптических переходов как разности полных энергий самосогласованных основного и возбужденного состояний. Для этого использованы результаты расчета рассмотренных выше МК, из которых выбирается малый фрагмент с сохранением его рассчитанной геометрии и рассчитываются необходимые пересадки электронов. При расчете методом КВ мы выбираем переходы по силе осциллятора и коэффициентам разложения волновой функции по детерминантам. Однако для систем с открытой оболочкой наиболее надежным является описанный выше подход.

В табл. 2 приведены результаты расчета для трех моделей дефекта. Наиболее предпочтительной, по нашему мнению, исходя из энергии оптического поглощения и электронейтральности, является вторая — $(F_2^-)_{ii}$ с одним ионом алюминия. Из этого можно сделать важный вывод о том, что распределение электронной плотности и деформация ближайшего окружения для примесного РЗИ и алюминия близки, что открывает путь к исследованию на основе модельной системы $CaF_2:Al$ микромеханизмов миграции энергии электронного возбуждения в сцинтилляторах и термолюминесцентных детекторах на основе CaF_2 , активированных РЗЭ.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (96-03-32638).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Visser R., Andriessen J., Dorenbos P., van Eijk C.W.E. // J. Phys.: Cond. Matter. – 1993. – 5. – P. 5887 – 5893.
2. Соколов А.Б., Вараксин А.Н., Кузнецов А.Ю. // ФТТ. – 1996. – 38. – С. 2729 – 2737.
3. Стоунхэм А.М. Теория дефектов твердых телах – М.: Мир, 1978. – 2.
4. Эварестов Р.А., Котомин Е.А., Ермошкин А.И. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. – Рига: Зинатне, 1983. – 287 с.
5. Shluger A.L., Kotomin E.A. // Sol. State. Comm. – 1982. – 42. – P. 749 – 758.
6. Stephanovich E.V., Shidlovskaja E.K., Shluger A.L., Zakharov M.A. // Phys. Stat. Sol. (b). – 1990. – 160. – P. 529 – 540.
7. Beaumont J.H., Hayes W., Kirk D.L., Summers J.P. // Proc. Roy. Soc. Lond. A. – 1970. – 315. – P. 69 – 93.

8. Давыдов М.П., Малкин Б.З., Столов А.Л. Спектроскопия кристаллов. – Л.: Наука, 1978. – С. 27 – 41.
9. Фигура П.В., Непомнящих А.И. Раджабов Е.А. // Оптика и спектроскопия. – 1988.– 65. – С. 940 – 943.

Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН
664033 Иркутск
ул. Фаворского, 1а
E-mail: sermys@igs.irkutsk.su

Статья поступила
26 декабря 1997 г.

УДК 546.719:546.24:548.736

**Ю.В. Мионов, А.В. Вировец, С.Б. Артемкина,
В.Е. Федоров**

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТЕЛЛУРОЦИАНИДНОГО КЛАСТЕРНОГО КОМПЛЕКСА $K_4[Re_4Te_4(CN)_{12}] \cdot 5H_2O$

Халькогенидные высоковалентные кластеры переходных металлов широко изучаются в последние десятилетия. Среди них большой интерес представляют недавно полученные тетраэдрические комплексы с кубанокластерным ядром $\{Re_4(\mu_3-X)_4\}$, где X = S, Se, Te [1— 8]. Серо- и селеноцианидные комплексы известны достаточно давно [6], однако первый теллуруцианидный кластер $Cs_4[Re_4Te_4(CN)_{12}] \cdot 4H_2O$ (I) был получен недавно [8]. Цель настоящей работы — исследование кристаллической структуры калиевой соли с тем же анионом $K_4[Re_4Te_4(CN)_{12}] \cdot 5H_2O$ (II).

Экспериментальная часть. Соединение II было получено взаимодействием $Re_4Te_4Cl_8(TeCl_2)_4$ [2] с избытком KCN в воде при комнатной температуре. Монокристаллы II получали следующим образом. $K_4[Re_4Te_4(CN)_{12}] \cdot 5H_2O$ растворяли в воде, после чего к раствору добавляли 2M раствор $HClO_4$. Выпавшие через три дня черные кристаллы отфильтровывали.

Т а б л и ц а 1

Координаты ($\times 10^4$) и эквивалентные тепловые
параметры атомов в структуре II

Атом	x	y	z	$U_{экв}^*$
1	2	3	4	5
Re(1)	3867(1)	5009(1)	2059(1)	19(1)
Re(2)	3471(1)	6644(1)	3744(1)	17(1)
Re(3)	5620(1)	7630(1)	3311(1)	18(1)
Re(4)	3096(1)	6744(1)	1483(1)	18(1)
Te(1)	4210(2)	8736(2)	3527(2)	21(1)
Te(2)	5392(2)	6150(2)	4384(2)	20(1)
Te(3)	1599(2)	4846(2)	1662(2)	22(1)
Te(4)	4841(2)	6301(2)	1023(2)	23(1)
K(1)	8676(7)	5311(7)	3584(6)	41(2)
K(2)	2423(8)	10184(7)	1612(7)	65(3)
K(3)	-100(7)	8164(7)	2715(6)	46(2)
K(4)	4049(9)	8481(7)	-1683(7)	63(3)

О к о н ч а н и е т а б л . 1

1	2	3	4	5
C(11)	2880(3)	3550(2)	330(2)	20(6)
N(11)	2380(3)	2740(3)	-580(3)	57(9)
C(12)	3110(3)	3470(2)	2410(2)	20(6)
N(12)	2720(3)	2610(2)	2540(2)	52(8)
C(13)	5120(3)	4370(3)	2030(3)	45(9)
N(13)	5950(2)	3990(2)	2030(2)	33(6)
C(21)	4360(3)	7790(3)	5520(2)	28(7)
N(21)	4860(2)	8450(2)	6540(2)	41(7)
C(22)	2790(3)	5400(2)	4410(2)	24(7)
N(22)	2270(3)	4710(2)	4710(2)	47(8)
C(23)	2000(3)	7040(2)	3910(2)	22(7)
N(23)	1250(2)	7240(2)	4120(2)	33(6)
C(31)	6830(3)	9000(3)	5060(3)	36(8)
N(31)	7550(2)	9790(2)	6060(2)	45(7)
C(32)	6500(2)	9120(2)	2920(2)	29(7)
N(32)	7050(3)	9910(2)	2700(2)	52(8)
C(33)	7210(3)	7460(3)	3520(3)	32(8)
N(33)	8210(3)	7380(2)	3680(2)	48(8)
C(41)	1940(3)	5640(3)	-350(3)	28(7)
N(41)	1330(3)	5080(3)	-1360(2)	52(8)
C(42)	1640(3)	7240(3)	1250(2)	26(7)
N(42)	840(3)	7450(2)	1000(2)	45(7)
C(43)	3540(2)	8060(2)	820(2)	16(6)
N(43)	3860(2)	8800(2)	468(19)	29(6)
O(1)	8620(3)	3090(2)	3610(2)	92(9)
O(2)	-400(3)	10290(2)	3880(3)	111(12)
O(3)	3300(3)	10920(2)	10(2)	90(10)
O(4)	10230(3)	2070(3)	3000(4)	154(16)
O(5)	9890(3)	-340(5)	860(5)	290(3)

* Эквивалентный тепловой параметр определен как одна треть следа нормализованного тензора U_{ij} .

Т а б л и ц а 2

Основные длины связей (Å) в структуре II

Связь	Длина	Связь	Длина	Связь	Длина	Связь	Длина
Re(1)—Re(2)	2,862(2)	Re(2)—C(22)	2,07(3)	Re(1)—C(13)	2,00(4)	Re(3)—C(33)	2,02(3)
Re(1)—Re(3)	2,875(2)	Re(2)—C(23)	2,12(3)	Re(2)—Re(3)	2,866(2)	Re(4)—Te(1)	2,626(2)
Re(1)—Re(4)	2,866(2)	Re(3)—Re(4)	2,868(2)	Re(2)—Re(4)	2,879(1)	Re(4)—Te(3)	2,627(2)
Re(1)—Te(2)	2,628(2)	Re(3)—Te(1)	2,630(2)	Re(2)—Te(1)	2,625(2)	Re(4)—Te(4)	2,630(2)
Re(1)—Te(3)	2,640(2)	Re(3)—Te(2)	2,628(2)	Re(2)—Te(2)	2,626(2)	Re(4)—C(41)	2,08(3)
Re(1)—Te(4)	2,633(2)	Re(3)—Te(4)	2,628(2)	Re(2)—Te(3)	2,630(2)	Re(4)—C(42)	2,08(3)
Re(1)—C(11)	2,09(3)	Re(3)—C(31)	2,07(3)	Re(2)—C(21)	2,02(3)	Re(4)—C(43)	2,08(2)
Re(1)—C(12)	2,10(3)	Re(3)—C(32)	2,13(3)				

Строение II определено методом рентгеноструктурного анализа с монокристалла черного цвета в форме квадратной пластинки размером $0,16 \times 0,16 \times 0,004$ мм. Сингония триклинная, пр.гр. $P1$, $a = 12,515(1)$, $b = 12,662(2)$, $c = 13,036(1)$ Å, $\alpha = 106,263(9)$, $\beta = 108,627(9)$, $\gamma = 109,68(1)^\circ$, $V_{\text{яч}} = 1660,2(3)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 3,629$ г/см³ для состава $C_{12}H_{10}K_4N_{12}O_5Re_4Te_4$. Дифракционные данные получены на автодифрактометре Enraf-Nonius CAD4 с использованием излучения MoK_α и графитового монохроматора при комнатной температуре до $2\theta_{\text{макс}} = 50^\circ$. Всего измерено 4662 отражения, в том числе 4448 независимых ($R_{\text{int}} = 0,0424$). Поглощение ($\mu = 185,26$ см⁻¹) учтено по кривым азимутального сканирования. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении по комплексу программ SHELX-97 [9]. Атомы водорода сольватных молекул воды локализовать не удалось. Окончательные значения факторов расходимости: $R(F) = 0,0432$, $wR(F^2) = 0,0846$ для $2659 F_{hkl} \geq 4\sigma(F)$, $R(F) = 0,0808$, $wR(F^2) = 0,0921$ для всех независимых отражений, использованных в расчетах.

Обсуждение результатов. Структура комплекса II ионная, кластерный анион показан на рис. 1, упаковка ионов в кристаллической решетке — на рис. 2. Кластерный анион имеет обычное строение: атомы рения образуют тетраэдр, атомы теллура координированы к его граням по μ_3 -типу, каждый атом металла имеет по три терминальных CN-лиганда.

В табл. 3 приведены основные длины связей в цианокластерах на основе фрагмента Re_4X_4 ($X = S, Se, Te$). Из приведенных данных можно видеть, что длина связи $Re-Re$ увеличивается в ряду $S-Se-Te$ вместе с удлинением связей $Re-X$. Однако при этом как для пары кластеров с $X=S$, так и для двух кластеров с $X=Te$ наблюдается слабая зависимость длины связи $Re-Re$ от катионного окружения, что можно отнести к действию кристаллического поля.

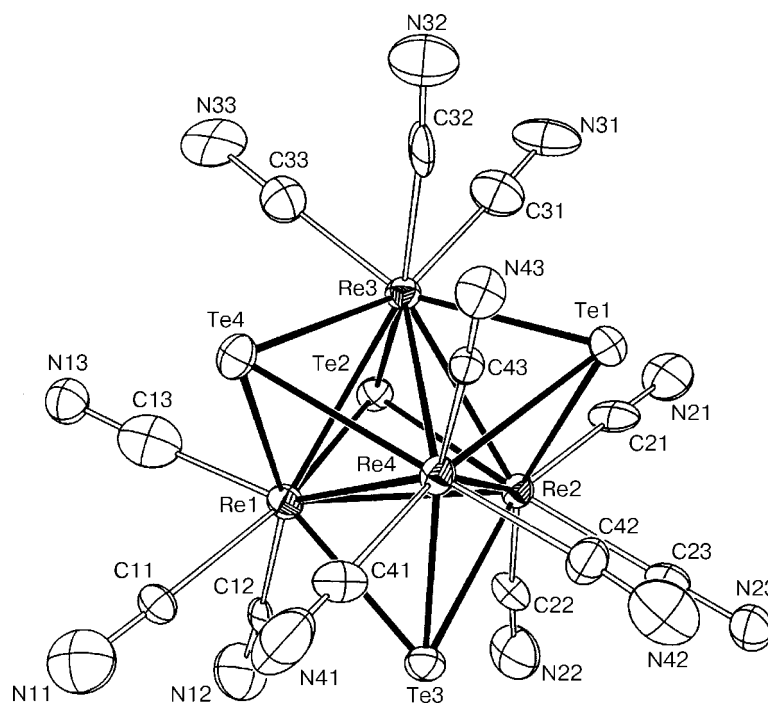


Рис. 1. Строение кластерного аниона II (тепловые эллипсоиды 50%-й вероятности)

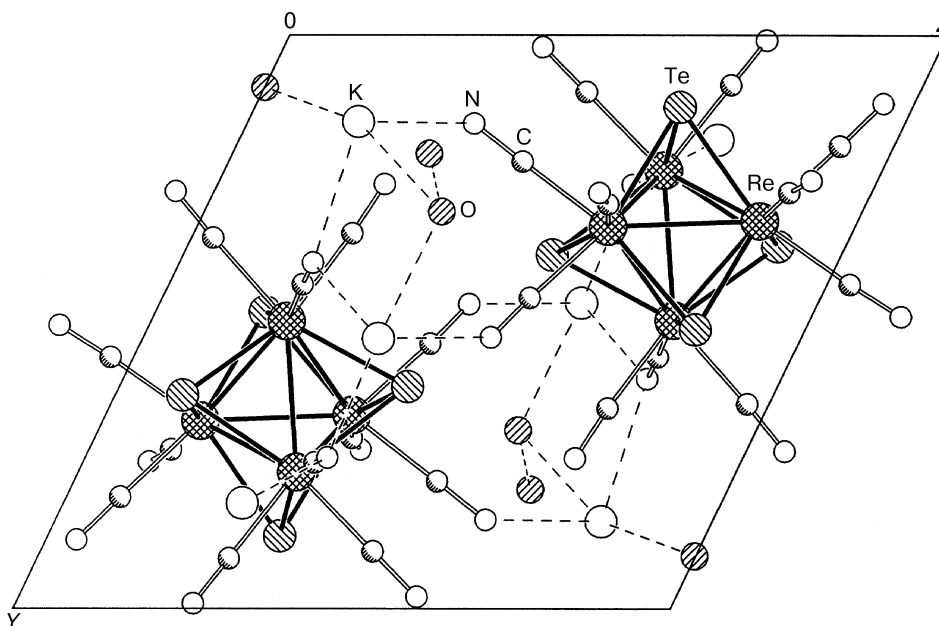


Рис. 2. Упаковка ионов в кристалле соединения II. Штриховыми линиями показаны кратчайшие контакты $K^+ \dots H_2O$ и водородные связи между молекулами воды

Т а б л и ц а 3

Длины связей (Å) в кластерных остовах анионов $[Re_4X_4(CN)_{12}]^{4-}$

Соединение	Ссылка	Re—Re, Å	Re—X, Å
$Cs_2K_2[Re_4S_4(CN)_{12}] \cdot 2H_2O$	[7]	2,736(3)÷2,753(3) ср. 2,746	2,329(7)÷2,361(7) ср. 2,346
$(Ph_4P)_4[Re_4S_4(CN)_{12}] \cdot 3H_2O$	[6]	2,750(1)÷2,766(1) ср. 2,755	2,328(1)÷2,348(1) ср. 2,340
$(Ph_4P)_4[Re_4Se_4(CN)_{12}] \cdot 3H_2O$	[6]	2,801(5)÷2,817(5) ср. 2,805	2,453(1)÷2,469(1) ср. 2,460
$Cs_4[Re_4Te_4(CN)_{12}] \cdot 4H_2O$ (I)	[8]	2,876(1)÷2,882(1) ср. 2,878	2,640(1)÷2,650(1) ср. 2,646
$K_4[Re_4Te_4(CN)_{12}] \cdot 5H_2O$	Данная работа	2,862(2)÷2,879(2) ср. 2,869	2,625(2)÷2,640(2) ср. 2,629

Атомы кислорода сольватных молекул воды образуют контакты с катионами K^+ длиной 2,80—3,84 Å, а также водородные связи друг с другом ($O \dots O$ 2,69—2,94 Å) и с терминальными атомами азота CN-групп ($O \dots N$ 2,89—3,02 Å).

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS (грант 93-2705ext.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fedorov V.E., Mironov Yu.V., Fedin V.P. et al. // Acta Crystallogr. Sect. C. – 1996. – **C52**. – P. 1061 – 1067.
2. Mironov Yu.V., Albrecht-Schmitt T.E., Ibers J.A. // Inorg. Chem. – 1996. – **36**. – P. 944 – 946.
3. Schulz Lang E., Abram U., Strahle J. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1996. – **622**. – P. 251 – 253.

4. Müller A., Krickemeyer E., Bogge H. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1986. – **25**. – P. 272 – 273.
5. Müller A., Krickemeyer E., Bogge H. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1987. – **554**. – P. 61 – 78.
6. Laing M., Kiernan P.M., Griffith W.P. // *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* – 1977. – P. 221 – 222.
7. Fedin V.P., Elsegood M.R.J., Clegg W. et al. // *Polyhedron*. – 1996. – **15**, N 3. – P. 485 – 488.
8. Mironov Yu.V., Albrecht-Schmitt T.E., Ibers J.A. // *Z. Krist. New Cryst. Struct.* – 1997. – **212**. – P. 308.
9. Sheldrick G.M. SHELX-97. – University of Goettingen, 1997.

Институт неорганической химии
СО РАН
630090 Новосибирск
пр. Акад. Лаврентьева, 3
Новосибирский государственный
университет

Статья поступила
24 октября 1997 г.

УДК 8546.93+548.8737+546.817

**В. Г. Исакова, И. А. Байдина, Н. Б. Морозова,
И. К. Игуменов, В. Б. Рыбаков**

**СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ Cl-ЗАМЕЩЕННОГО
АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ИРИДИЯ(III)**

В предыдущей [1] статье нами были описаны ацетилацетонат иридия(III) и его γ -галогензамещенные аналоги общей формулы $\text{Ir}(\text{acacX})_3$, где $\text{acacX} = \text{CH}_3\text{—CO—CX—CO—CH}_3$, $\text{X} = \text{Br, I}$, проведен их рентгеноструктурный анализ, получены кристаллографические характеристики и определены кристаллические структуры. В данной работе мы продолжили исследование ряда γ -галогензамещенных ацетилацетонатов иридия(III). Нами впервые синтезирован Cl-замещенный ацетилацетонат иридия(III) ($\text{Ir}(\text{acacCl})_3$) и проведено его полное рентгеноструктурное исследование.

Синтез Cl-замещенного ацетилацетоната иридия(III). Соединение получено по методике, аналогичной описанной ранее [1], следующим образом: растертый в порошок $\text{Ir}(\text{acac})_3$ (250 мг) смачивали 5 мл соляной кислоты (1:1), затем при слабом нагревании ($\sim 60^\circ\text{C}$) и перемешивании добавляли 5 мл 30%-й перекиси водорода. Через 15—25 мин осадок отделяли фильтрованием либо, предварительно растворив в бензоле, разделяли органическую и неорганическую фазы.

Выделенные в реакции продукты хроматографировали на колонке с Al_2O_3 высотой 300 мм, диаметром 20 мм смесью гексан—бензол в соотношении 3:1. Первым вымывается комплекс $\text{Ir}(\text{acacCl})_3$ ($T_{\text{пл}} = 278\text{—}280^\circ\text{C}$).

Данные элементного анализа:

$\text{Ir}(\text{acacCl})_3$ найдено (%): Cl (17,8), H (3,6), C (31,1),
(выход: $\sim 46\%$) вычислено (%): Cl (18,0), H (3,0), C (30,4).

Кристаллографическое исследование. Кристаллы для рентгеноструктурного исследования в виде светло-желтых вытянутых пластинок были выращены сублимацией в вакуумной градиентной печи при $P = 5 \cdot 10^{-2}$ Торр и T (горячая зона) = 160 °С.

Уточнение параметров элементарной ячейки и получение набора экспериментальных интенсивностей проведено на автоматическом дифрактометре CAD-4 (MoK $_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор, $\omega/2\theta$ -сканирование). Основные кристаллографические характеристики IrCl $_3$ O $_6$ C $_{15}$ H $_{21}$: $a = 7,999$, $b = 15,156$, $c = 16,616$ Å, $\gamma = 107,52^\circ$, $\beta = 90,57^\circ$, $\gamma = 95,81^\circ$, $V = 1909,3$ Å 3 , пр.гр. $P1$, $Z = 4$. Структура решена стандартным методом тяжелого атома и уточнена в анизотропно-изотропном приближении до значения $R = 0,08$. В расчетах использованы 4302 независимых ненулевых отражения с $I \geq 2\sigma_I$. Координаты базисных атомов приведены в табл. 1, основные межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 2. Все расчеты выполнены по программе комплекса SHELX [2].

Т а б л и ц а 1

Координаты базисных атомов Ir(acacCl) $_3$

Атом	x	y	z	Атом	x	y	z
Ir(1)	0,3398(1)	0,1170(1)	0,2306(1)	C(8)	0,011(4)	0,040(2)	0,142(2)
Ir(2)	0,0203(1)	-0,3813(1)	0,3027(1)	C(11)	0,336(4)	0,132(2)	0,408(2)
Cl(1)	0,5676(14)	0,3439(8)	0,0832(8)	C(12)	0,512(4)	0,131(2)	0,409(2)
Cl(2)	-0,0899(15)	-0,1392(7)	0,0727(8)	C(13)	0,623(3)	0,128(2)	0,351(2)
Cl(3)	0,6073(15)	0,1384(9)	0,5075(7)	C(16)	0,012(4)	-0,576(2)	0,204(2)
Cl(4)	0,1024(14)	-0,6457(7)	0,0484(7)	C(17)	0,071(3)	-0,550(2)	0,137(2)
Cl(5)	0,2549(13)	-0,3833(8)	0,5810(6)	C(18)	0,129(3)	-0,464(2)	0,132(2)
Cl(6)	-0,3133(14)	-0,1282(7)	0,2818(8)	C(21)	-0,002(4)	-0,374(2)	0,479(2)
O(1)	0,416(2)	0,101(1)	0,114(1)	C(22)	0,174(5)	-0,382(2)	0,483(2)
O(2)	0,361(2)	0,259(1)	0,263(1)	C(23)	0,286(5)	-0,382(2)	0,423(2)
O(3)	0,102(2)	0,114(1)	0,187(1)	C(26)	-0,034(5)	-0,191(2)	0,326(2)
O(4)	0,328(2)	-0,021(1)	0,207(1)	C(27)	-0,198(3)	-0,220(2)	0,283(2)
O(5)	0,582(3)	0,123(2)	0,271(2)	C(28)	-0,273(4)	-0,309(2)	0,251(2)
O(6)	0,252(2)	0,125(1)	0,345(1)	C(4)	0,533(5)	0,133(3)	-0,004(3)
O(7)	-0,028(2)	-0,520(1)	0,275(2)	C(5)	0,447(4)	0,409(2)	0,261(2)
O(8)	0,123(3)	-0,388(2)	0,192(1)	C(9)	0,217(4)	-0,183(2)	0,158(2)
O(9)	-0,083(3)	-0,372(2)	0,411(2)	C(10)	-0,152(5)	0,058(3)	0,108(2)
O(10)	0,249(2)	-0,387(1)	0,348(2)	C(14)	0,242(5)	0,136(3)	0,485(2)
O(11)	0,071(2)	-0,243(1)	0,339(1)	C(15)	0,817(5)	0,132(3)	0,356(2)
O(12)	-0,209(2)	-0,380(2)	0,254(1)	C(19)	0,215(5)	-0,451(3)	0,056(3)
C(1)	0,470(4)	0,169(3)	0,091(2)	C(20)	-0,047(5)	-0,682(2)	0,201(3)
C(2)	0,479(4)	0,262(2)	0,135(2)	C(24)	0,476(5)	-0,386(3)	0,439(2)
C(3)	0,437(4)	0,300(2)	0,213(2)	C(25)	-0,114(4)	-0,365(2)	0,562(2)
C(6)	0,201(5)	-0,077(2)	0,164(2)	C(29)	0,031(4)	-0,086(2)	0,358(2)
C(7)	0,056(4)	-0,049(2)	0,134(2)	C(30)	-0,456(5)	-0,324(2)	0,214(2)

Т а б л и ц а 2

Межатомные расстояния d (Å) и валентные углы ω (град) в Ir-комплексах

Связь	d	Угол	ω
Ir(1)-октаэдр			
Ir(1)—O(1)	1,98(2)	O(1)Ir(1)O(2)	94,2(8)
Ir(1)—O(2)	2,04(2)	O(3)Ir(1)O(4)	94,5(8)
Ir(1)—O(3)	2,02(2)	O(5)Ir(1)O(6)	92,6(9)
Ir(1)—O(4)	1,20(2)		
Ir(1)—O(5)	2,03(2)		
Ir(1)—O(6)	2,01(2)		
Ir(2)-октаэдр			
Ir(2)—O(7)	2,01(2)	O(7)Ir(2)O(8)	94,0(1,0)
Ir(2)—O(8)	1,99(3)	O(9)Ir(2)O(10)	92,9(1,0)
Ir(2)—O(9)	1,96(3)	O(11)Ir(2)O(12)	93,9(0,8)
Ir(2)—O(10)	1,99(2)		
Ir(2)—O(11)	1,99(2)		
Ir(2)—O(12)	2,01(2)		

Средние геометрические характеристики (Å, град)
лигандов в Ir-комплексах

Параметр	Ir(1)-комплекс	Ir(2)-комплекс
O—C	1,28	1,28
C—C γ	1,37	1,39
C—C _{Me}	1,56	1,57
C γ —Cl	1,78	1,76
O...O	2,94	2,90
Ir—O—C	123	124
O—C—C γ	125	125
C—C γ —C	130	128
C γ —C—C _{Me}	124	121
O—C—C _{Me}	111	114
C—C γ —Cl	115	116

Структура исследуемого соединения молекулярная, структурными единицами являются два кристаллографически независимых нейтральных комплекса Ir(acacCl)₃, строение которых с нумерацией атомов показано на рис. 1.

Атом Ir в обоих комплексах имеет слегка искаженное октаэдрическое окружение шестью атомами кислорода трех γ -Cl-замещенных ацетилацетонатных лигандов. Среднее значение расстояний Ir—O 2,00 Å, хелатного угла O—Ir—O — 93,7°, максимальные отклонения отдельных значений от средних не превышают 2σ , т.е. 0,04 Å (для связей) и 2,0° (для углов). Средние значения длин связей и валентных углов в лигандах имеют обычные значения: O—C (среднее) = 1,27 Å, C—C γ (среднее) = 1,37 Å, C—C_{Me} (среднее) = 1,56 Å, которые хорошо согласуются с литературными данными для бета-дикетонатных комплексов [3]. Длины связей C γ —Cl лежат в интервале 1,75—1,81 Å, их среднее значение равно 1,77 Å.

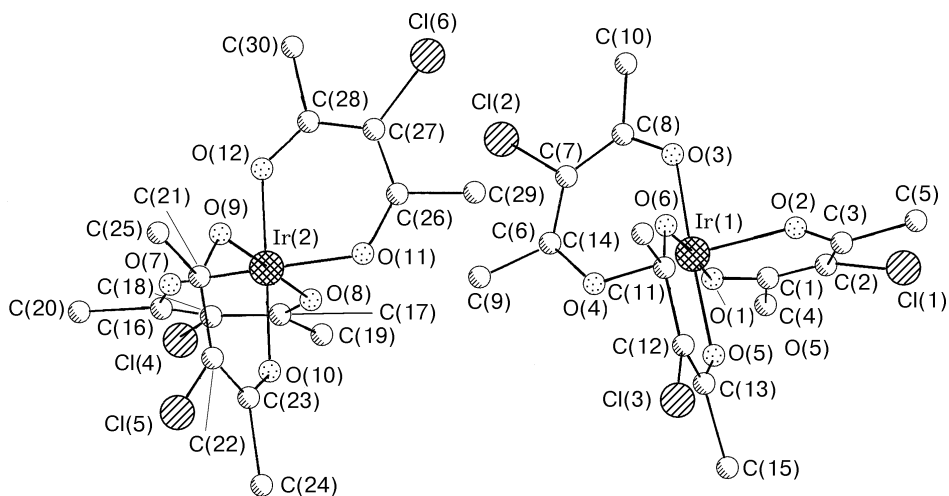


Рис. 1. Строение молекул комплекса $\text{Ir}(\text{acacCl})_3$ с нумерацией атомов

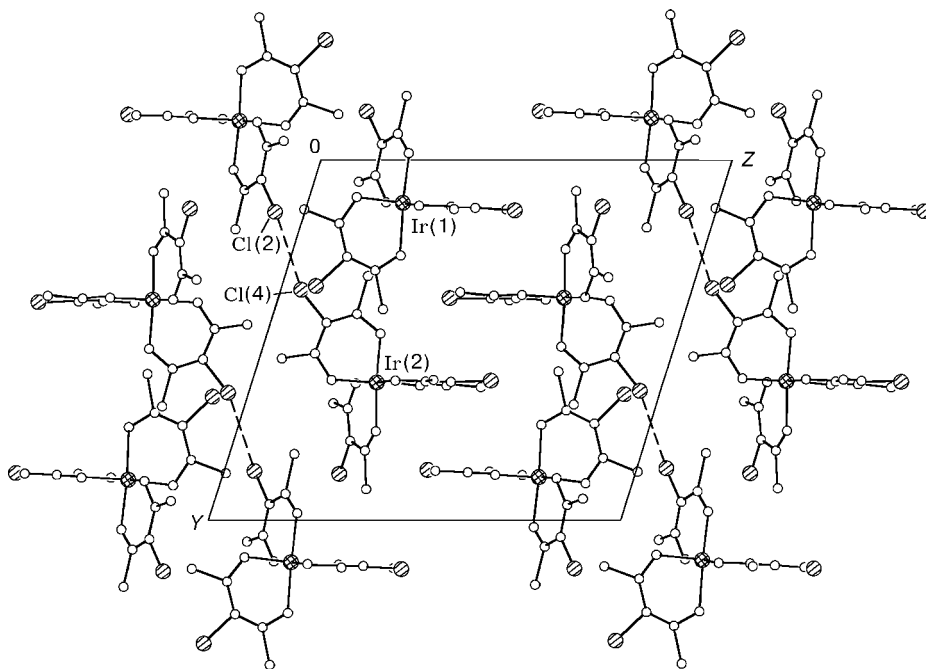


Рис. 2. Проекция структуры комплекса $\text{Ir}(\text{acacCl})_3$ вдоль направления $[100]$

Хелатные металлоциклы комплексов неплоские, углы перегибов по линиям $\text{O}\dots\text{O}$ меняются от $1,5$ до $9,8^\circ$. Внутрихелатные расстояния $\text{O}\dots\text{O}$ имеют среднее значение $2,92 \text{ \AA}$, а межхелатные — $2,80 \text{ \AA}$. Углы между нормальными к среднеквадратичным плоскостям металлоциклов отклоняются от 90° максимально на $3,5^\circ$. Общий вид структуры вдоль направления $[100]$ показан на рис. 2. Комплексы связаны между собой ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Каждый иридиевый комплекс в структуре окружен десятью ближайшими соседними комплексами, при этом расстояния $\text{Ir}\dots\text{Ir}$ лежат в интервале $7,98\text{--}10,08 \text{ \AA}$. Следует отметить в

структуре кратчайший межмолекулярный контакт Cl(2)...Cl(4), равный 3,26 Å, за счет которого комплексы Ir(1) и Ir(2) связаны в димеры.

Таким образом, нами был синтезирован γ -Cl-замещенный ацетилацетонат иридия(III) и определена его кристаллическая структура.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 95-03-08703) и Американского фонда гражданских исследований (CRDF, грант № RE1-355).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исакова В.Г., Байдина И.А., Морозова Н.В. и др. // Журн. структур. химии. – 1999. – 40, № 2. – С. 331 – 339.
2. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 1993. – A49 (Suppl.). – P. C53.
3. Школьников Л.М., Порай-Кошиц М.А. // Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия. – М.: ВИНТИ, 1982. – 16. – С. 117 – 231.

Институт неорганической
химии СО РАН
630090 Новосибирск
пр. Акад. Лаврентьева, 3
E-mail: igumen@che.nsk.su

Статья поступила
3 июля 1997 г.

УДК 546.98+548.736

С. П. Храненко, С. А. Громилов, И. А. Байдина,
А. В. Вировец, А. В. Беляев

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{Li}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Настоящая работа является продолжением систематического рентгенографического и кристаллохимического исследования тетранитропалладоатов(II) щелочных металлов, начатого М.А. Порай-Кошицем в работе [1], в которой представлена первая кристаллическая структура из этого ряда — $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$. В [2] была установлена изоструктурность двух β -модификаций $\text{Rb}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ и $\text{Cs}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ — для первой определены координаты тяжелых атомов. Полного описания структур этих фаз в доступной нам литературе мы не обнаружили. Нами в [3—5] описан синтез и изучены кристаллические структуры $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$, $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4] \cdot \text{NaNO}_2$, β - $\text{Rb}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ и α - $\text{Cs}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$.

Экспериментальная часть. При синтезе комплекса использовали $\text{LiNO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ марки "ч" и реактивный хлористый палладий. Хлористый палладий растворяли при нагревании на водяной бане в 6М соляной кислоте. Избыток соляной кислоты удаляли многократным кипячением раствора с добавлением небольшими порциями горячей воды до получения слабокислого раствора с pH ~5÷4. В нагретый раствор хлористого палладия (0,5 г в 20 мл H_2O) постепенно приливали 5%-й избыток LiNO_2 (0,85 г в 10 мл H_2O). При этом происходило осветление окраски раствора до светло-желтой. Реакционную смесь упаривали до уменьшения объема в 3—4 раза. После этого раствор охлаждали и оставляли на сутки при комнатной температуре на медленное испарение. Выпавшие из раствора крупные светло-желтые кристал-

лы отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре и перекристаллизовывали повторно из воды. При этом выпали практически бесцветные кристаллы пластинчатого габитуса. Водой или органическими растворителями их не промывали ввиду хорошей растворимости. По этой же причине не измеряли плотность. Кристаллы сильно гигроскопичны, постепенно расплываются на воздухе при повышении влажности.

Рентгенографическое исследование полученных поликристаллов проведено на дифрактометре ДРОН-УМ1 ($R = 192$ мм, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией) в области углов 2θ от 5 до 50° при комнатной температуре. Истирание проводили всухую до размеров кристаллитов ~ 10 мкм. Образец для исследования был приготовлен тонким слоем на гладкой стороне стандартной кварцевой кюветы, смазанной маслом. Дифрактограмма полностью проиндицирована по результатам исследования отобранного монокристалла, что указывает на однофазность полученного продукта.

Рентгеноструктурное исследование монокристалла (был защищен клеем) проведено на автоматическом дифрактометре CAD-4 "Enraf Nonius" ($\text{MoK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование с переменной скоростью в области углов θ от $2,5$ до 30° , 1217 экспериментальных отражений). Кристаллографические данные: $a = 11,2877(8)$, $b = 8,4286(6)$, $c = 10,767(1)$ Å, $V = 1024,4(1)$ Å³, пр.гр. $Pnna$, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 2,324$ г/см³. Структура решена методом тяжелого атома и уточнена в анизотропном приближении для всех атомов (97-й уточняемый структурный параметр) до $R = 0,037$, а для $I > 2\sigma(I)$ до $R = 0,021$. В результате расшифровки установлен состав комплекса $\text{Li}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Координаты базисных атомов, изотропные (эквивалентные) тепловые факторы, основные межатомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 1, 2. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXL-97 [6].

Описание кристаллической структуры. Общий вид кристаллической структуры вдоль направления $[010]$ показан на рис. 1. Структурные единицы кристалла — катионы Li^+ , молекулы кристаллизационной воды и комплексные анионы $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$. Последние располагаются на поворотной оси 2. Атом Pd имеет плоскоквадратную координацию с четырьмя атомами азота нитрогрупп. Отклонения

Т а б л и ц а 1

Координаты базисных атомов ($\times 10^4$) и эквивалентные тепловые параметры ($\times 10^3$)

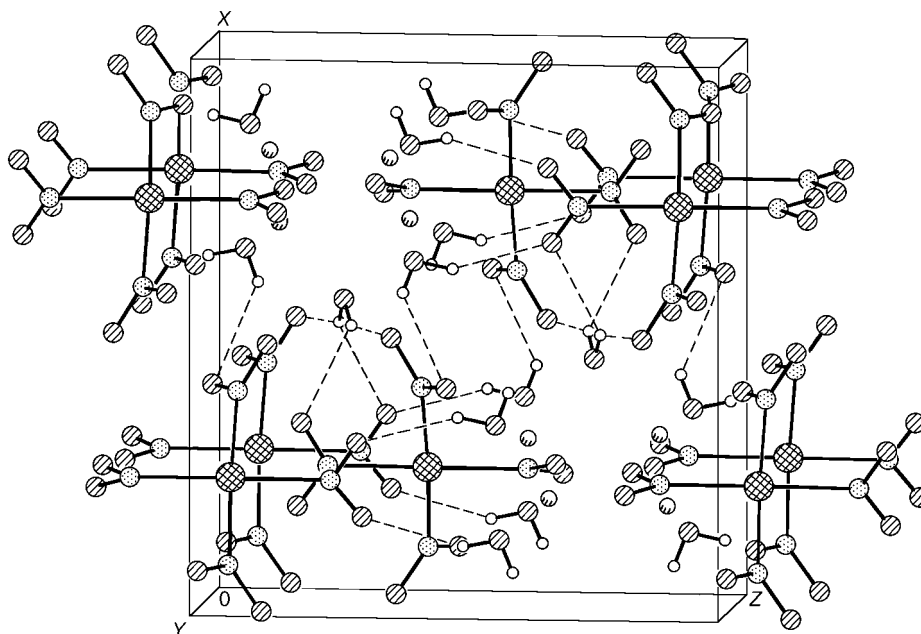
Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}$
Li	1179(6)	3459(7)	-1318(6)	35(2)
Pd	2500	0	774(1)	20(1)
N(1)	997(2)	1320(3)	825(3)	28(1)
N(2)	2500	0	-1113(3)	21(1)
N(3)	2500	0	2665(3)	28(1)
O(11)	946(2)	2619(3)	299(2)	40(1)
O(12)	142(2)	842(4)	1417(2)	52(1)
O(21)	2362(2)	1245(2)	-1708(2)	28(1)
O(31)	3210(3)	797(3)	3206(2)	52(1)
O(1w)	3577(3)	754(3)	5811(3)	37(1)
O(2w)	361(4)	2500	-2500	57(1)

Т а б л и ц а 2

Длины связей d (Å) и валентные углы ω (град)

Связь	d	Угол	ω
Pd—N(1)	2,029(3)	N(1)—Pd(1)—N(2)	91,56(8)
Pd—N(2)	2,032(3)	N(1)—Pd(1)—N(3)	88,44(8)
Pd—N(3)	2,037(3)		
N(1)—O(11)	1,234(3)	O(12)—N(1)—O(11)	119,6(3)
N(1)—O(12)	1,225(3)		
N(2)—O(21)	1,240(3)	O(21a)—N(2)—O(21)	117,8(3)
N(3)—O(31)	1,197(3)	O(31)—N(3)—O(31a)	121,8(4)
O(1w)—H(11)	0,76(4)		
O(1w)—H(12)	0,77(6)	H(11)—O(1w)—H(12)	98(5)
O(2w)—H(21)	0,72(5)	H(21)—O(2w)—H(21a)	93(5)
Li-полиэдр			
Li—O(21)	2,023(6)		
Li—O(1wa)	2,049(7)		
Li—O(11)	2,101(7)		
Li—O(2w)	2,199(8)		
Li—O(1wb)	2,203(7)		
Li—O(21b)	2,239(7)		

валентных углов NPdN от прямого не превышают 2° . Среднее значение расстояния Pd—N 2,032 Å согласуется с аналогичными, определенными для $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ — 2,045, $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ — 2,025, $\beta\text{-Rb}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ — 2,028 и $\alpha\text{-Cs}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ —

Рис. 1. Общий вид кристаллической структуры $\text{Li}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в направлении Y

2,052 Å. Особо следует отметить, что во всех упомянутых структурах дополнительная координация центрального атома описывалась как бипирамидальная. Осуществлялась она двумя атомами кислорода нитрогрупп соседних комплексов на расстоянии ~3,1 Å, при этом комплексы обычно укладывались в стопки вдоль кратчайшего из параметров. В представленной структуре такой картины не наблюдается — комплексные анионы разделены литиевыми полиэдрами (рис. 2) и расстояние Pd...Pd равно 5,62 Å.

Средние геометрические характеристики нитрогрупп: расстояние N—O 1,224 Å, валентный угол ONO 120°. Нитрогруппы развернуты к плоскости координационного квадрата под углами 55,5; 48,3 и 73,2° для N(1), N(2) и N(3) соответственно. Таким образом, конфигурация комплекса, согласно терминологии [1], промежуточная между трансдвунормальной и тетранормальной.

Катионы Li⁺ окружены шестью атомами кислорода, принадлежащими нитрогруппам и молекулам кристаллизационной воды (рис. 3). Расстояния Li...O укладываются в интервал 2,023 — 2,239 Å, что хорошо согласуется с оценочными (2,00—2,40 Å) для подобного окружения лития [7]. Li-октаэдры связаны между собой по ребру O(1w)O(1wa) с расстоянием Li...Li 3,07 Å и по треугольной грани O(21)O(2w)O(21a) с расстоянием Li...Li 3,02 Å. При этом вокруг винтовой оси,

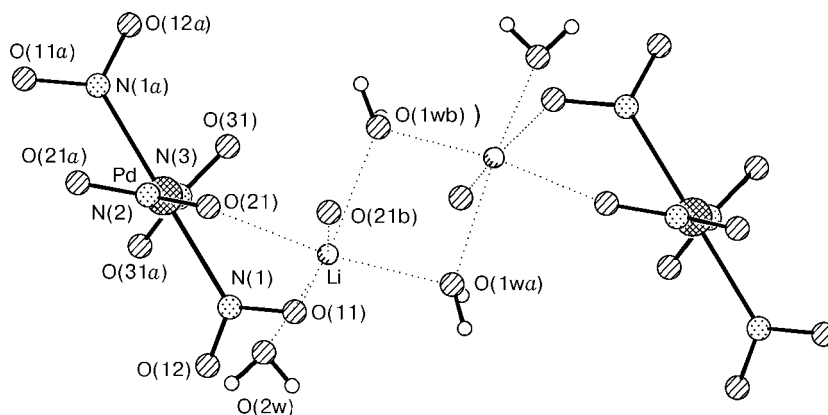


Рис. 2. Способ укладки комплексных анионов вдоль оси *Y*

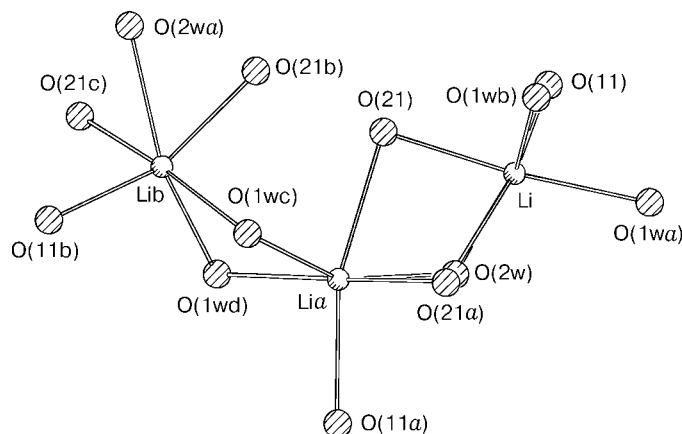


Рис. 3. Фрагмент зигзагообразной цепочки, образованной Li-полиэдрами и идущей в направлении *Y*

идущей параллельно Y , образуются бесконечные зигзагообразные ленты катионных полиэдров с углом между атомами лития, равным 117° .

В структуре две кристаллографически независимые молекулы кристаллизационной воды, находящиеся в общем и частном положениях. Участвуя в окружении катионов, молекулы воды образуют также слабые водородные связи с атомами кислорода нитрогрупп ($O(1w) \cdots O(31)$ 2,83, $O(1w) \cdots O(11)$ 3,05, $O(2w) \cdots O(31)$ 2,92, $O(2w) \cdots O(21)$ 3,10 Å), связывая комплексные анионы и катионы в единый трехмерный каркас.

Таким образом, в настоящей работе описан синтез и проведено комплексное рентгенографическое исследование поли- и монокристаллов $Li_2[Pd(NO_2)_4] \cdot 2H_2O$. Установлен нетрадиционный для известных тетранитритных комплексов палладия(II) тип построения структуры — комплексные анионы не образуют стопок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Порай-Кошиц М.А.* Рентгенографическое исследование структуры тетранитропалладата калия. — М.: Изд-во АН СССР, 1948. — 107 с.
2. *Порай-Кошиц М.А.* //Тр. Ин-та кристаллографии. — 1951. — № 6. — С. 147.
3. *Громилов С.А., Алексеев В.И., Байдина И.А. и др.* // Журн. неорган. химии. — 1994. — **39**, № 12. — С. 2017 – 2021.
4. *Громилов С.А., Байдина И.А., Храненко С.П. и др.* // Там же. — 1999. — **44**. (в печати).
5. *Громилов С.А., Байдина И.А., Храненко С.П. и др.* // Там же. (в печати).
6. *Sheldrick G.M.* // SHELX-97. Release 97-1. — University of Göttingen, 1997.
7. *International Tables for X-Ray Crystallography.* — Birmingham: Kynoch Press, 1962. — P. 258.

*Институт неорганической
химии СО РАН,
630090 Новосибирск
пр. Акад. Лаврентьева, 3
E-mail: grom@che.nsk.su*

*Статья поступила
14 ноября 1997 г.*

УДК 541.49+548.737

Г. В. Романенко, Н. П. Соколова, С. В. Ларионов

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ТРИГИДАТА ТРИС(ТРИФТОРАЦЕТАТО)ДИСПРОЗИЯ(III)

Перфторированные карбоксилаты редкоземельных элементов (РЗЭ) перспективны как молекулярные предшественники фторидов и оксифторидов РЗЭ [1—4], вещества с интересными люминесцентными свойствами [3, 5, 6] и в качестве соединений-акцепторов для синтеза разнолигандных полиспиновых соединений со стабильными нитроксильными радикалами [7]. Для выявления корреляций структура—свойство необходимо накопление данных о структурах фторированных карбоксилатов РЗЭ. В настоящее время известно строение гидратов трифторацетатов La(III), Pr(III), Eu(III) и Gd(III) [8], показана изоструктурность соединений ланта-

нидов $\text{Ln}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Yb}$. Нами определена кристаллическая структура $\text{Dy}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — еще одного соединения, отсутствовавшего в этом ряду. Интерес к этому соединению вызван способностью перфторкарбоксилатов $\text{Dy}(\text{III})$ к присоединению нитроксильных радикалов [7].

Соединение получено по методике [4]. К свежесоажденному гидроксидом аммония из водного раствора DyCl_3 гидроксиду $\text{Dy}(\text{III})$ по каплям прибавляли трифторуксусную кислоту до полного растворения осадка и достижения pH 1. Полученный раствор частично упаривали на водяной бане, затем помещали в эксикатор над CaCl_2 . Выпавшие кристаллы отделяли от маточного раствора и перекристаллизовывали из воды. Очищенные таким способом кристаллы вновь растворяли в воде, раствор оставляли медленно испаряться на воздухе. Образовавшиеся кристаллы отделяли от маточного раствора и высушивали с поверхности фильтровальной бумагой, затем отбирали кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа.

Т а б л и ц а 1

Координаты атомов ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные параметры $U_{\text{эkv}} (\text{\AA}^2 \times 10^3)$, определенные как одна третья часть ортогонализированного U_{ij} тензора

Атом	x	y	z	$U_{\text{эkv}}$
Dy	2933(1)	5705(1)	9725(1)	20(1)
O(1)	5081(3)	5622(1)	12064(2)	38(1)
O(2)	7325(2)	5102(1)	12202(2)	31(1)
C(1)	6488(3)	5431(2)	12693(3)	26(1)
C(11)	7288(4)	5647(2)	14360(4)	52(1)
F(11)	7351(7)	6318(2)	14514(4)	179(2)
F(12)	8749(4)	5485(3)	15000(3)	136(2)
F(13)	6563(4)	5440(3)	15123(3)	151(2)
O(3)	2602(2)	4586(1)	10812(2)	31(1)
O(4)	4837(2)	4125(1)	10836(3)	45(1)
C(2)	3637(3)	4103(2)	11052(3)	28(1)
C(21)	3287(4)	3402(2)	11636(5)	62(1)
F(21)	3500(4)	2873(2)	10935(4)	154(1)
F(22)	1963(3)	3367(1)	11769(4)	127(1)
F(23)	4422(5)	3299(2)	13050(4)	149(2)
O(5)	1663(2)	6136(1)	11237(2)	33(1)
O(6)	2382(3)	7227(1)	12091(3)	61(1)
C(3)	1700(4)	6666(2)	11994(4)	39(1)
C(31)	618(6)	6636(2)	12843(5)	91(1)
F(31)	-479(4)	6232(2)	12394(4)	237(1)
F(32)	406(4)	7139(2)	13423(4)	199(1)
F(33)	1440(6)	6285(5)	14060(5)	341(4)
O(1W)	1615(3)	6398(5)	7526(3)	56(1)
O(2W)	170(2)	5346(1)	8518(2)	32(1)
O(3W)	3795(3)	6916(1)	10276(3)	41(1)
H(11)	740(5)	6240(3)	6770(5)	91(16)
H(12)	1820(5)	6750(3)	7520(5)	90(17)
H(21)	-190(6)	5320(3)	8790(5)	100(18)
H(22)	-270(8)	5610(3)	7900(8)	160(3)
H(31)	3600(4)	7030(2)	10940(4)	68(14)
H(32)	3700(5)	7190(3)	9540(5)	89(16)

Т а б л и ц а 2

Длины связей d (Å) и валентные углы ω (град)

Связь	d	Связь	d	Связь	d
Dy—O(1)	2,331(2)	Dy—O(3)	2,429(2)	Dy—O(5)	2,359(2)
Dy—O(2')	2,350(2)	Dy—O(4')	2,337(3)		
Dy—O(1W)	2,374(3)	Dy—O(3W)	2,399(2)	Dy—O(2W)	2,409(2)
O(1)—C(1)	1,233(4)	O(3)—C(2)	1,264(4)	O(5)—C(3)	1,232(4)
O(2)—C(1)	1,222(4)	O(4)—C(2)	1,999(4)	O(6)—C(3)	1,210(4)
C(1)—C(11)	1,539(4)	C(2)—C(21)	1,521(5)	C(3)—C(31)	1,527(7)
C(11)—F(13)	1,242(6)	C(21)—F(21)	1,265(6)	C(31)—F(32)	1,159(6)
C(11)—F(12)	1,261(5)	C(21)—F(22)	1,270(5)	C(31)—F(31)	1,191(6)
C(11)—F(11)	1,269(6)	C(21)—F(23)	1,360(5)	C(31)—F(33)	1,296(7)
O(1W)—H(11)	0,89(4)	O(2W)—H(21)	0,51(6)	O(3W)—H(31)	0,76(5)
O(1W)—H(12)	0,69(5)	O(2W)—H(22)	0,76(6)	O(3W)—H(32)	0,86(5)
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
C(1)—O(1)—Dy	143,1(2)	C(2)—O(3)—Dy	119,1(2)		
C(1)—O(2)—Dy'1	139,8(2)	C(2)—O(4)—Dy'	173,3(2)	C(3)—O(5)—Dy	138,7(2)
O(2)—C(1)—O(1)	130,3(3)	O(4)—C(2)—O(3)	127,8(3)	O(6)—C(3)—O(5)	129,8(4)
O(2)—C(1)—C(11)	116,2(3)	O(4)—C(2)—C(21)	116,3(3)	O(6)—C(3)—C(31)	114,7(3)
O(1)—C(1)—C(11)	113,5(3)	O(3)—C(2)—C(21)	115,9(3)	O(5)—C(3)—C(31)	115,3(3)
F(13)—C(11)—F(12)	110,2(4)	F(21)—C(21)—F(22)	112,1(4)	F(32)—C(31)—F(31)	114,7(3)
F(13)—C(11)—F(11)	104,5(5)	F(21)—C(21)—F(23)	102,2(3)	F(32)—C(31)—F(33)	96,9(5)
F(12)—C(11)—F(11)	101,1(4)	F(22)—C(21)—F(23)	104,9(4)	F(31)—C(31)—F(33)	95,8(5)
F(13)—C(11)—C(1)	114,1(3)	F(21)—C(21)—C(2)	112,2(4)	F(32)—C(31)—C(3)	120,4(4)
F(12)—C(11)—C(1)	114,3(4)	F(22)—C(21)—C(2)	115,9(3)	F(31)—C(31)—C(3)	117,4(4)
F(11)—C(11)—C(1)	111,5(3)	F(23)—C(21)—C(2)	108,2(3)	F(33)—C(31)—C(3)	104,6(4)
Dy—O(1W)—H(11)	121(3)	Dy—O(2W)—H(21)	124(5)	Dy—O(3W)—H(31)	106(3)
Dy—O(1W)—H(12)	120(3)	Dy—O(2W)—H(22)	109(5)	Dy—O(3W)—H(32)	119(3)
H(11)—O(1W)—H(12)	118(4)	H(21)—O(2W)—H(22)	104(8)	H(31)—O(3W)—H(32)	124(5)

Бесцветные кристаллы $\text{Dy}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ моноклинные с параметрами элементарной ячейки: $a = 9,144(2)$, $b = 18,812(4)$, $c = 9,736(2)$ Å, $\beta = 113,99(2)^\circ$, $V = 1530,1(6)$ Å³, $Z = 4$, пр.гр. $P2_1/c$, $d_{\text{выч}} = 2,412$ г/см³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5,027$ мм⁻¹. Набор экспериментальных отражений получен на автоматическом дифрактометре CAD-4 по стандартной методике в области $2,44 < \theta < 24,97^\circ$. Структура решена по программе прямых методов и затем уточнена полноматричным МНК по 2462 независимым I_{hkl} из 2609 измеренных ($R_{\text{инт}} = 0,0370$). На последнем этапе уточнения в разностном синтезе электронной плотности локализованы положения всех атомов водорода, которые затем были включены в уточнение в изотропном приближении. Окончательные значения R -факторов для 2462 $I_{hkl} > 2\sigma$ (251 параметр) равны: $R_1 = 0,0375$, $wR_2 = 0,0929$ $GOOF = 0,965$. Все расчеты по решению и уточнению структуры проводились по комплексу программ SHELX-97. В табл. 1 приведены координаты атомов, в табл. 2 — основные длины связей и валентные углы в молекуле соединения. В табл. 3 даны геометрические характеристики невалентных контактов в структуре.

Структура образована centrosymmetric димерными молекулами состава $[\text{Dy}(\text{CF}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_2$ с четырьмя карбоксилатными мостиками. Трифторацетатные лиганды выполняют две различные функции: монодентатную и бидентатно-мостиковую (рис. 1), соединяя два соседних атома Dy ($\text{Dy} \dots \text{Dy}$ 4,469 Å). Все молекулы воды координированы, окружение атомов Dy составляют, таким образом, три атома O молекул воды ($\text{Dy} \text{---} \text{O}$ 2,374(3)—2,409(2) Å) и пять атомов кислорода карбоксилатных групп ($\text{Dy} \text{---} \text{O}$ 2,331(2)—2,429(2) Å). Длины связей C—O изменяются в зависимости от функции лиганда: в монодентатном расстоянии до координированного атома O немного больше, чем до некоординированного; в одном бидентатно-мостиковом лиганде эти расстояния в пределах стандартных отклонений равны между собой, а в другом существенно различны — 1,264(4) и 1,199(4) Å. Это различие сохраняется и в длинах связей Dy—O — для этого лиганда они равны 2,429(2) и 2,337(3) Å соответственно. Углы ОСО в карбоксилатных лигандах лежат в интервале $127,8(3)$ — $130,3(3)^\circ$, длины связей C—F — 1,159(6)—1,360(5) Å.

Молекулы $[\text{Dy}(\text{CF}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_2$ в элементарной ячейке располагаются слоями (рис. 2), параллельными плоскости (001), внутри слоев молекулы связаны водородными связями между молекулами H_2O и атомами O либо F карбоксилат-

Т а б л и ц а 3

Характеристики водородных и ван-дер-ваальсовых контактов в структуре (Å, град)

D—H...A	$d(\text{D—H})$	$d(\text{H...A})$	$d(\text{D...A})$	$\angle(\text{DHA})$
Межмолекулярные в слое				
O(1W)—H(12)...O(6')	0,69(5)	2,08(5)	2,758(4)	169(6)
O(2W)—H(21)...O(3')	0,51(6)	2,39(6)	2,866(3)	157(6)
Внутримолекулярные в слое				
O(3W)—H(21)...O(3')	0,76(5)	1,91(5)	2,643(4)	160(4)
Между слоями				
F(12)...F(12')			2,927(4)	
F(13)...F(13')			3,227(5)	

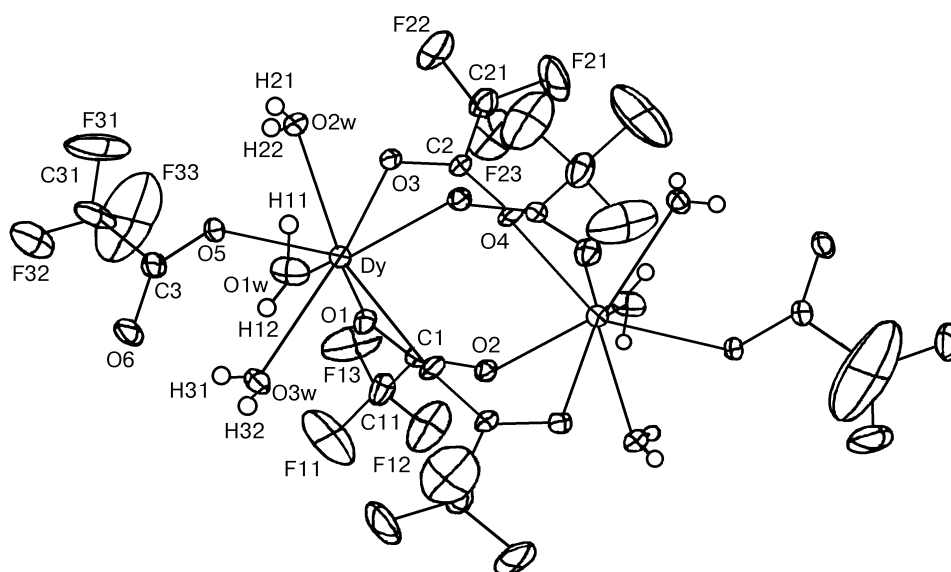


Рис. 1. Схема нумерации атомов в независимой части димерной молекулы $[\text{Dy}(\text{CF}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_2$

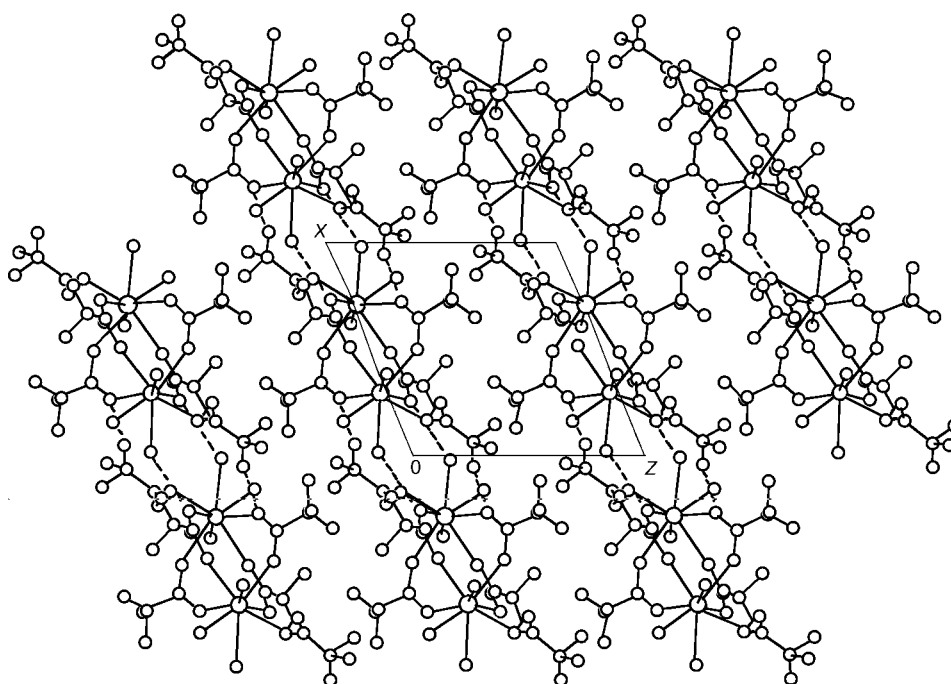


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры $\text{Dy}(\text{CF}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ на плоскость (010)

ных лигандов. Следует отметить короткую внутримолекулярную водородную связь $\text{O}(3\text{W})\text{—H}(31)\dots\text{O}(6)$ (см. табл. 3), приводящую к образованию 6-членного металлоцикла и свидетельствующую о структурной неэквивалентности координированных молекул воды. Между слоями в структуре наблюдаются слабые контакты $\text{F}\dots\text{F}$ (см. табл. 3).

Сравнение строения исследованного соединения и других гидратов трифтороацетатов лантанидов (Ln = Pr, Sm, Eu, Gd, Er, Yb) показало их изоструктурность.

Работа выполнена благодаря финансовой поддержке INTAS (грант № 94-3508) и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 96-03-33106а, 96-07-89187), сделавшим возможным использовать в работе данные Кембриджской базы кристаллоструктурных данных и гранту Российского фонда фундаментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rillings K.W., Roberts J.E.* // *Thermochim. Acta.* – 1974. – **10**, N 3. – P. 285 – 298.
2. *Ерин А.В., Прозоровская З.Н., Ярославцев А.Б.* // *Журн. неорганической химии.* – 1993. – **38**, № 4. – С. 618 – 620.
3. *Ларионов С.В., Кириченко В.Н., Расторгуев А.А. и др.* // *Координационная химия.* – 1997. – **23**, № 6. – С. 465 – 471.
4. *Соколова Н.П., Шелудякова Л.А., Лисойван В.И. и др.* // *Журн. общей химии.* – 1997. – **67**, № 9. – С. 1415 – 1418.
5. *Панин Е.С., Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Буквецкий Б.В.* // *Координационная химия.* – 1985. – **11**, № 11. – С. 1539 – 1542.
6. *Oczko O., Glinski J., Legendziewicz J.* // *J. Appl. Spectroscopy.* – 1995. – **62**, N 5. – P. 105 – 107.
7. *Larionov S.V., Kirichenko V.N., Sokolova N.P. et al.* // *Progress in Coordination and Organometallic Chemistry / Eds. G. Ondrejovic, A. Sirota.* – Bratislava: Slovak Technical University Press, 1997. – **3**. – P. 37 – 42.
8. *Cambridge Crystallographic Database.* Version 5.14 October, 1997. (TFALAA, FACARP, COZLEI10, SERYOD).

Институт неорганической
химии СО РАН
630090 Новосибирск
пр. Акад. Лаврентьева, 3
E-mail: romanenko@che.nsk.su

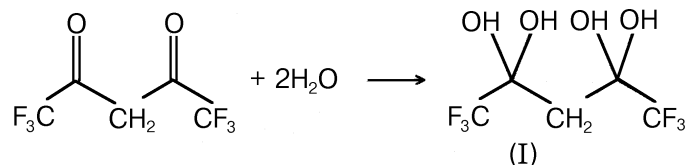
Статья поступила
24 декабря 1997 г.

УДК 548.737

А. Н. Чехлов

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА 1,1,1,5,5,5-ГЕКСАФТОРПЕНТАН-2,2,4,4-ТЕТРАОЛА

В настоящем сообщении излагаются результаты рентгеноструктурного анализа (РСА) кристаллов 1,1,1,5,5,5-гексафторпентан-2,2,4,4-тетраола (I). Соединение I образуется при взаимодействии гексафторацетилацетона с водой [1]:



Данная работа предпринята для определения молекулярной геометрии соединения I и изучения его водородных связей, которые представляют определенный кристаллохимический интерес.

Кристаллическое соединение I получили следующим простым способом. Смешали 2 мл гексафторацетилацетона [1] и 0,5 мл воды и оставили испаряться при комнатной температуре. Спустя сутки из раствора выпали бесцветные прозрачные кристаллы соединения I. Следует отметить, что эти кристаллы I имеют склонность к двойникованию и в открытом виде довольно быстро сублимируют.

Параметры элементарной ячейки кристаллов I и трехмерный набор интенсивностей рефлексов для РСА получены на автодифрактометре фирмы "Enraf-Nonius" CAD-4 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Кристаллы I — моноклинные: $\text{C}_5\text{H}_6\text{F}_6\text{O}_4$, $M = 244,10$; $a = 18,690(4)$, $b = 5,196(1)$, $c = 18,508(3)$ Å, $\beta = 105,85(2)^\circ$, $V = 1729,0(6)$ Å³, $Z = 8$, $d_{\text{выч}} = 1,875$ г/см³, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 21,55$ см⁻¹, пр.гр. $C2/c$.

Интенсивности 2055 рефлексов ($h + k = 2n$) измерены в квадранте обратного пространства ($2\theta \leq 150^\circ$) методом $\omega/2\theta$ -сканирования с монокристалла I размером $0,25 \times 0,53 \times 0,60$ мм. Для предохранения от сублимации экспонируемый монокристалл был покрыт пленкой шеллака. При измерении интенсивностей использовали специальный режим, при котором финальное сканирование выполнялось для всех, в том числе и для очень слабых рефлексов. После отбрасывания систематически погашенных рефлексов и усреднения 57 пар эквивалентных рефлексов $0kl$ и $0k\bar{l}$ ($R_{\text{int}} = 0,037$) рабочий массив измеренных F^2 и $\sigma(F^2)$ составили 1782 независимых рефлекса. Поглощение не учитывали.

Структура I расшифрована прямым методом по программе SHELXS-86 [2] и уточнена полноматричным МНК (относительно F^2) по программе SHELXL-93 [3] в приближении анизотропных тепловых колебаний для неводородных атомов. В уточнении МНК использовали почти все рефлексы из рабочего массива (в том числе и очень слабые с $I < 2\sigma(I)$), за исключением нескольких рефлексов с плохо согласующимися измеренными и вычисленными величинами F^2 .

Все атомы Н молекулы I объективно локализованы в разностном синтезе Фурье, и их координаты и изотропные тепловые параметры $U_{\text{изо}}$ тоже уточняли МНК как для свободных атомов без наложения на них каких-либо условий и ограничений. Для структуры I уточняли МНК также коэффициент изотропной экстинкции: $g = 0,0026(7)$ [3]. В последнем цикле полноматричного уточнения МНК для всех 161 варьируемого структурного параметра: $|\Delta|/\sigma < 0,001$. Заключительные параметры атомов структуры I приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

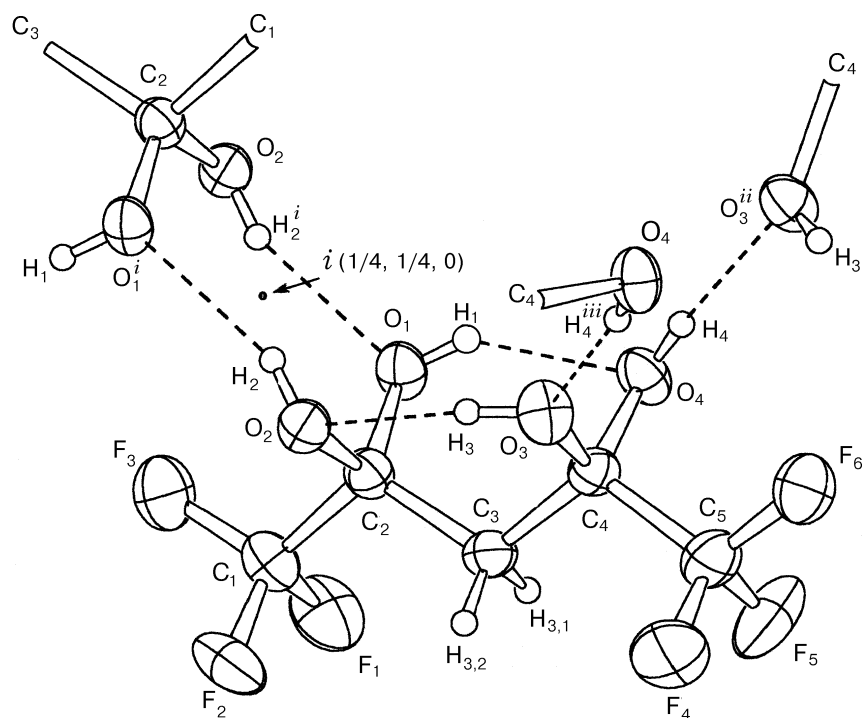
Координаты атомов ($\times 10^4$, $\times 10^3$ для Н) и их изотропные тепловые параметры ($\text{Å}^2 \times 10^3$) в кристаллической структуре I

Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}/U_{\text{изо}}$
1	2	3	4	5
F ₁	491(1)	2361(5)	-689(1)	78,0(7)
F ₂	758(1)	6273(4)	-402(1)	75,9(7)
F ₃	1438(1)	4054(5)	-940(1)	82,4(8)
F ₄	833(2)	4584(5)	2311(2)	96,3(9)
F ₅	489(1)	730(6)	2002(2)	97,5(9)
F ₆	1456(1)	1426(5)	2913(1)	77,4(7)

О к о н ч а н и е т а б л . 1

1	2	3	4	5
O ₁	1830(1)	736(3)	207(1)	44,6(5)
O ₂	2118(1)	4970(3)	578(1)	42,2(5)
O ₃	2164(1)	3749(4)	2002(1)	50,6(6)
O ₄	1774(1)	-368(3)	1613(1)	47,2(5)
C ₁	1055(2)	3962(6)	-437(2)	53,9(7)
C ₂	1549(1)	3136(5)	334(1)	39,5(6)
C ₃	1101(1)	3081(5)	909(1)	42,2(6)
C ₄	1553(1)	2183(5)	1683(1)	37,6(6)
C ₅	1076(2)	2232(7)	2238(2)	58,3(8)
H ₁	196(2)	-8(5)	59(2)	32(7)
H ₂	247(2)	448(7)	43(2)	71(12)
H ₃	226(2)	459(8)	166(2)	87(15)
H ₄	210(2)	-68(6)	200(2)	56(10)
H _{3,1}	70(2)	192(9)	71(2)	68(11)
H _{3,2}	93(3)	478(10)	99(3)	82(13)

П р и м е ч а н и е. Для неводородных атомов приведены эквивалентные изотропные тепловые параметры $U_{\text{эkv}}$, вычисленные как одна треть следа ортогонализированного тензора U_{ij} .



Строение молекулы I в кристалле.

Неводородные атомы изображены вероятностными (35%-ми) эллипсоидами тепловых колебаний. Вверху показаны фрагменты трех соседних (в кристалле) молекул I. Штриховыми линиями указаны водородные связи

Конечные R -факторы таковы: $R = 0,054$ и $wR2 = 0,146$ — по 1473 наблюдаемым рефлексам с $I \geq 2\sigma(I)$; $R = 0,064$ и $wR2 = 0,183$ — по всем 1782 независимым измеренным рефлексам из рабочего массива; добротность "подгонки" S равна 1,05 и 1,28 соответственно (определение величин $wR2$ и S дано в [3]). В финальном разностном синтезе Фурье: $-0,29 < \Delta\rho < 0,49 e\text{\AA}^{-3}$. Используемые f -кривые и аномально-дисперсионные поправки к ним ($\Delta f'$ и $\Delta f''$) взяты из [4]. Все расчеты выполнены на персональном компьютере с микропроцессором 486DX4-100. Рисунок вычерчен по программе ORTEP-III [5].

Строение молекулы I показано на рисунке; длины ее связей, валентные и торсионные углы даны в табл. 2. Нетрудно увидеть, что молекула I в кристалле имеет некристаллографическую приближенную ось симметрии 2-го порядка, проходящую по биссектрисе валентного угла $C_2-C_3-C_4$.

В молекуле I из-за повышенных тепловых колебаний атомов F (см. $U_{\text{эКВ}}$ в табл. 1) все связи F—C (средняя длина 1,325(3) Å) получились немного эффективно укороченными относительно среднестатистической (для групп $C(sp^3)$ — CF_3) длины 1,336(7) Å [6]. У групп C— CF_3 в I наблюдается характерное для них искажение валентных углов: все углы F—C—F (средн. 107,7°) меньше и все углы F—C—C (средн. 111,2°) больше идеального тетраэдрического угла (109,5°).

В молекуле I длины всех четырех связей O—C (средн. длина 1,401(3) Å) заметно меньше среднестатистической (для фрагментов C_3-C-OH) длины 1,440(12) Å [6]. Укорочение указанных связей, вероятно, объясняется наличием при атомах C_2 и C_4 не одной, а двух OH-групп и одной CF_3 -группы и взаимным электронным влиянием этих электроотрицательных групп.

Углеродный остов молекулы I имеет плоскую трансoidную конформацию; пять его C-атомов находятся почти в одной плоскости в пределах $\pm 0,017(2)$ Å.

Т а б л и ц а 2

Длины связей d (Å), валентные φ и торсионные τ углы (град) в молекуле I

Связь	d	Угол	φ	Угол	τ
1	2	3	4	5	6
F ₁ —C ₁	1,324(4)	F ₁ C ₁ F ₂	106,3(2)	F ₁ C ₁ C ₂ O ₁	62,7(3)
F ₂ —C ₁	1,332(4)	F ₁ C ₁ F ₃	107,9(3)	F ₂ C ₁ C ₂ O ₁	-178,8(2)
F ₃ —C ₁	1,322(4)	F ₂ C ₁ F ₃	108,4(3)	F ₃ C ₁ C ₂ O ₁	-58,0(3)
F ₄ —C ₅	1,323(4)	F ₁ C ₁ C ₂	111,7(2)	F ₁ C ₁ C ₂ O ₂	-177,8(2)
F ₅ —C ₅	1,320(4)	F ₂ C ₁ C ₂	111,1(2)	F ₂ C ₁ C ₂ O ₂	-59,3(3)
F ₆ —C ₅	1,326(4)	F ₃ C ₁ C ₂	111,2(2)	F ₃ C ₁ C ₂ O ₂	61,6(3)
O ₁ —C ₂	1,398(3)	O ₁ C ₂ O ₂	111,9(2)	F ₁ C ₁ C ₂ C ₃	-60,2(3)
O ₂ —C ₂	1,408(3)	O ₁ C ₂ C ₁	104,6(2)	F ₂ C ₁ C ₂ C ₃	58,3(3)
O ₃ —C ₄	1,395(3)	O ₁ C ₂ C ₃	113,8(2)	F ₃ C ₁ C ₂ C ₃	179,1(2)
O ₄ —C ₄	1,405(3)	O ₂ C ₂ C ₁	108,6(2)	O ₁ C ₂ C ₃ C ₄	60,7(3)
C ₁ —C ₂	1,533(4)	O ₂ C ₂ C ₃	107,4(2)	O ₂ C ₂ C ₃ C ₄	-63,7(3)
C ₂ —C ₃	1,523(3)	C ₁ C ₂ C ₃	110,5(2)	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	178,0(2)
C ₃ —C ₄	1,524(3)	C ₂ C ₃ C ₄	113,2(2)	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	178,7(2)
C ₄ —C ₅	1,534(4)	O ₃ C ₄ O ₄	111,2(2)	O ₃ C ₄ C ₃ C ₂	60,6(3)
H ₁ —O ₁	0,80(2)	O ₃ C ₄ C ₃	113,5(2)	O ₄ C ₄ C ₃ C ₂	-63,0(3)
H ₂ —O ₂	0,82(3)	O ₃ C ₄ C ₅	105,4(2)	F ₄ C ₅ C ₄ O ₃	62,5(3)
H ₃ —O ₃	0,83(3)	O ₄ C ₄ C ₃	107,7(2)	F ₅ C ₅ C ₄ O ₃	-177,9(3)

О к о н ч а н и е т а б л . 2

1	2	3	4	5	6
H ₄ —O ₄	0,82(3)	O ₄ C ₄ C ₅	108,4(2)	F ₆ C ₅ C ₄ O ₃	-57,8(3)
H _{3,1} —C ₃	0,96(4)	C ₃ C ₄ C ₅	110,5(2)	F ₄ C ₅ C ₄ O ₄	-178,3(2)
H _{3,2} —C ₃	0,97(5)	F ₄ C ₅ F ₅	107,6(3)	F ₅ C ₅ C ₄ O ₄	-58,7(3)
		F ₄ C ₅ F ₆	107,8(3)	F ₆ C ₅ C ₄ O ₄	61,4(3)
		F ₅ C ₅ F ₆	108,0(3)	F ₄ C ₅ C ₄ C ₃	-60,4(3)
		F ₄ C ₅ C ₄	111,2(3)	F ₅ C ₅ C ₄ C ₃	59,1(3)
		F ₅ C ₅ C ₄	110,6(2)	F ₆ C ₅ C ₄ C ₃	179,2(3)
		F ₆ C ₅ C ₄	111,5(2)	H ₁ O ₁ C ₂ O ₂	85(2)
		H ₁ O ₁ C ₂	111(2)	H ₂ O ₂ C ₂ O ₁	24(4)
		H ₂ O ₂ C ₂	107(3)	H ₃ O ₃ C ₄ O ₄	102(4)
		H ₃ O ₃ C ₄	108(3)	H ₄ O ₄ C ₄ O ₃	40(3)
		H ₄ O ₄ C ₄	106(2)		

Т а б л и ц а 3

Геометрические параметры водородных связей в кристаллической структуре I

Н-связь O—H...O	<i>d</i> (H...O), Å	<i>d</i> (O...O), Å	Угол O—H...O, град
O ₁ —H ₁ ...O ₄	2,03(3)	2,695(3)	141(3)
(O ₂ —H ₂ ...O ₁)*	2,26(3)	2,324(2)	84(2)
O ₂ —H ₂ ...O ₁ (<i>i</i>)	1,99(3)	2,771(3)	159(4)
O ₃ —H ₃ ...O ₂	1,95(3)	2,689(3)	147(4)
(O ₄ —H ₄ ...O ₃)*	2,31(3)	2,310(3)	80(2)
O ₄ —H ₄ ...O ₃ (<i>ii</i>)	2,00(3)	2,819(3)	174(3)

П р и м е ч а н и е. Внутримолекулярные Н-связи, отмеченные звездочкой, вероятно, не являются таковыми (см. пояснения в тексте). Симметрические преобразования для межмолекулярных Н-связей: (*i*) $1/2 - x, 1/2 - y, -z$, (*ii*) $1/2 - x, y - 1/2, 1/2 - z$.

В этом остове длины связей C₁—C₂ и C₄—C₅ чуть больше, а длины связей C₂—C₃ и C₃—C₄ чуть меньше среднестатистической длины одинарной связи C(*sp*³)—C(*sp*³) = 1,530(15) Å [6]. В молекуле I конформация атомов-заместителей F, O, C и H при всех одинарных связях C—C является обычной скрещенной (шахматной).

В структуре I (см. рисунок) имеются довольно прочные водородные связи (Н-связи), геометрические параметры которых приведены в табл. 3. Среди них следует отметить две внутримолекулярные Н-связи O₁—H₁...O₄ и O₃—H₃...O₂. Два других сокращенных внутримолекулярных контакта O₂—H₂...O₁ и O₄—H₄...O₃, вероятно, не являются Н-связями, поскольку соответствующие им углы O—H...O меньше 90°, а сокращенные внутримолекулярные расстояния H₂...O₁ и H₄...O₃ обусловлены близким расположением в молекуле I двух соседних ОН-групп при одном и том же атоме C₂ или C₄. В кристалле молекулы I связаны парой межмолекулярных Н-связей O₂—H₂...O₁ (*i*) в centrosymmetricные Н-димеры, а другие межмолекулярные Н-связи O₄—H₄...O₃ (*ii*) соединяют молекулы I в бесконечные цепочки вдоль винтовых осей 2-го порядка (параллельных оси *y*). Таким образом, каждая из четырех ОН-групп молекулы I участвует в двух Н-связях, являясь одновременно донором протона и акцептором протона другой ОН-группы.

Исключая вышеуказанные Н-связи, все другие короткие межмолекулярные контакты в кристаллической структуре I близки или немного меньше сумм соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов атомов.

В заключение укажем, что ранее методом РСА была изучена (при $-171\text{ }^\circ\text{C}$) другая полиморфная кристаллическая модификация (пр.гр. $P2_1/n$) этого же соединения [7]. В обеих кристаллических модификациях молекула соединения I имеет почти одинаковое геометрическое строение. Системы меж- и внутримолекулярных Н-связей в этих двух модификациях также довольно похожи. Отметим только, что исследование другой кристаллической модификации [7] выполнено с невысокой точностью — стандартные отклонения в соответствующих геометрических параметрах в два-три раза больше, чем в данной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Химическая энциклопедия*. — М.: Советская энциклопедия, 1988. — 1. — С. 991.
2. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. — 1990. — **A46**, N 6. — P. 467 — 473.
3. *Sheldrick G.M.* SHELXL-93 user's guide. — Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1993.
4. *International tables for crystallography*. V. C. — Dordrecht (Netherlands): Kluwer Academic Publishers, 1992.
5. *Burnett M.N., Johnson C.K.* ORTEP-III: thermal ellipsoid plot program for crystal structure illustrations. Report ORNL-6895. — Oak Ridge Natl. Lab. (USA), 1996.
6. *Alien F.H., Kennard O., Watson D.G. et al.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. — 1987. — N 12. — P. S1 — S19.
7. *Bouwman E., Caulton K.G., Christou G. et al.* // Inorg. Chem. — 1993. — **32**, N 16. — P. 3463 — 3470.

*Институт физиологически
активных веществ РАН
Черноголовка*

*Статья поступила
10 ноября 1997 г.*

УДК 548.737

А. Н. Чехлов

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ 2,3,6,8-ТЕТРАГИДРО-10-МЕТИЛ-7Н-1,4-ДИОКСИНО[2,3-*h*][1,4]БЕНЗОДИАЗЕПИН-7-ОНА

В настоящем сообщении излагаются результаты рентгеноструктурного анализа (РСА) кристаллов 2,3,6,8-тетрагидро-10-метил-7Н-1,4-диоксино[2,3-*h*][1,4]бензодиазепин-7-она (I). Синтез соединений данного ряда с различными заместителями в позиции 10 (Me, Et, Ph и др.) описан в [1]. Эти соединения одновременно относятся к двум различным классам физиологически активных веществ: 1,4-бензодиазепинам и 1,4-бензодиоксанам. Их синтез, как указано в [1], проведен с целью поиска новых физиологически активных веществ. Ранее нами был выполнен РСА одного из соединений указанного ряда — (II) [2], которое отличается от соединения I наличием Ph-заместителя в позиции 10 (вместо Me-группы). Данная работа предпринята для изучения влияния различных заместителей на геометрические параметры молекулярного остова рассматриваемых соединений.

Светло-желтые прозрачные кристаллы соединения I для PCA были выращены из раствора в ацетоне. Как оказалось, кристаллы I имеют склонность к двойникованию. Параметры элементарной ячейки кристаллов I и трехмерный набор интенсивностей рефлексов получены на автодифрактометре фирмы "Enraf-Nonius" CAD-4 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Кристаллы I триклинные: $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$, $M = 232,24$; $a = 7,857(1)$, $b = 8,621(1)$, $c = 8,935(2)$ Å, $\alpha = 81,76(2)$, $\beta = 66,79(2)$, $\gamma = 77,38(2)^\circ$, $V = 541,7(2)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 1,424$ г/см³, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 8,66$ см⁻¹, пр.гр. P1.

Интенсивности 2396 рефлексов измерены в полусфере обратного пространства ($2\theta \leq 150^\circ$) методом $\omega/2\theta$ -сканирования с двойникового кристалла I размером $0,31 \times 0,40 \times 0,41$ мм. При измерении интенсивностей использовали специальный режим, при котором финальное сканирование выполнялось для всех, в том числе и для очень слабых рефлексов. После усреднения 171 пары эквивалентных рефлексов $0kl$ и $0\bar{k}l$ ($R_{\text{int}} = 0,014$) рабочий массив измеренных F^2 и $\sigma(F^2)$ составили 2225 независимых рефлексов. Поглощение не учитывали.

Структура I расшифрована прямым методом по программе SHELXS-86 [3] и уточнена полноматричным МНК (относительно F^2) по программе SHELXL-93 [4] в приближении анизотропных тепловых колебаний для неводородных атомов. В уточнении МНК использовали почти все рефлексы из рабочего массива (в том числе и очень слабые с $I < 2\sigma(I)$), за исключением нескольких рефлексов с плохо согласующимися измеренными и вычисленными величинами F^2 .

На промежуточной стадии исследования в разностном синтезе Фурье были локализованы все атомы Н молекулы I, а также были обнаружены два заметных пика электронной плотности, соответствующие вторым (слабозаселенным) позициям C'_2 и C'_3 разупорядоченных атомов C_2 и C_3 . Далее заселенности кристаллографических позиций этих разупорядоченных атомов С (и связанных с ними атомов Н) уточняли МНК, и их значения указаны в примечании к табл. 1. Позиции атомов С с малыми заселенностями (C'_2 и C'_3) уточняли в изотропном приближении, а связанные с ними атомы Н были заданы геометрически и уточнялись по модели "всадника" [4]. У всех остальных 12 атомов Н молекулы I уточняли МНК их координаты и изотропные тепловые параметры $U_{\text{изо}}$ (без наложения на них каких-либо условий и ограничений). Для структуры I уточняли МНК также коэффициент изотропной экстинкции: $g = 0,010(2)$ [4]. В последнем цикле полноматричного уточнения МНК для всех 212 варьируемых структурных параметров: $|\Delta|/\sigma < 0,001$. Заключительные параметры атомов структуры I приведены в табл. 1.

Конечные R-факторы таковы: $R = 0,046$ и $wR2 = 0,123$ — по 1932 наблюдаемым рефлексам с $I \geq 2\sigma(I)$; $R = 0,054$ и $wR2 = 0,155$ — по всем 2225 независимым рефлексам из рабочего массива; добротность "подгонки" S соответственно равна 1,07 и 1,25 (определение величин $wR2$ и S дано в [4]). В финальном разностном синтезе Фурье: $-0,23 < \Delta\rho < 0,23$ еÅ⁻³. Используемые f' -кривые и аномально-дисперсионные поправки к ним ($\Delta f'$ и $\Delta f''$) взяты из [5]. Все расчеты выполнены на персональном компьютере с микропроцессором 486DX4-100.

Строение молекулы I, имеющей трициклический остов, показано на рисунке; длины ее связей, валентные и торсионные углы даны в табл. 2 и 3.

6-Членный 2,3-дигидро-1,4-диоксиновый гетероцикл молекулы I является немного разупорядоченным и имеет конформацию полукресла: четыре его атома O_1 , O_4 , C_{4a} и C_{11a} расположены в одной плоскости (с точностью $\pm 0,005(1)$ Å), а атомы C_2 и C_3 (или C'_2 и C'_3) отклоняются от этой плоскости в разные стороны на сле-

Т а б л и ц а 1

Координаты ($\times 10^4$, $\times 10^3$ для Н) и изотропные тепловые параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) атомов в кристаллической структуре I

АТОМ	x	y	z	$U_{\text{экв}}$	АТОМ	x	y	z	$U_{\text{изо}}$
O ₁	-178(1)	6721(1)	3145(1)	57,7(3)	H _{2,1}	-53(3)	785(2)	112(3)	63(5)
C ₂	-715(3)	8154(2)	2278(3)	59,7(7)	H _{2,2}	-199(3)	850(3)	285(3)	70(6)
C ₃	433(3)	9366(2)	2168(3)	64,6(7)	H _{3,1}	26(3)	962(3)	326(3)	72(6)
C' ₂	-547(36)	8495(31)	3043(38)	55(8)	H _{3,2}	21(3)	1030(3)	153(3)	68(6)
C' ₃	504(49)	8945(50)	1345(52)	76(10)	H' _{2,1}	-11	890	376	66
O ₄	2407(2)	8793(1)	1288(2)	60,7(3)	H' _{2,2}	-188	891	334	66
C _{4a}	2993(2)	7275(2)	1787(2)	44,4(3)	H' _{3,1}	45	824	62	91
C ₅	4902(2)	6739(2)	1370(2)	45,7(3)	H' _{3,2}	2	1003	105	91
C _{5a}	5583(2)	5196(2)	1833(2)	39,7(3)	H ₅	575(2)	745(2)	72(2)	55(4)
N ₆	7555(2)	4723(1)	1260(2)	45,2(3)	H ₆	816(3)	524(2)	40(2)	58(5)
C ₇	8541(2)	3746(1)	2068(2)	44,3(3)	H _{8,1}	653(2)	398(2)	438(2)	51(4)
C ₈	7399(2)	3086(2)	3723(2)	49,7(3)	H _{8,2}	829(3)	256(2)	424(2)	63(5)
N ₉	6398(2)	1921(2)	3550(2)	47,9(3)	H ₁₁	150(3)	402(2)	375(2)	59(5)
C ₁₀	4988(2)	2449(2)	3130(2)	43,6(3)	H _{12,1}	428(4)	30(3)	350(3)	106(8)
C _{10a}	4337(2)	4146(1)	2723(2)	39,4(3)	H _{12,2}	264(4)	148(4)	359(4)	130(10)
C ₁₁	2411(2)	4723(2)	3130(2)	42,8(3)	H _{12,3}	408(5)	125(4)	198(4)	138(12)
C _{11a}	1736(2)	6254(2)	2681(2)	42,9(3)					
O ₇	10270(1)	3397(1)	1449(1)	55,2(3)					
C ₁₂	3942(3)	1236(2)	3009(2)	60,5(4)					

Пр и м е ч а н и е. Для неводородных атомов приведены эквивалентные изотропные тепловые параметры $U_{\text{экв}}$, вычисленные как одна треть следа ортогонализированного тензора U_{ij} . Заселенности кристаллографических позиций разупорядоченных атомов C₂, C₃, H_{2,1}, H_{2,2}, H_{3,1} и H_{3,2} равны 0,935(7), а заселенности позиций атомов C'₂, C'₃, H'_{2,1}, H'_{2,2}, H'_{3,1} и H'_{3,2} равны 0,065(7).

Т а б л и ц а 2

Длины связей d (Å) и валентные углы φ (град) в молекуле I

Связь	d	Связь	d	Связь	d
1	2	3	4	5	6
O ₁ —C ₂	1,435(2)	C _{4a} —C ₅	1,381(2)	C ₇ —C ₈	1,500(2)
O ₁ —C' ₂	1,49(3)	C _{4a} —C _{11a}	1,395(2)	N ₉ —C ₈	1,461(2)
O ₁ —C _{11a}	1,374(2)	C ₅ —C _{5a}	1,390(2)	N ₉ =C ₁₀	1,278(2)
C ₂ —C ₃	1,492(3)	C _{5a} —C _{10a}	1,406(2)	C ₁₀ —C _{10a}	1,484(2)
C' ₂ —C' ₃	1,46(5)	N ₆ —C _{5a}	1,410(2)	C ₁₀ —C ₁₂	1,503(2)
O ₄ —C ₃	1,444(2)	N ₆ —C ₇	1,346(2)	C _{10a} —C ₁₁	1,400(2)
O ₄ —C' ₃	1,45(3)	N ₆ —H ₆	0,85(2)	C ₁₁ —C _{11a}	1,377(2)
O ₄ —C _{4a}	1,362(2)	O ₇ =C ₇	1,233(2)		
Угол	φ	Угол	φ	Угол	φ
C ₂ O ₁ C _{11a}	113,5(1)	C _{4a} C ₅ C _{5a}	120,8(1)	C ₈ N ₉ C ₁₀	117,6(1)
C' ₂ O ₁ C _{11a}	106(2)	C ₅ C _{5a} N ₆	116,7(1)	N ₉ C ₁₀ C _{10a}	125,3(1)

О к о н ч а н и е т а б л . 2

1	2	3	4	5	6
O ₁ C ₂ C ₃	110,3(2)	C ₅ C _{5a} C _{10a}	120,4(1)	N ₉ C ₁₀ C ₁₂	116,7(1)
O ₁ C' ₂ C' ₃	105(3)	N ₆ C _{5a} C _{10a}	122,7(1)	C _{10a} C ₁₀ C ₁₂	118,0(1)
C ₂ C ₃ O ₄	110,8(2)	C _{5a} N ₆ C ₇	126,3(1)	C _{5a} C _{10a} C ₁₀	122,8(1)
C' ₂ C' ₃ O ₄	103(3)	C _{5a} N ₆ H ₆	115(1)	C _{5a} C _{10a} C ₁₁	117,5(1)
C ₃ O ₄ C _{4a}	112,8(1)	C ₇ N ₆ H ₆	118(1)	C ₁₀ C _{10a} C ₁₁	119,5(1)
C' ₃ O ₄ C _{4a}	109(2)	O ₇ C ₇ N ₆	121,2(1)	C _{10a} C ₁₁ C _{11a}	122,0(1)
O ₄ C _{4a} C ₅	118,3(1)	O ₇ C ₇ C ₈	123,0(1)	O ₁ C _{11a} C _{4a}	122,3(1)
O ₄ C _{4a} C _{11a}	122,2(1)	N ₆ C ₇ C ₈	115,8(1)	O ₁ C _{11a} C ₁₁	118,0(1)
C ₅ C _{4a} C _{11a}	119,5(1)	C ₇ C ₈ N ₉	109,7(1)	C _{4a} C _{11a} C ₁₁	119,7(1)

Т а б л и ц а 3

Основные торсионные углы τ (град) в молекуле I

Угол	τ	Угол	τ	Угол	τ
C _{4a} C _{11a} O ₁ C ₂	15,7(2)	C _{4a} C _{11a} O ₁ C' ₂	-19(2)	C _{5a} N ₆ C ₇ C ₈	1,3(2)
C _{11a} O ₁ C ₂ C ₃	-44,3(2)	C _{11a} O ₁ C' ₂ C' ₃	59(3)	N ₆ C ₇ C ₈ N ₉	70,9(2)
O ₁ C ₂ C ₃ O ₄	61,2(3)	O ₁ C' ₂ C' ₃ O ₄	-81(3)	C ₇ C ₈ N ₉ C ₁₀	-73,4(2)
C ₂ C ₃ O ₄ C _{4a}	-46,6(2)	C' ₂ C' ₃ O ₄ C _{4a}	58(3)	C ₈ N ₉ C ₁₀ C _{10a}	3,2(2)
C ₃ O ₄ C _{4a} C _{11a}	17,6(2)	C' ₃ O ₄ C _{4a} C _{11a}	-18(2)	N ₉ C ₁₀ C _{10a} C _{5a}	39,1(2)
O ₄ C _{4a} C _{11a} O ₁	-1,3(2)	C ₁₂ C ₁₀ C _{10a} C ₁₁	35,8(2)	C ₁₀ C _{10a} C _{5a} N ₆	-0,3(2)
H _{2,1} C ₂ C ₃ H _{3,1}	-179(2)	H _{12,1} C ₁₂ C ₁₀ N ₉	14(2)	C _{10a} C _{5a} N ₆ C ₇	-39,9(2)
H _{2,2} C ₂ C ₃ H _{3,2}	-67(2)	H _{12,2} C ₁₂ C ₁₀ N ₉	129(2)	H ₆ N ₆ C _{5a} C ₅	-24(1)
		H _{12,3} C ₁₂ C ₁₀ N ₉	-115(2)	H ₆ N ₆ C ₇ O ₇	-12(1)

дующие расстояния: C₂ = 0,335(3) и C₃ = -0,380(4) Å, C'₂ = -0,49(4) и C'₃ = 0,46(5) Å. В похожей молекуле II [2] (см. введение) такой же гетероцикл имеет похожую конформацию искаженного полукресла. У данного гетероцикла в молекуле I длины связей O₁—C₂, O₄—C₃ и O₁—C_{11a}, O₄—C_{4a} близки к длинам соответствующих связей в молекуле II [2] и к соответствующим среднестатистическим длинам связей [6]. Длина связи C₂—C₃ в I совпадает с длиной аналогичной связи в II, однако заметно меньше среднестатистической (для фрагментов C—CH₂—CH₂—C) длины 1,524(14) Å [6] из-за влияния электроотрицательных атомов O₁ и O₄.

7-Членный гетероцикл молекулы I имеет конформацию ванны: четыре его атома N₆, C₇, N₉ и C₁₀ находятся в одной плоскости (с точностью ±0,004(1) Å), а три других атома C₈, C_{5a} и C_{10a} отклоняются от этой плоскости в одну сторону на 0,741(2), 0,631(2) и 0,652(2) Å соответственно. При этом усредненная плоскость атомов N₆, C₇, N₉, C₁₀ составляет угол 119,6(1)° с плоскостью атомов C₇, C₈, N₉ и угол 148,1(1)° с плоскостью атомов N₆, C_{5a}, C_{10a}, C₁₀. В 7-членном гетероцикле I можно также выделить два других, почти плоских фрагмента: 1) плоскость амидной группы, задаваемую атомами C_{5a}, N₆, C₇, O₇, C₈, и 2) плоскость двойной связи N₉ = C₁₀, задаваемую атомами C₈, N₉, C₁₀, C_{10a}, C₁₂; угол между этими плоскостями равен 114,6(1)°. Именно наличие этих двух жестких, почти плоских фрагментов и сочлененного бензольного кольца однозначно задает конформацию ванны как единственно возможную для данного 7-членного гетероцикла и в других похожих

сти эти контакты являются чисто формальными и статистически невероятными, так как в них участвуют весьма слабозаселенные атомные позиции одной и той же разупорядоченной CH₂-группы у двух соседних молекул I (в реальной же кристаллической структуре эти слабозаселенные позиции могут быть заняты только у одной из двух указанных соседних молекул). Все другие короткие межмолекулярные контакты в кристаллической структуре I близки или немного меньше сумм соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов атомов.

Из полученных структурных данных по соединениям I и II [2] можно сделать вывод, что наличие (в позиции 10) Me-группы в молекуле I вместо Ph-заместителя в молекуле II заметно не влияет на геометрические параметры трициклического остова этих молекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мочалов С.С., Косынкин Д.В., Юдин И.Д. и др. // Химия гетероцикл. соединений. – 1994. – №5. – С. 601 – 607.
2. Чехлов А.Н., Мочалов С.С., Зефиоров Н.С. // Докл. РАН. – 1993. – 332, №6. – С. 737 – 740.
3. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 1990. – A46, N 6. – P. 467 – 473.
4. Sheldrick G.M. SHELXL-93 user's guide. – Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1993.
5. International tables for crystallography. V. C. – Dordrecht (Netherlands): Kluwer Academic Publishers, 1992.
6. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. – 1987. – N 12. – P. S1 – S19.
7. Camerman A., Camerman N. // J. Amer. Chem. Soc. – 1972. – 94, N 1. – P. 268 – 272.
8. Gilli G., Bertolasi V., Sacerdoti M., Borea P.A. // Acta Crystallogr. – 1977. – B33, N 8. – P. 2664 – 2667.
9. Gilli G., Bertolasi V., Sacerdoti M., Borea P.A. // Ibid. – 1978. – B34, N 9. – P. 2826 – 2829.

Институт физиологически
активных веществ РАН
Черноголовка

Статья поступила
10 ноября 1997 г.

УДК 547.673'738'788.6.07+543.422+548.737

**А.В. Яценко, К.А. Пасешниченко, Хан Ир Гвон,
Е.Ю. Шишкина, Г.Н. Ворожцов**

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МОНОГИДРАТА 11-ЦИКЛОГЕКСИЛАМИНО-8,8-ПЕНТАМЕТИЛЕН-9-ЦИКЛОГЕКСИЛ-6Н-АНТРА[5,6-*d*] ИМИДАЗОЛИН [9,1-*cd*]ИЗОТИАЗОЛ-6-ОН-2,2-ДИОКСИДА

Рентгеноструктурный анализ продукта взаимодействия 10-нитро-S,S-диоксоизотиазолантрона с циклогексиламином показал, что он представляет собой 11-циклогексиламино-8,8-пентаметилден-9-циклогексил-6Н-антра[5,6-*d*]-имидазолин[9,1-*cd*]изотиазол-6-он-2,2-диоксид (I) (детали синтеза будут опубликованы отдельно).

Экспериментальная часть. Фиолетовые кристаллы выращены испарением раствора I в бензоле при комнатной температуре. Рентгеноструктурный эксперимент с использованием монокристалла размером 0,53×0,39×0,22 мм проведен на автоматическом дифрактометре CAD-4 (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, ω-сканирование). Параметры моноклинной ячейки определены автоиндексированием. В интервале углов θ от 1,69 до 24,98° измерены интенсивности 5402 отражений, из них 5089 независимых ($R_{\text{int}} = 0,022$). Обработку экспериментальных данных проводили по комплексу программ SDP [1], координаты неводородных атомов определены прямым методом с использованием программы DIRDIF [2], в качестве известного фрагмента использовался антраценовый трицикл. Структура уточнена МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов и в изотропном — для атомов водорода с использованием программы SHELXL-93 [3], окончательные значения факторов расходимости: $R(F) = 0,048$, $wR(F^2) = 0,089$ для 3180 рефлексов с $I > 2\sigma(I)$ и $R(F) = 0,096$, $wR(F^2) = 0,100$ для всех рефлексов, $GOF = 1,008$. Уточнение заселенности позиции, занятой в структуре молекулой воды, дало величину 0,916(9). Координаты базисных атомов приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Координаты базисных атомов в структуре I ($\times 10^4$, для атомов водорода $\times 10^3$)
и эквивалентные тепловые параметры $U_{\text{экр}} (\times 10^3, \text{Å}^2)$

Атом	x	y	z	$U_{\text{экр}}$	Атом	x	y	z	$U_{\text{экр}}$
S(2)	4042(1)	2306(1)	1835(1)	44(1)	C(21)	3218(3)	-1755(1)	5832(2)	43(1)
O(1)	3059(2)	2751(1)	1403(1)	61(1)	C(22)	1800(3)	-2068(1)	5925(2)	46(1)
O(2)	5475(2)	2487(1)	1774(1)	60(1)	C(23)	678(3)	-1631(1)	5506(2)	45(1)
N(1)	3642(2)	2194(1)	2847(1)	39(1)	C(24)	732(3)	-893(1)	5832(2)	34(1)
C(3)	3920(3)	1117(2)	721(2)	50(1)	C(25)	1976(3)	320(1)	6951(1)	33(1)
C(4)	3704(3)	410(2)	703(2)	52(1)	C(26)	655(3)	732(2)	7016(2)	41(1)
C(5)	3412(3)	43(2)	1442(2)	45(1)	C(27)	381(3)	913(2)	7958(2)	52(1)
C(6)	3053(2)	40(1)	3071(2)	34(1)	C(28)	1614(4)	1267(2)	8392(2)	58(1)
O(6)	2940(2)	-597(1)	3123(1)	45(1)	C(29)	2918(4)	845(2)	8335(2)	53(1)
N(7)	2460(2)	-481(1)	4812(1)	38(1)	C(30)	3219(3)	666(2)	7398(2)	45(1)
C(8)	2167(2)	-580(1)	5733(1)	30(1)	C(31)	3295(3)	2740(1)	5339(2)	36(1)
N(9)	2246(2)	138(1)	6040(1)	32(1)	C(32)	4661(3)	2664(2)	5846(2)	47(1)
C(10)	2721(3)	1273(1)	5387(2)	34(1)	C(33)	4754(5)	3160(2)	6611(2)	62(1)
C(11)	3019(2)	1603(1)	4600(1)	31(1)	C(34)	4582(4)	3882(2)	6296(3)	71(1)
N(11)	3214(2)	2282(1)	4581(1)	35(1)	C(35)	3249(5)	3978(2)	5784(2)	77(1)
C(12)	3115(2)	1221(1)	3804(1)	30(1)	C(36)	3092(4)	3472(2)	5027(2)	57(1)
C(13)	3415(2)	1523(1)	3013(1)	31(1)	O(4)	3883(4)	-1700(2)	2017(2)	86(1)
C(14)	3504(2)	1080(1)	2252(1)	34(1)	H(7)	253(3)	-82(2)	438(2)	75(10)
C(15)	3815(3)	1445(1)	1510(2)	39(1)	H(11)	340(3)	247(1)	404(2)	64(9)
C(16)	3315(2)	379(1)	2237(1)	34(1)	H(41)	367(6)	-143(3)	246(4)	170(29)
C(17)	2945(2)	478(1)	3824(1)	29(1)	H(42)	337(7)	-202(3)	204(4)	186(35)
C(18)	2680(2)	176(1)	4614(1)	31(1)					
C(19)	2548(2)	576(1)	5400(1)	30(1)					
C(20)	3276(3)	-1026(1)	6179(2)	39(1)					

Основные кристаллографические данные: $C_{32}H_{38}N_4O_3S \cdot 0,92H_2O$, $d_{\text{выч}} = 1,318 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, пр.гр. $P2_1/n$; $a = 9,659(2)$, $b = 19,548(5)$, $c = 15,363(4) \text{ \AA}$, $\beta = 91,98(2)^\circ$; $V = 2899(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$.

Полуэмпирические расчеты проводились с использованием программы MORAC6.0 [4], оптимизация геометрии прекращалась при выполнении условия $GNORM = 0.01$.

Описание структуры и обсуждение. Избранные геометрические параметры приведены в табл. 2, строение молекулы I изображено на рис. 1. Пентациклический скелет молекулы практически плоский, наибольшее отклонение от средне-квадратичной плоскости у атома S(2) — $0,117 \text{ \AA}$, отклонения остальных атомов не превышают $0,035 \text{ \AA}$. Все циклогексановые фрагменты имеют конформацию кресла.

Т а б л и ц а 2

Длины связей d (Å) и валентные углы ω (град) в структуре I

Связь	d	Связь	d
1	2	3	4
S(2)—O(1)	1,434(2)	N(9)—C(19)	1,343(3)
S(2)—O(2)	1,435(2)	N(9)—C(25)	1,475(3)
S(2)—N(1)	1,629(2)	C(10)—C(19)	1,373(3)
S(2)—C(15)	1,768(3)	C(10)—C(11)	1,409(3)
N(1)—C(13)	1,356(3)	C(11)—N(11)	1,341(3)
C(3)—C(15)	1,378(3)	C(11)—C(12)	1,439(3)
C(3)—C(4)	1,398(4)	N(11)—C(31)	1,468(3)
C(4)—C(5)	1,381(4)	N(11)—H(11)	0,94(3)
C(5)—C(16)	1,394(3)	C(12)—C(13)	1,390(3)
C(6)—O(6)	1,252(3)	C(12)—C(17)	1,461(3)
C(6)—C(17)	1,447(3)	C(13)—C(14)	1,459(3)
C(6)—C(16)	1,472(3)	C(14)—C(16)	1,382(3)
C(7)—C(18)	1,339(3)	C(14)—C(15)	1,386(3)
N(7)—C(8)	1,466(3)	C(17)—C(18)	1,381(3)
N(7)—H(7)	0,94(3)	C(18)—C(19)	1,448(3)
C(8)—N(9)	1,483(3)	O(4)—H(41)	0,90(6)
C(8)—C(20)	1,525(3)	O(4)—H(42)	0,81(7)
C(8)—C(24)	1,527(3)		
Угол	ω	Угол	ω
N(1)—S(2)—C(15)	96,31(11)	C(11)—C(12)—C(17)	119,1(2)
C(13)—N(1)—S(2)	110,8(2)	N(1)—C(13)—C(12)	127,9(2)
C(15)—C(3)—C(4)	117,4(3)	N(1)—C(13)—C(14)	114,1(2)
C(5)—C(4)—C(3)	122,2(3)	C(12)—C(13)—C(14)	117,9(2)
C(4)—C(5)—C(16)	119,8(3)	C(16)—C(14)—C(15)	121,9(2)
C(17)—C(6)—C(16)	116,6(2)	C(16)—C(14)—C(13)	126,1(2)
C(18)—N(7)—C(8)	112,6(2)	C(15)—C(14)—C(13)	112,0(2)
N(7)—C(8)—N(9)	100,0(2)	C(3)—C(15)—C(14)	120,6(2)
N(7)—C(8)—C(20)	110,7(2)	C(3)—C(15)—S(2)	132,7(2)
N(9)—C(8)—C(20)	111,8(2)	C(14)—C(15)—S(2)	106,6(2)

О к о н ч а н и е т а б л . 2

1	2	3	4
N(7)—C(8)—C(24)	110,8(2)	C(14)—C(16)—C(5)	118,0(2)
N(9)—C(8)—C(24)	112,6(2)	C(14)—C(16)—C(6)	117,3(2)
C(20)—C(8)—C(24)	110,6(2)	C(5)—C(16)—C(6)	124,7(2)
C(19)—N(9)—C(25)	126,2(2)	C(18)—C(17)—C(6)	118,0(2)
C(19)—N(9)—C(8)	112,3(2)	C(18)—C(17)—C(12)	117,9(2)
C(25)—N(9)—C(8)	121,4(2)	C(6)—C(17)—C(12)	124,1(2)
C(19)—C(10)—C(11)	119,7(2)	N(7)—C(18)—C(17)	130,2(2)
N(11)—C(11)—C(10)	120,3(2)	N(7)—C(18)—C(19)	108,0(2)
N(11)—C(11)—C(12)	118,8(2)	C(17)—C(18)—C(19)	121,7(2)
C(10)—C(11)—C(12)	120,8(2)	N(9)—C(19)—C(10)	132,3(2)
C(11)—N(11)—C(31)	126,2(2)	N(9)—C(19)—C(18)	107,1(2)
C(13)—C(12)—C(11)	123,0(2)	C(10)—C(19)—C(18)	120,6(2)
C(13)—C(12)—C(17)	117,9(2)	H(41)—O(4)—H(42)	106(5)

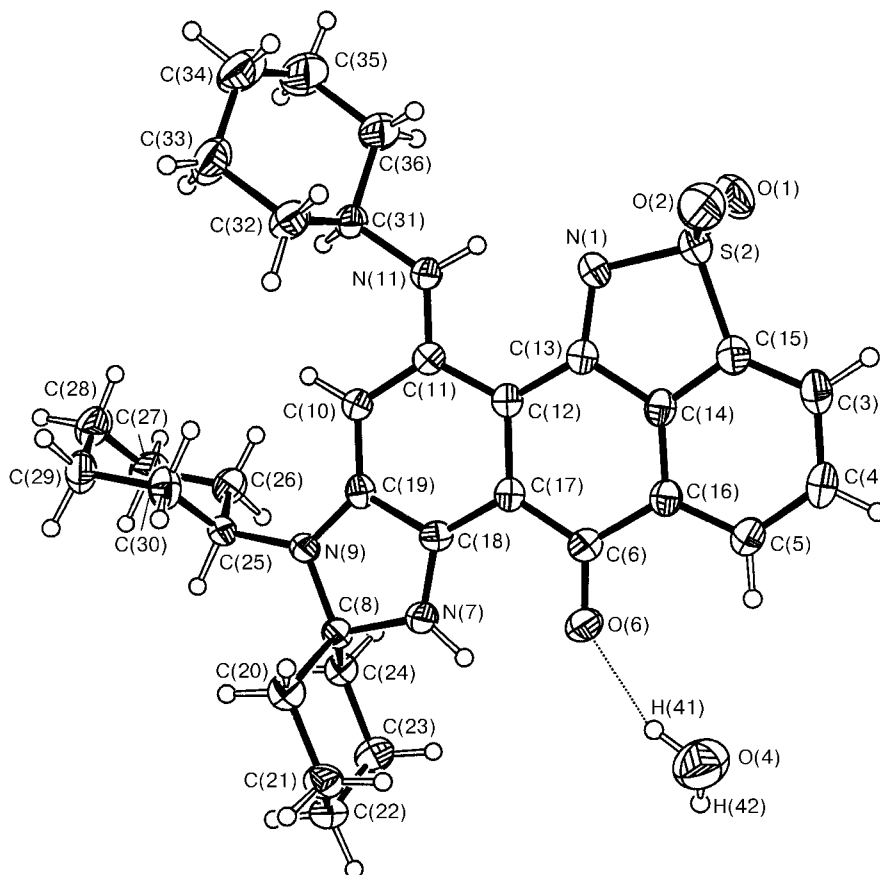


Рис. 1. ORTEX [18] — диаграмма структуры I

В отличие от большинства полициклических ароматических соединений в исследованной нами структуре отсутствует стопочная упаковка. Молекула воды образует водородные связи средней силы с атомами O(6) (O(4)...O(6) 2,912(4) Å,

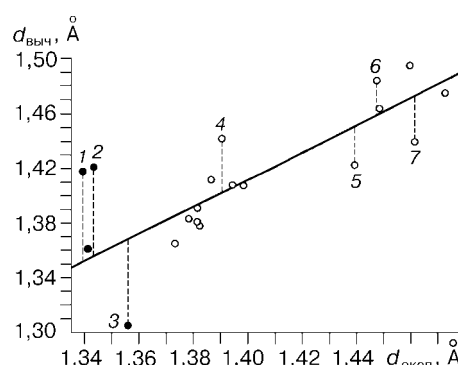
N(41)...O(6) 2,05(6) Å) и N(1)' из соседней молекулы ($1/2-x, y-1/2, 1/2-z$) (O(4)...N(1)' 3,271(4) Å, H(42)...N(1)' 2,48(6) Å). Другие существенные межмолекулярные контакты в структуре отсутствуют.

Поскольку структуры соединений, содержащих изотиазолантроновый фрагмент, отсутствуют в Кембриджской базе данных [5], представляло интерес изучить закономерности строения молекулы I в аспекте π -сопряжения электронодонорных и акцепторных центров в пентациклической системе. Обращают на себя внимание короткие связи N(7)—C(18), N(9)—C(19) и N(11)—C(11). Их длины даже меньше, чем в структурах 1,4-бис(алкиламино)антрахинонов (1,36—1,37 Å [6—8]), а окружение атомов азота — планарное в пределах точности экспериментальных данных. С другой стороны, связь N(1)—C(13) на 0,07 Å длиннее, чем типичная двойная связь C=N, а связь C(12)—C(13) на 0,08 Å короче, чем типичная одинарная связь C—C в ароматических кетонах и хинонах [9]. Эти признаки говорят о сильном сопряжении имино-группы N(1)—C(13) с атомами N(9) и N(11), тогда как атом N(7) сопряжен с карбонильной группой C(6)—O(6). Ранее нами было показано, что имино-группа в хинониминах является довольно слабым акцептором (по крайней мере, в сравнении с карбонилем) [10], однако в структуре I ее акцепторная способность повышается благодаря соседству с SO₂-группой. Сравнение структур, содержащих S,S-диоксоизотиазольный фрагмент, показало, что если иминная связь N(2)=C(2) не сопряжена с сильным π -донором, то ее длина составляет 1,27—1,29 Å, а длина связи S(1)—N(2) составляет 1,66—1,69 Å [11—14]. Если же сопряжение присутствует, то длина связи S—N уменьшается до 1,61—1,63 Å, а длина связи N=C увеличивается до 1,32 Å [15, 16]. В структуре I имино-группа сопряжена с двумя π -донорами одновременно и длина связи N(1)—C(13) соответствует в значительной степени переносу заряда от атомов N(9) и N(11) к фрагменту C=N—SO₂. В окрестностях атома N(1) отсутствуют максимумы в нулевом синтезе электронной плотности, а тепловой параметр атома H(11) и длина связи N(11)—H(11) имеют обычные значения, так что возможность переноса протона от N(11) к N(1) следует исключить.

Для того чтобы изучить способность полуэмпирических методов семейства MNDO (AM1, PM3) воспроизвести электронную структуру I, нами были проведены полуэмпирические расчеты для модельной молекулы, в которой был сохранен пентацикл, а все алкильные заместители были заменены на атомы водорода. Расчеты, проведенные с использованием параметризаций AM1 и PM3, дали довольно близкие результаты, но AM1 приводит к несколько лучшему соответствию вычисленных и экспериментально определенных длин связей C(sp²)—C(sp²) ($r = 0,86$ и $0,82$ Å для AM1 и PM3 соответственно). Поэтому ниже мы будем в основном обсуждать результаты расчетов AM1, которые графически представлены на рис. 2. Наиболее примечательны сильные расхождения между вычисленными и экспериментальными величинами у трех из четырех длин связей C—N. Другим существенным отличием вычисленной геометрии от экспериментальной является тетраэдризация окружения атомов N(7) и N(9), при практически планарном пентацикле величины торсионных углов C—C—N—H составляют 46,0 и 53,6° соответственно. Эти два факта говорят о значительной недооценке сопряжения НЭП атомов N(7) и N(9) с карбонильной и иминной группами соответственно. Различия вычисленных и экспериментальных длин связей C—C находятся в полном соответствии с недооценкой этого сопряжения, наибольшие различия наблюдаются в окружении атома C(12), достигая 0,04 Å. Расчеты на уровне PM3 добавляют к недостаткам, присущим AM1, существенно (на 0,06 Å) завышенную длину связи C(11)—N(11)

Рис. 2. Зависимость между экспериментальными и вычисленными методом АМ1 длинами связей $C(sp^2)-C(sp^2)$ (○) и $C(sp^2)-N$ (●) в структуре I.

Линия соответствует среднеквадратичной прямой, проведенной через точки $C(sp^2)-C(sp^2)$. Цифрами обозначены связи, экспериментальные и вычисленные длины которых различаются наиболее сильно: 1 — N(7)—C(18); 2 — N(9)—C(19); 3 — N(1)—C(13); 4 — C(12)—C(13); 5 — C(11)—C(12); 6 — C(6)—C(17); 7 — C(12)—C(17)



и предсказывают тетраэдризацию окружения атома N(11), что, впрочем, характерно для метода PM3 [17]. Таким образом, полуэмпирические методы не воспроизводят экспериментальную геометрию молекулы I, что является следствием недооценки сопряжения аминогрупп с акцепторами — карбонильной и иминной группами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frenz B.A. Enraf-Nonius SDP-Plus Structure Determination Package, Version 3.0. —Enraf-Nonius. —The Netherlands: Delft, 1985.
2. The DIRDIF-94 Program System./ P.T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens et al. — The Netherlands: University of Nijmegen, 1994.
3. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. — 1993. — **A49**(Suppl.). — S53.
4. Stewart J.J.P. MOPAC6.0, QCPE program No. 455. — 1990.
5. Allen F.H., Kennard O. // Chem. Des. Automat. News. — 1993. — **8**. — P. 31 — 37.
6. Chippendale A.M., Mathias A., Aujla R.S. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1983. — P. 1357 — 1361.
7. Yatsenko A.V., Tafeenko V.A., Zhukov S.G. et al. // Z. Kristallogr. — 1995. — **210**. — P. 969 — 970.
8. Brown C.I., Mitchell G.R. // Acta Crystallogr. — 1982. — **B38**. — P. 3149 — 3151.
9. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II — 1987. — S1 — S19.
10. Yatsenko A.V., Tafeenko V.A., Zhukov S.G. et al. // Struct. Chem. — 1997. — **8**. — P. 197 — 204.
11. Brummer S., Weiss A. // Ber. Bunzenges. Phys. Chem. — 1987. — **91**. — P. 873 — 879.
12. Brigas A.F., Johnstone R.A.W. // Acta Crystallogr. — 1996. — **C52**. — P. 1293 — 1296.
13. Alyes J.A.C., Brigas A.F., Johnstone R.A.W. // Ibid. — P. 1576 — 1579.
14. Britcher S.F., Cochran D.W., Phillips B.T. et al. // J. Org. Chem. — 1983. — **48**. — P. 763 — 767.
15. Saenger W., Hettler H. // Chem. Ber. — 1969. — **102**. — P. 1468 — 1479.
16. Page P.C.B., Vahedi H., Stocks B. Private communication to Cambridge Crystallographic Data Centre, 1996 (code NADLUZ).
17. Smith D.A., Ulmer C.W., Gilbert M.J. // J. Comput. Chem. — 1992. — **13**. — P. 640 — 650.
18. McArdle P. // J. Appl. Crystall. — 1995. — **28**. — P. 65.

Московский государственный университет

им. М.В. Ломоносова,

119899 Москва

Воробьевы Горы

НИИ органических полупродуктов и красителей

Статья поступила

5 декабря 1997 г.