

УДК 548.737

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФЛУОРЕНА, 9-ФЛУОРЕНОНА И 9-ДИЦИАНОМЕТИЛЕНФЛУОРЕНА

© 2013 г. Л. А. Четкина, В. К. Бельский

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва

E-mail: vkb@rfbr.ru

Поступила в редакцию 15.11.2010 г.

Обобщены результаты рентгеноструктурных исследований кристаллов производных флуорена, 9-флуоренона и 9-дицианометиленфлуорена – индивидуальных соединений, кристаллосольватов, молекулярных комплексов и комплексов с переносом заряда. Обсуждаются некоторые наиболее интересные характеристики геометрии и конформации молекул, особенности упаковки молекул в кристалле. В трех таблицах приведены структурные формулы 95-ти соединений и степени достоверности определения кристаллической структуры (R -факторы).

DOI: 10.7868/S0023476112040042

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Особенности строения молекул и кристаллов по данным рентгеноструктурного анализа

1.1. Производные флуорена, его кристаллосольваты и молекулярные комплексы с переносом заряда

1. 2. Производные 9-флуоренона, его кристаллосольваты, кристаллогидраты и комплексы

1. 3. Производные 9-дицианометиленфлуорена, его кристаллосольваты и комплексы

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы опубликованы обзоры, охватывающие структуры нескольких классов органических соединений, кристаллы которых исследованы методом рентгеноструктурного анализа (РСА): антрахиноны и родственные соединения [1], бензохиноны [2], нафтохиноны [3], тетрацианозтилен и его трициановинильные производные [4], мостиковые *орто*, *орто*-бисфенолы и родственные соединения [5], производные индан-1,3-диона и индан-1,3-дицианометилена [6]. В продолжение этих работ в данном сообщении анализируются особенности строения молекул и кристаллов производных флуорена, 9-флуоренона и 9-дицианометиленфлуорена, изученных рентгеноструктурным методом. Производные флуорена содержат активную метиленовую группу, способную вступать в реакции конденсации. Незамещенный флуорен образует комплексы с переносом заряда (КПЗ) с молекулами сильных электроноакцепторов. Полинитрозамещенные 9-флуоренона и 9-дицианометиленфлуорена образуют уникальный класс электроноакцепторных

молекул и широко используются при образовании КПЗ в качестве эффективных сенсibilизаторов в электрофотографии и во многих других областях. Наличие дицианометиленовой группы в положении 9 молекулы флуорена приводит к повышению эффективности акцептора при образовании кристаллосольватов и комплексов с широким спектром интересных практически важных физико-химических свойств [7, 8].

В настоящей работе использованы результаты собственных структурных исследований [9–20], обобщающих работ для ряда нитрозамещенных флуорена, флуоренона, дицианометиленфлуорена [21, 22], библиографические сведения из Кембриджского банка структурных данных (CSD) [23, 24], материалы из научных периодических изданий, включая 2009 г.

1. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ И КРИСТАЛЛОВ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

1.1. Производные флуорена, его кристаллосольваты и молекулярные комплексы с переносом заряда

В табл. 1 представлены изученные методом РСА производные флуорена с незамещенной метиленовой группой в положении 9, кристаллосольваты и молекулярные комплексы. В этих соединениях атом С9 пятичленного цикла флуорена находится в sp^3 -состоянии. Структура флуорена (1), родоначальника этого класса органических соединений, определенная по данным фотометода [25], уточнена по данным дифрактометрического эксперимента при комнатной [20] и при низкой (159 К) [26] температурах. В кристалле молекула занимает частное положение на зеркальной плос-

Таблица 1. Производные флуорена, его кристаллосольваты и молекулярные комплексы с переносом заряда

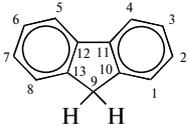
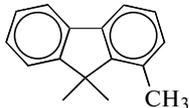
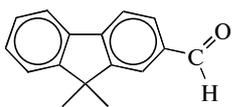
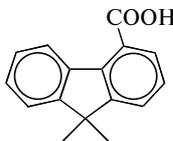
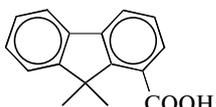
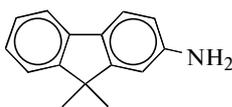
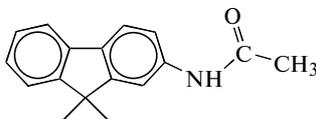
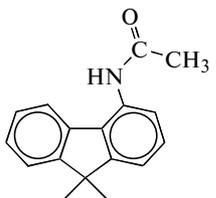
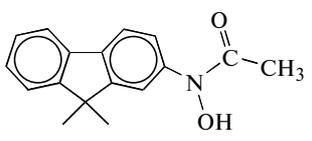
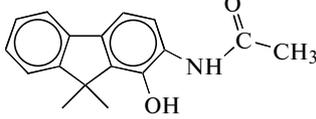
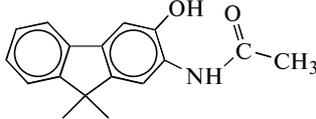
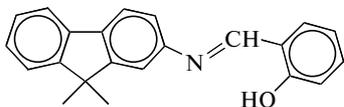
	Формула	R-фактор	Литература
1.		0.144 0.056 0.043 159 K	[25] [20] [26]
2.		0.059	[27]
3.		0.042	[28]
4.		I 0.037 II 0.045	[29]
5.		0.054	[30]
6.		0.043	[31]
7.		0.038 0.061	[32] [33]
8.		0.083	[34]
9.		0.032 0.049	[35] [36]
10.		0.038	[35]
11.		0.093	[35]
12.		0.049 145 K	[37]

Таблица 1. Продолжение

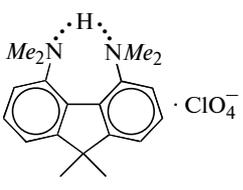
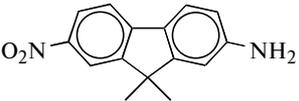
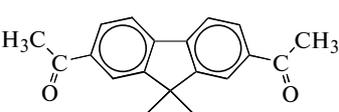
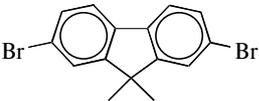
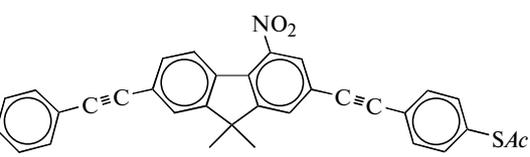
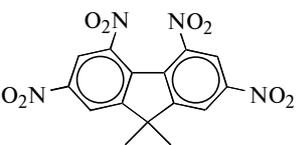
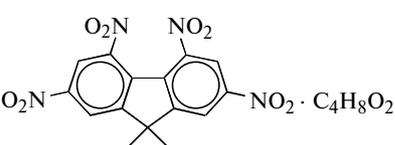
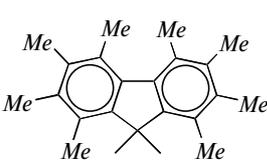
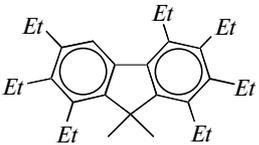
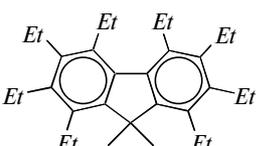
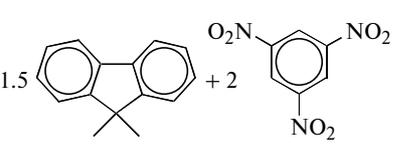
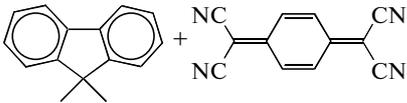
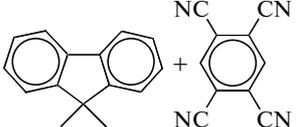
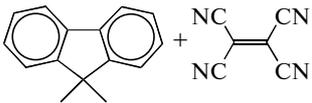
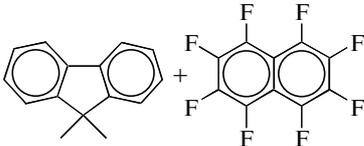
	Формула	<i>R</i> -фактор	Литература
13.		0.061	[38]
14.		0.043	[39]
15.		0.031	[9]
16.		0.035	[10]
17.		0.050	[40]
18.		0.104	[41]
19.		0.059	[11, 21]
20.		0.039 136 K	[42]
21.		0.067	[43]
22.		0.068	[43]
23.		0.051	[44]

Таблица 1. Окончание

	Формула	R-фактор	Литература
24.		0.058	[45]
25.		0.138	[45]
26.		0.120	[45]
27.		0.070 120 K	[46]

кости *m*, проходящей через атом С9 и середину связи С11–С12. Асимметричная часть молекулы плоская, а вся молекула слегка неплоская и имеет слабо выраженную *V*-образную форму с двугранным углом перегиба 1.3° [26]. Геометрические параметры молекулы флуорена, определенные при двух температурах, имеют близкие значения, за исключением длины связи С11–С12, равной 1.491 Å [20] и 1.472 Å [26]. В пятичленном цикле угол при атоме С9 равен 102.7°, а длина связи С9–С10 1.504 Å совпадает со стандартной длиной связи С(*sp*³)–С(*sp*²) [47]. В бензольном кольце эндциклические углы при атомах С1 и С4 уменьшены, а при атомах С2, С3, С10, С11 увеличены относительно 120°, что характерно для молекул, имеющих пятичленный цикл, конденсированный с бензольным кольцом [48]. Кристаллическая структура 1-метилфлуорена (**2**) решена по данным рентгеновской порошковой дифракции [27].

Молекула **3** почти плоская, альдегидная группа в положении 2 образует двугранный угол 4.4° с плоскостью бензольного кольца, с которым она связана. Слабое межмолекулярное взаимодействие С9–Н…О' с наиболее коротким контактом С…О' (3.501 Å) приводит к образованию циклического centrosимметричного димера [28]. Такие же centrosимметричные димеры найдены в структурах соединений **4** (модификация **I**) и **5** с сильной межмолекулярной Н-связью (ММВС) О1–Н…О2' с расстоянием О1…О2' 2.644 Å [29], 2.632 Å [30] при среднестатистическом значении 2.72 Å [49]. Однако в модификации **II** соединения **4** Н-связь образуется между кристаллографически неэквивалентными молекулами и не вклю-

чает центр симметрии, хотя последний присутствует в кристалле. В этой модификации ММВС тоже сильные – расстояния О1…О2' равны 2.628 и 2.662 Å [29]. Геометрические параметры флуоренового ядра в молекулах 4-карбоксифлуорена и 1-карбоксифлуорена близки к полученным в молекуле самого флуорена [20, 26].

В молекуле 2-аминофлуорена (**6**) аминогруппа пирамидальная с суммой углов при атоме азота 347°, длина связи С–N равна 1.372 Å и совпадает с усредненным значением (1.375 Å) для ароматических азосоединений [47]. В кристалле не образуются ММВС NH…N, а существуют только слабые взаимодействия NH…Ph и CH…N. Обе связи N–H аминогруппы направлены к плоскостям соседних ароматических колец, образуя Н-связь N–H…π. Таким образом, ароматическое незамещенное кольцо действует как двойной акцептор водородной связи, а в кристалле образуются бесконечные зигзагообразные цепочки Н–N–Н…Ph…Н–N–Н…Ph [31].

Соединения **7–11** флуорена с ацетиламинозаместителем в положении 2 (**7**) и 4 (**8**), гидроксипроизводные N–ОН, С1–ОН и С3–ОН (**9–11**) изучены методом РСА с целью сопоставления геометрических параметров с канцерогенной активностью этих соединений [32–36]. Показано, что длины связей и валентные углы молекул (**9–11** и **7, 8**) имеют близкие значения, что видно из приведенной в [35] полной таблицы. В ацетиламиногруппе длины связей N–С (*Ph*) 1.422–1.446 Å, С=О 1.222–1.236 Å, N–С 1.336–1.373 Å, С–С (*Me*) 1.475–1.513 Å близки к стандартным значениям этих связей в азосоединениях [47]. Двугранный угол между ацетиламиногруппой и плоско-

стью флуорена составляет 44° (**7**), 50° (**8**), 16.6° (**9**), 18.2° (**10**), 11.8° (**11**). В кристаллической структуре **7** молекулы связаны ММВС $\text{NH}\cdots\text{O}$ ($=\text{C}$) длиной $\text{N}\cdots\text{O}$ 2.954 \AA , образуя ленты, стабилизированные параллельной укладкой ароматических колец. В кристалле **8** такая же ММВС коротче ($\text{N}\cdots\text{O}$ 2.868 \AA) при среднестатистическом значении 2.89 \AA [49]. Все три гидроксипроизводных ацетиламинофлуорена (**9–11**) образуют Н-связи: в кристалле **9** ММВС $\text{N}-\text{OH}\cdots\text{O}(=\text{C})$ ($\text{O}\cdots\text{O}$ 2.690 \AA) образуют бесконечные цепочки, в **10** имеются сильная внутримолекулярная водородная связь (ММВС) $\text{C1OH}\cdots\text{O}(=\text{C})$ ($\text{O}\cdots\text{O}$ 2.507 \AA) и слабая ММВС $\text{NH}\cdots\text{O}(=\text{C})$ ($\text{N}\cdots\text{O}$ 3.115 \AA), в **11** — одна сильная ММВС $\text{C3OH}\cdots\text{O}(=\text{C})$ ($\text{O}\cdots\text{O}$ 2.677 \AA). Обсуждаются возможные причины различной биологической активности этих трех производных [35].

Соединение **12** участвует в качестве лиганда при образовании комплексов титана и исследовано методами РСА (при 145 K) и ЯМР [37]. Представляло интерес сравнение геометрии “свободной” молекулы **12** и этой же молекулы в качестве лиганда титанового комплекса. В молекуле **12** образуется сильная ММВС между гидроксильной группой и иминным атомом азота $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ длиной 2.528 \AA . В ионном соединении **13** катион 4,5-бис(диметиламино)флуорена в кристалле располагается на оси 2, проходящей через атом C9 и середину расстояния $\text{C4}\cdots\text{C5}$. Атомы C4 , C5 отклоняются на 0.1 \AA от средней плоскости остальных атомов C флуорена, атомы азота отклонены в разные стороны от этой плоскости на 0.23 \AA . Расположение связей атомов азота тетраэдрическое. Расстояние $\text{N}\cdots\text{N}$ очень короткое (2.626 \AA), водородная связь $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ почти линейная (178°). Обсуждается влияние стерических факторов на Н-связь этого типа [38].

Определена структура дизамещенных флуорена в положениях 2, 7 с разными (**14**) и одинаковыми (**15**, **16**) заместителями. В молекуле 2-амино-7-нитрофлуорена (**14**) углеродный остов почти плоский с углом перегиба двух фенильных колец 4.0° . Нитрогруппа развернута на 5.7° к плоскости своего кольца. Длины связей и валентные углы флуоренового фрагмента близки к полученным в самом флуорене [20, 26], за исключением укороченного расстояния $\text{C11}-\text{C12}$ 1.457 \AA . Одна из связей $\text{N}-\text{H}$ аминогруппы в кристалле образует ММВС вилочного типа с атомами кислорода нитрогруппы $\text{N1H}\cdots\text{O1}$ и $\text{N1H}\cdots\text{O2}$ ($\text{H}\cdots\text{O1}$ 2.48 \AA , $\text{H}\cdots\text{O2}$ 2.52 \AA). Такое же укороченное расстояние $\text{C11}-\text{C12}$ 1.453 \AA найдено в пятичленном цикле молекулы 2,7-диацетилфлуорена (**15**). В целом эта молекула слегка изогнута, хотя отдельные циклы флуоренового ядра плоские. Присоединение ацетильных групп в положениях 2, 7 мало влияет на геометрические параметры трициклической системы. Усредненные длины связей аце-

тильных групп близки к среднестатистическим значениям [47]. Флуореновое ядро молекулы **16** также почти плоское: двугранный угол между боковыми циклами 3.5° , углы центрального цикла с боковыми составляют 2.0° и 1.6° . Присоединение атомов брома приводит к небольшому увеличению эндоциклических углов при атомах C в положениях 2, 7 до 122.0° и 123.1° . В упаковке молекул в кристалле отмечен сильно укороченный межмолекулярный контакт $\text{Br1}\cdots\text{Br2}'$ 3.588 \AA . Это расстояние значительно меньше удвоенного ван-дер-ваальсового радиуса атома Br (3.94 \AA) и меньше верхней границы (3.79 \AA) специфического межмолекулярного взаимодействия [50]. Величина угла $\text{C2}-\text{Br1}\cdots\text{Br2}'$ 161.6° свидетельствует о направленности специфического взаимодействия. На основе флуорена синтезированы и изучены физико-химическими методами соединения, которые могут быть использованы как возможные молекулярные электронные устройства. Из них методом РСА изучено тризамещенное производное флуорена **17** [40].

2,4,5,7-Тетранитрофлуорен (**18**), содержащий активную метиленовую группу, способную вступать в реакции конденсации, широко известен и изучается как органический π -акцептор электронов. Синтез этого соединения описан в [51, 52]. Наличие четырех нитрогрупп во флуореновом ядре значительно увеличивает реакционную способность флуорена вследствие активации метиленовых протонов. Методом РСА проведено исследование **18** и его кристаллосольвата с 1,4-диоксаном (1 : 1) (**19**). Монокристаллы **18** оказались двойниками, чем авторы [41] объясняют высокий R -фактор и небольшую точность геометрических параметров молекулы, имеющей симметрию 2. Кристаллосольват **19** неустойчив на воздухе, съемка проводилась с образца, помещенного в капилляр в атмосферу азота [11, 21]. Геометрия молекулы 2,4,5,7-тетранитрофлуорена в кристаллосольвате определена с большей точностью, чем в [41]. Наличие четырех электроноакцепторных нитрогрупп, особенно в пространственно напряженных положениях 4 и 5, приводит к изменению геометрических параметров флуоренового ядра по сравнению с полученными в незамещенном флуорене [20, 26]. Плоскостность молекулы нарушается: двугранный угол между плоскими крайними кольцами равен 8.4° , между центральным циклом и крайними кольцами 4.1° и 4.3° . Углы разворота нитрогрупп 5.7° в положении 2, 13.4° в положении 7, 43.5° и 40.4° в положениях 4, 5 с поворотом в одну сторону; при этом внутримолекулярное невалентное расстояние $\text{O4}\cdots\text{O5}$ равно 2.89 \AA при удвоенном ван-дер-ваальсовом радиусе атома кислорода по разным данным 3.04 \AA [53], 2.58 \AA [54, 55], 2.68 \AA [56]. В кристаллосольвате **19** молекула 1,4-диоксана, имеющая конформацию кресла, разупорядочена по трем положениям [11, 21].

Определены также структуры сильно перегруженных молекул **20–22**. В октазамещенных флуоренах **20** и **22** отталкивание заместителей в положениях 4, 5 приводит к значительному отклонению от плоскостности флуоренового ядра, которое приобретает скрученную конформацию, характеризующуюся торсионными углами C4C11C12C5 21.0° в **20** [42] и 29.6° в **22**. Этильные группы в **22** располагаются попеременно вверх и вниз относительно флуоренового ядра. В гептаэтилфлуорене **21** ядро молекулы почти плоское, торсионный угол C4C11C12C5 всего 2.5°, в тризамещенном крайнем кольце этильные группы ориентированы в одном направлении, а в другом кольце они располагаются попеременно по разные стороны относительно плоскости кольца [43].

Изучены структуры молекулярных комплексов с переносом заряда, образуемых незамещенным флуореном в качестве донора электронов и электроноакцепторными молекулами состава 1.5 : 2 (**23**) и 1 : 1 (**24–27**). В кристалле **23** одна из трех молекул флуорена занимает в элементарной ячейке частное положение и принимает две различные ориентации, связанные центром симметрии. Таким образом, асимметричная ячейка содержит 1.5 молекулы флуорена и 2 молекулы 1,3,5-тринитробензола. Молекулы акцептора и донора располагаются в смешанных стопках с межплоскостными расстояниями 3.42 и 3.46 Å [44]. Структуры трех молекулярных комплексов **24–26** с сильными акцепторными центросимметричными молекулами разупорядочены, так как молекула флуорена занимает два равновероятных положения в центрах симметрии. Кроме РСА для этих комплексов проведены спектроскопический анализ и теоретические расчеты [45]. В молекулярном комплексе с октафторнафталином (**27**) молекула флуорена также статистически разупорядочена с занятостью 0.5 по двум положениям, связанным центром симметрии. Молекула октафторнафталина центросимметрична. В кристалле приблизительно плоские молекулы комплекса образуют бесконечные цепочки из чередующихся молекул донора и акцептора. Наблюдаются укороченные межмолекулярные контакты H...F с расстояниями, меньшими 2.6 Å, при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов 2.53–2.67 Å по данным [53, 55, 57].

1.2. Производные флуоренона, его кристаллосольваты, кристаллогидраты и комплексы

Наиболее многочисленными оказались соединения флуоренона, представленные в табл. 2, кристаллическая и молекулярная структура которых определена методом РСА. В этих соединениях центральный атом пятичленного цикла флуоренона C9 находится в sp^2 -состоянии, что вызы-

вает изменение длин связей и валентных углов с участием этого атома по сравнению с производными флуорена. Флуоренон (**28**) имеет необычные спектроскопические и фотохимические свойства. Рентгеноструктурное исследование показало, что обе независимые молекулы в общем положении плоские в пределах 0.025 и 0.016 Å. В бензольных кольцах усредненные значения длин связей C–C 1.383 Å, эндоциклические валентные углы при атомах C1, C8, C4 и C5 уменьшены, а при остальных атомах увеличены относительно 120°, как и в молекуле флуорена [20, 26], что обусловлено сочленением бензольных колец с центральным пятичленным циклом. В центральном цикле усредненные для эквивалентных связей межатомные расстояния C11–C12 1.475 Å, C9–C10 1.486 Å близки к стандартной величине для связи C(sp^2)–C(sp^2) 1.478 Å [47], длина связи C10–C11 равна 1.390 Å, длина связи C=O 1.220 Å равна усредненной величине для карбонильной группы, внутренний валентный угол C9C10C11 108.4° уменьшен на 2°, а C10C9C13 105.8° увеличен на 3° по сравнению с найденными в молекуле флуорена [20, 26]. В кристалле молекулы упакованы в слой. Две молекулы в асимметричной ячейке почти параллельны с двугранным углом 5.9°. Коротких межмолекулярных контактов не наблюдается [58]. В структуре с металлоорганическим комплексом молибдена Mo₄(η³-аллил)₄Cl₂(OH)₂(CO)₈ молекула 9-флуоренона является мостиком между молекулами комплекса и образует сильную ММВС между карбонильной группой и ОН-группой комплекса длиной 2.770 Å. В кристалле молекулы флуоренона расположены парами около центров инверсии с сильным π-π-взаимодействием с расстоянием между плоскостями 3.61 Å [92].

Изучены структуры монозамещенных флуоренона (**29–34**). 4-Изопропилфлуоренон (**29**), как и сам флуоренон, привлекает внимание необычностью спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств. Геометрические параметры в общем близки к найденным в молекуле флуоренона [58] и свидетельствуют о слабом влиянии изопротильной группы на геометрию флуоренонового ядра. Флуореновый фрагмент плоский в пределах 0.022 Å. Изопротильная группа развернута относительно замещенного кольца на угол 67.1°, в ней длины связей соответствуют стандартным для sp^3 -гибридизации атома C, а валентные углы близки к тетраэдрическим [19]. В процессе изучения методом ²H ЯКР нескольких соединений, имеющих нелинейные Н-связи (угол О–Н...О меньше 150°), определена структура 1-гидроксифлуоренона (**30**). В этой структуре образуется слабая ММВС ОН...О между гидроксильной (C–ОН 1.353 Å) и карбонильной (C=O 1.226 Å) группами с расстоянием О...О 3.036 Å и углом ОН...О 131°, а также ММВС средней силы между этой же ОН-

Таблица 2. Производные 9-флуоренона, его кристаллосольваты и комплексы

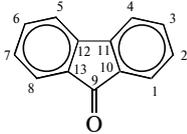
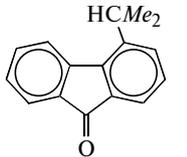
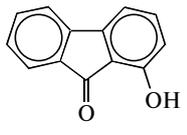
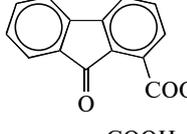
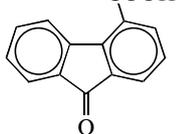
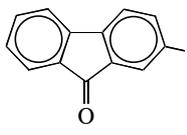
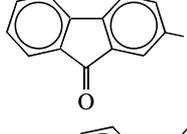
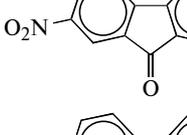
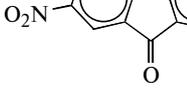
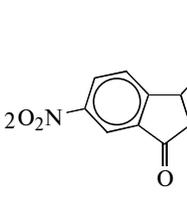
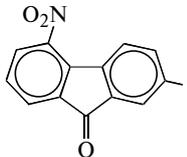
	Формула	R-фактор	Литература
28.		0.056	[58]
29.		0.052	[19]
30.		0.030	[59]
31.		0.047	[60]
32.		0.068	[61]
33.		0.110	[62]
34.		0.046	[63]
35.		0.068	[64]
36.		0.027	[65]
37.		0.059 120 K	[66]
38.		0.035	[15, 21]

Таблица 2. Продолжение

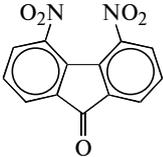
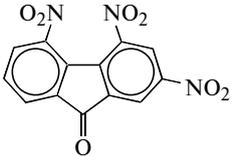
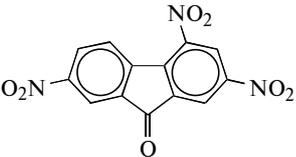
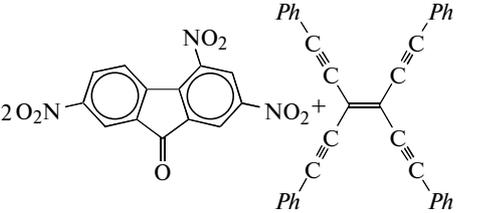
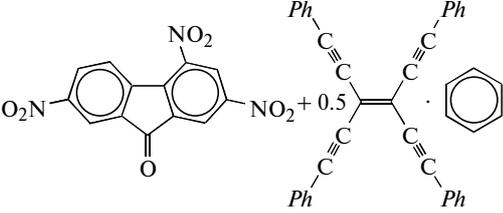
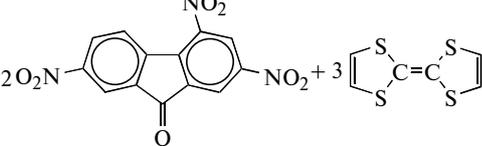
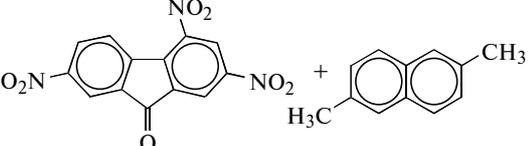
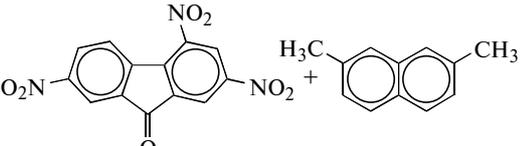
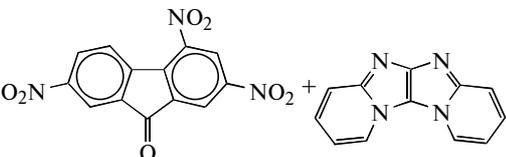
	Формула	R-фактор	Литература
39.		0.032	[15, 21]
40.		0.033	[14, 21]
41.		I 0.057 II 0.064	[67] [68]
42.		0.049 0.047 85 K	[69] [70, 71]
43.		0.059	[69]
44.		I 0.041 II 0.050	[72]
45.		0.073	[73]
46.		0.096	[73]
47.		0.046	[74]

Таблица 2. Продолжение

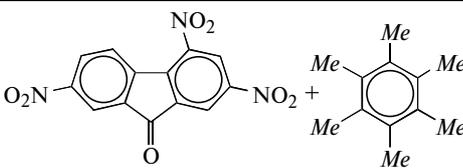
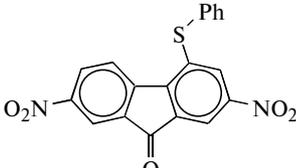
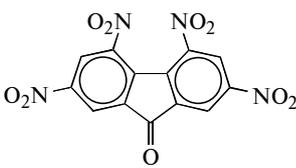
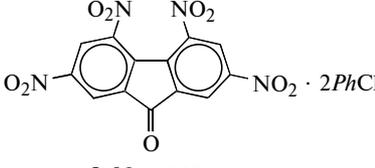
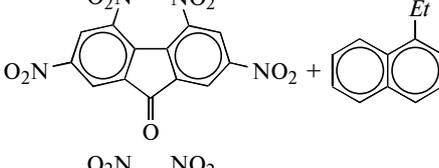
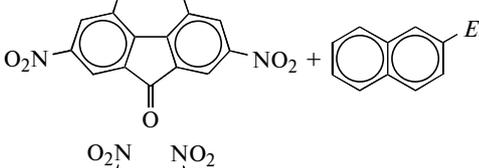
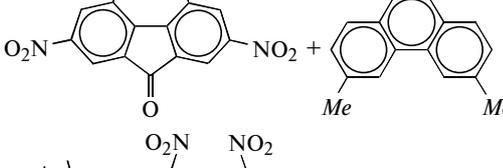
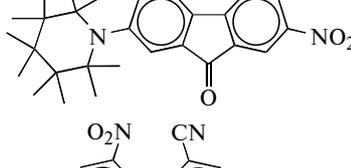
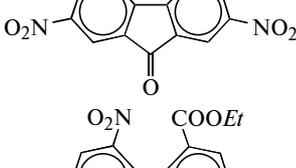
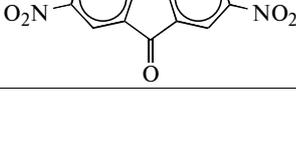
	Формула	R-фактор	Литература
48.		0.063	[75]
49.		0.033	[13, 21]
50.		0.053 0.073	[17, 21] [76]
51.		0.076	[77]
52.		0.046	[78]
53.		0.034	[79]
54.		0.031	[78]
55.		0.088	[18]
56.		0.044	[16, 21]
57.		0.047	[80]

Таблица 2. Продолжение

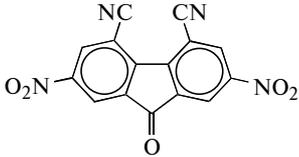
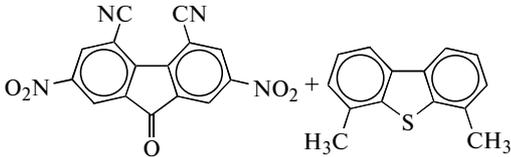
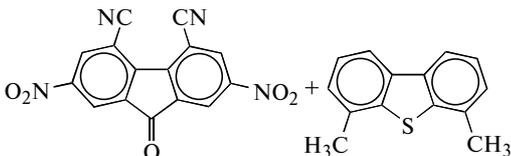
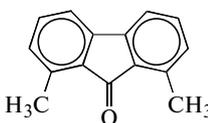
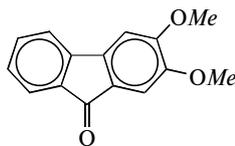
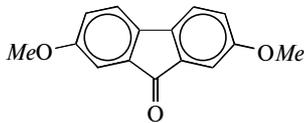
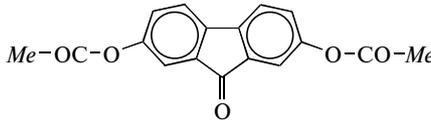
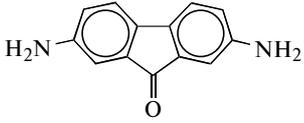
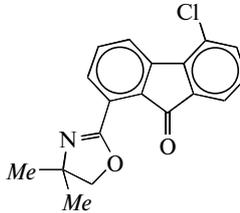
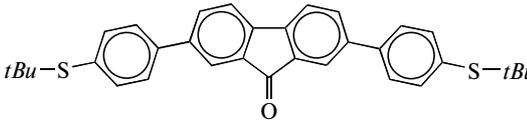
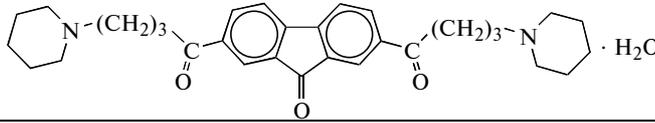
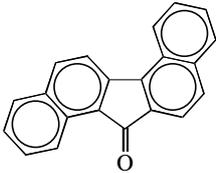
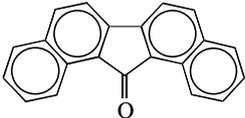
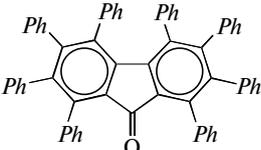
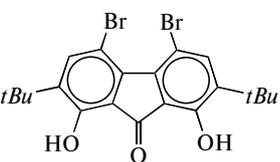
	Формула	R-фактор	Литература
58.		0.054	[81]
59.		0.063	[81]
60.		0.068	[81]
61.		0.035	[82]
62.		0.068	[83]
63.		0.034	[12]
64.		0.035	[12]
65.		0.064	[84]
66.		0.038	[85]
67.		0.088	[86]
68.		0.063	[87]

Таблица 2. Окончание

	Формула	R-фактор	Литература
69.		0.052	[89]
70.		0.054	[88]
71.		0.078 223 K	[90]
72.		0.036	[91]

группой и карбонильным атомом кислорода соседней молекулы с расстоянием $O \cdots O$ 2.822 Å и углом $OH \cdots O$ 140°, т.е. OH-группа участвует в бифуркатной H-связи. В кристалле молекулы связаны в спиральные цепочки с помощью ММВС [59]. При изучении в кристаллах геометрии водородных связей типа $O-H \cdots O=C$ и роли этих связей в упаковке молекул была определена структура 1-карбоксихлорофлуорена (31). Молекула плоская, причем карбоксильная группа тоже находится в этой плоскости и образует сильную ММВС с соседней кетонной группой с расстоянием $O(H) \cdots O$ 2.596 Å и углом $O-H \cdots O$ 174° [60]. В другом изомере с карбоксильной группой в положении 4 (32) только флуореновая часть молекулы почти плоская, а карбоксильная группа $COOH$ развернута на угол 26.5° относительно плоскости флуоренона. В кристалле молекулы образуют centrosymmetric H-связанные циклические димеры с сильной ММВС $OH \cdots O$ длиной 2.642 Å (усредненное значение этой связи 2.72 Å [49]). Неактивность этого соединения для образования комплексов с переносом заряда по сравнению с активным соединением 31 можно объяснить нахождением карбоксигруппы в положении 4, что приводит к димерам и препятствует образованию КПЗ [61]. На основе данных фотометода определена структура 2-бромкетохлорофлуорена (33), состоящая из плоских молекул [62].

Нитрозамещенные флуоренона широко используются в качестве сенситизаторов элек-

трофотографических слоев на основе карбазолсодержащих полимеров. С увеличением количества нитрогрупп в ряду нитрофлуоренонов их сенситизирующая способность возрастает [93]. Электроноакцепторные свойства молекуле флуоренона придает наличие таких замещающих групп, как нитрогруппа NO_2 и цианогруппа $C \equiv N$ [8, 94, 95]. Нитропроизводные флуоренона образуют КПЗ с молекулами органических электронодоноров. В структуре 2-нитрофлуоренона (34) флуореноновое ядро молекулы практически плоское с максимальным отклонением атомов 0.028 Å. Нитрогруппа образует с плоскостью ядра угол 6.6°, валентный угол при атоме C2, связанном с NO_2 -группой, $C1C2C3$ увеличен до 123°, что характерно для ароматических нитросоединений [96]. В кристалле молекулы 34 образуют стопки [63].

Проведено рентгеноструктурное исследование 2,7-динитрофлуоренона (35) и его двух КПЗ состава 1 : 1 (36) и 2 : 1 (37). Сродство к электрону соединения 35 составляет $E_A = 1.85$ эВ [94]. В 35 молекула в целом плоская, повороты NO_2 -групп вокруг связей $C2-N$ и $C7-N$ соответственно равны 11° и 4°. В комплексе 36 углы разворота нитрогрупп относительно плоского ядра флуоренона составляют 1.4° и 15.9°, в кристалле молекулы динитрофлуоренона и тетрагидрофульвалена располагаются попеременно в бесконечных колонках [65]. В элементарной ячейке комплекса 37 акцепторная молекула 2,7-динитрофлуоренона нахо-

дится в общем положении, а донорная молекула — в центре симметрии. Структура кристалла слоистая. В каждом слое молекулы донора и акцептора удерживаются многочисленными слабыми Н-связями типа $C-H\cdots O=C$ и $C-H\cdots O-N$, причем одна из нитрогрупп участвует в бифуркатной водородной связи [66]. На способность нитрозамещенных флуоренона увеличивать чувствительность электрофотографических слоев и их реакционную способность влияют количество и местонахождение нитрогрупп. С целью изучения свойств и строения этого ряда соединений осуществлен синтез и проведено рентгеноструктурное исследование двух изомеров: 2,5-динитрофлуоренона (**38**) и 4,5-динитрофлуоренона (**39**), а также 2,4,5-тринитрофлуоренона (**40**). Молекулы **39** и **40** содержат нитрогруппы в стерически напряженных положениях 4 и 5, что приводит к нарушению плоскостности флуоренового ядра. Максимальный выход атомов С из средней плоскости, проведенной через атомы С1–С13, составляет 0.051 Å (**38**), 0.213 Å (**39**) и 0.225 Å (**40**) (молекула незамещенного флуоренона плоская в пределах 0.025 Å [58]). Отдельные циклы флуоренового ядра практически плоские с двугранным углом между бензольными кольцами 3.9° (**38**), 13.6° (**39**), 14.0° (**40**), само ядро имеет скрученную конформацию, называемую также пропеллерообразной. Пространственные затруднения в молекулах нитрозамещенных приводят к большим углам поворота нитрогрупп относительно плоскости ядра и деформациям внешних валентных углов. Углы поворота NO_2 -групп относительно плоскости “своего” кольца в **38** составляют 11.7° в положении 2 и 32.0° в положении 5, в **39** 38.2° и 35.3°, в **40** 26.8° и 32.6° в положениях 4 и 5 соответственно, 13.1° в положении 2. Нитрогруппы в положениях 4 и 5 в молекулах **39** и **40** поворачиваются вокруг связей С–N в одну сторону. При этом связи С–N сильно наклонены к плоскости кольца: в **38** угол наклона связи С5–N равен 7.3°, в **39** этот угол составляет –8.6° для связи С4–N и 10.5° для связи С5–N, в **40** 6.2° для связи С2–N, 10.1° для связи С4–N и –10.6° для связи С5–N. Стерическая напряженность и некопланарность с флуореновым ядром нитрогрупп в положениях 4 и 5 приводит к снижению электроноакцепторного характера за счет уменьшения сопряжения, поэтому величины эндоциклических углов при атомах С4 и С5 мало отличаются от 120°. Внутримолекулярное невалентное расстояние $O\cdots O$ между атомами кислорода нитрогрупп в положениях 4 и 5 равно 2.858 Å (**39**) и 2.754 Å (**40**) при удвоенном ван-дер-ваальсовом радиусе атома кислорода 3.04 Å [53], 2.58 Å [54, 55], 2.68 Å [56], 3.16 Å [57]. Полученные результаты РСА согласуются с сенсibiliзирующей способностью нитрофлуоренонов [14].

2,4,7-Тринитрофлуоренон (**41**) является одним из наиболее эффективных и широко распростра-

ненных сенсibiliзаторов светочувствительных органических полимерных материалов [93]. Это соединение как сильный акцептор со сродством к электрону $E_A = 2.05$ эВ [8, 94, 95] образует комплексы с переносом заряда с донорными органическими молекулами (**42–48**). 2,4,7-Тринитрофлуоренон кристаллизуется в двух модификациях (**I** и **II**) моноклинной системы. В **II** один атом кислорода нитрогруппы в положении 2 занимает статистически две позиции с заселенностями 0.64 и 0.36. Флуореновое ядро в **I** и **II** практически плоское, как и в других производных флуорена и флуоренона. Относительно этого ядра из атомов С1–С13 нитрогруппы повернуты вокруг связей С–N на разные углы: в положении 2 угол поворота составляет 3.7° (**I**), 14.1° (**II**), в положении 7 15.3° (**I**), 16.2° (**II**), а в стерически напряженном положении 4, где оказываются близкими NO_2 -группа и атом Н5 монозамещенного бензольного кольца, эти углы равны 32.7° (**I**), 46.4° (**II**). Увеличение внутренних валентных углов ССС при NO_2 -группах в положениях 2, 7 до усредненных величин 124.3° (**I**), 123.4° (**II**) является обычным в нитрофлуоренах [11, 41], нитрофлуоренонах [14, 15, 63, 64] и других нитроароматических соединениях [96]. Однако в стерически напряженном положении 4 этот угол близок к 120°: 121.9° (**I**), 121.8° (**II**), что можно объяснить меньшим влиянием нитрогруппы в положении 4 на бензольное кольцо из-за понижения ее реакционной способности [8, 15]. Упаковка молекул в кристаллах двух модификаций различная: слоистая в **I** и каркасная структура с псевдодимерами в **II**. Определены спектральные характеристики модификации **II** [68].

Соединение **41** образует ряд молекулярных комплексов разного состава, структура которых определена методом РСА. 2,4,7-Тринитрофлуоренон и тетраакис(фенилэтинил)этен образуют высокоупорядоченный донорно-акцепторный π -комплекс (**42**) состава 2 : 1, структура которого определена при комнатной [69] и низкой (85 К) [70, 71] температурах. Эти же составляющие КПЗ **42** образуют клатратное соединение с бензолом (**43**) состава 1 : 0.5 : 1 [69]. Акцепторные молекулы в кристаллах **42** и **43** занимают общее положение, а донорные находятся в центрах симметрии. Молекулы бензола в клатрате **43** находятся в полостных каналах, которые отсутствуют в упаковке молекул КПЗ **42**.

Получены структурные характеристики и спектрально изучен перенос заряда двух полиморфов (**I**, **II**) комплекса тринитрофлуоренона и тетрааифульвалена состава 2 : 3 (**44**). Полиморфы **I** и **II** имеют одинаковые пространственные группы и число молекул в ячейке ($P\bar{1}$, $Z = 2$), но различные упаковки молекул в структуре. Асимметричная часть ячейки содержит одну молекулу

акцептора в общем положении и три половинки centrosимметричных молекул донора [72]. Состав КПЗ 2,4,7-тринитрофлуоренона с донорными молекулами (**45–48**) одинаков – 1 : 1. В кристаллах **45** молекула акцептора занимает общее положение, молекула 2,6-диметилнафталина – два частных положения в центрах симметрии, а в кристаллах **46** обе молекулы комплекса находятся в общем положении. В обеих структурах молекулы почти плоские и укладываются в слои посредством слабых ММВС С–Н...О. Показано, что комплекс **45** термодинамически более стабилен, чем комплекс **46**, так как имеет большее число межмолекулярных контактов С–Н...О [73]. Вместе с рентгеноструктурным исследованием двух изомеров тетразапенталенов определена кристаллическая структура КПЗ **47** с донорной молекулой одного из изомеров [74]. Молекулы комплекса в кристалле упакованы попеременно в колонки, причем плоскости акцепторных и донорных молекул не совсем параллельны: среднее расстояние между плоскостями 3.3 Å, угол между ними 8.0°. В **48** геометрические параметры молекулы 2,4,7-тринитрофлуоренона близки к полученным для индивидуальной молекулы [67, 68], углы поворота нитрогрупп 5.1°, 40.2° и 3.0° в положениях 2, 4, 7 соответственно. В кристалле акцепторные и донорные молекулы располагаются попеременно в параллельных плоскостях, отстоящих на расстоянии 3.25 Å [75]. В структуре **49** тиофенильный заместитель развернут на 15.4° относительно плоскости крайнего кольца и не создает стерического напряжения с атомом Н5, при этом фенильное кольцо заместителя почти перпендикулярно (77.6°) плоскости флуоренового ядра [13, 21]. Как и в других нитрозамещенных флуорена [11, 41] и флуоренона [15, 63, 64, 67, 68], электроноакцепторные нитрогруппы несколько изменяют конформацию молекулы: искажаются эндоциклические валентные углы и нарушается плоскостность флуоренового ядра. Углы разворота NO₂-групп в положениях 2 и 7 равны 5.0° и 15.9°.

Среди нитропроизводных флуоренона наибольшей активностью как акцептор обладает 2,4,5,7-тетранитрофлуоренон (**50**) со сродством к электрону $E_A = 2.2$ [94], 2.35 эВ [8]. Получение и исследование этого соединения [51, 52, 97] связано с проблемой создания новых материалов для электрофотографии [93]. Результаты РСА 2,4,5,7-тетранитрофлуоренона получены независимо в двух лабораториях [17, 76]. Две независимые молекулы *A* и *B* занимают общее положение в ячейке. Флуореновое ядро имеет пропеллерообразную конформацию с максимальным выходом атомов С из средней плоскости через атомы С1–С13 до 0.203 Å (*A*) и 0.105 Å (*B*) [17, 21]. Отталкивание нитрогрупп в положениях 4 и 5 вызывает поворот этих групп вокруг связей С–N, наклон этих свя-

зей и деформацию флуоренового ядра. В последнем двугранные углы между внешними кольцами равны 12.5° и 6.2° [17], 10.6° и 4.9° [76]. В стерически затрудненных нитрогруппах в положениях 4 и 5 наблюдается неравнозначность длин связей N–O: их усредненные значения для молекулы *A* 1.215 и 1.239 Å [17], 1.221 и 1.228 Å [76], для молекулы *B* 1.209 и 1.279 Å [17], 1.226 и 1.253 Å [76] (стандартная длина связи N–O 1.22 Å [47, 96]). Группы CNO₂ плоские. Углы поворота NO₂-групп вокруг связей С–N в положениях 4 и 5 находятся в пределах 27.4°–41.4°, в положениях 2 и 7 в пределах 7.5°–16.5° [17]. Кроме того, связи С–N сильно наклонены к плоскости кольца: С4–N на угол 12.8° (*A*), 6.6° (*B*), а С5–N на угол –9.4° (*A*), –10.7° (*B*) [17]. Степень деформации ядра молекулы *B* значительно меньше, чем молекулы *A*. Нитрогруппы в стерически напряженных положениях 4 и 5 повернуты относительно плоскости ядра в одну сторону с наименьшим внутримолекулярным расстоянием между атомами О 2.763 Å (*A*) и 2.700 Å (*B*) [17] при удвоенном ван-дер-ваальсовом радиусе атома кислорода 2.58–3.12 Å [53–57]. В кристалле молекулы *A* и *B*, группируясь парами, образуют слоистую структуру.

Соединение **50** как сильный электроноакцептор легко образует КПЗ с донорными молекулами. Кристаллосольват с хлорбензолом состава 1 : 2 (**51**) изучен при низкой температуре (150 К) [77]. Геометрия флуоренового ядра близка к полученной для чистого соединения (**50**) [17, 76], углы разворота нитрогрупп в положениях 2, 4, 5, 7 соответственно равны 9.2°, 29.8°, 35.6° и 3.1°, отражая стерическую перегруженность нитрогрупп в положениях 4 и 5. В кристалле образуются бесконечные смешанные колонки. В комплексах 1 : 1 тетранитрофлуоренона с 1-этилнафталином (**52**), 2-этилнафталином (**53**) и 3,6-диметилфенантроном (**54**) геометрические параметры флуоренового ядра мало отличаются от полученных в [17, 76]. Средние расстояния между π-системами почти плоских молекул акцептора и донора составляют 3.45 Å (**52**), 3.40 Å (**53**, **54**) и согласуются с ван-дер-ваальсовой “толщиной” ароматического кольца (3.40–3.50 Å [53–57]). В результате рентгеноструктурного исследования кристалла **55** установлено место замещения одной из нитрогрупп соединения **50** на пиперидиновое кольцо, которое занимает положение 7. Конформация молекулы определяется стерическими затруднениями между NO₂-группами в положениях 4 и 5, как это наблюдалось в других полинитрозамещенных флуоренона [14, 15, 17]: нарушена плоскостность флуоренового ядра (выход отдельных атомов С до 0.077 Å), сильно деформированы соседние CNO₂-группы в положениях 4 и 5 (отсутствует плоскостность этих групп) длины двух связей N–O в этих группах увеличены до нереальных значений 1.52 и 1.58 Å при стандартной величине 1.22 Å [96].

Аномальное поведение нитрогрупп в положениях 4 и 5 может быть связано с пространственными факторами и неточностью локализации атомов этих групп, имеющих высокие тепловые колебания. Такая же деформация геометрии нитрогрупп в положениях 4 и 5 найдена в молекуле 2,4,5,7-тетранитрофлуоренона в комплексе с металлопорфирином [98]. Пиперидиновое кольцо имеет конформацию кресла, характерную для этого гетероцикла.

Синтез и сродство к электрону соединения **56**, а также нескольких замещенных 4-цианофлуоренонов описаны в [8]. Замена нитрогруппы в положении 4 на линейную цианогруппу в **56** (сродство к электрону $E_A = 2.30$ эВ [8]) приводит к наибольшему углу поворота NO_2 -группы в положении 5 (50.7°), углы поворота NO_2 -групп в положениях 2 и 7 равны 2.0° и 16.4° . Строение молекулы согласуется с геометрическими закономерностями для нитрозамещенных флуорена [11, 41], флуоренона [14, 15, 17] и цианозамещенных бензола [99]. В целом флуореновое ядро молекулы имеет пропеллерообразную конформацию. Такой же конформацией обладает ядро молекулы в [14, 15, 17]. Синтез и определение кристаллической структуры акцепторного хромофора **57** составляют часть решения проблемы получения новых фотопроводящих олигомеров, используя различные физико-химические методы [80]. В элементарной ячейке кристалла этил-2,5,7-тринитрофлуоренон-4-карбоксилата (**57**) две независимые молекулы имеют следующие углы поворота заместителей: для нитрогрупп в положении 2 — 1.4° (2.1°), в положении 7 — 6.5° (1.1°), в положении 5 — 39.6° (35.7°), для карбоксилата в положении 4 — 30.6° (37.1°). Пространственные затруднения между нитрогруппой в положении 5 и карбоксилатной группой в положении 4 приводят к нарушению плоскостности флуоренонового ядра, которое приобретает пропеллерообразную форму. В кристалле каждая из независимых молекул образует centrosимметричные пары, которые частично перекрываются в проекции и отстоят на расстояниях 3.34 и 3.47 Å [80].

Синтез новых π -акцепторов (**58**, **59**), молекулярного комплекса (**60**) и их изучение методом РСА связано с большой проблемой освобождения природного газа от серы [81]. В **58** введение линейных цианогрупп в положения 4 и 5 сильно уменьшает стерическое напряжение в молекуле, флуореновое ядро почти плоское с двугранным углом между внешними кольцами 5.8° . В **59** с объемными атомами брома в положениях 4 и 5 этот угол составляет 25.6° . В КПЗ **60** π -акцепторная молекула 4,5-дициано-2,7-динитрофлуоренона и донорная молекула 2,6-диметилдибензотиофена в кристалле расположены параллельно с межплоскостным расстоянием 3.4 Å. Удивительно, что взаимодействие компонентов комплекса **60**

приводит к увеличению двугранного угла между внешними кольцами акцептора с 5.8° до 14.1° . В кристалле комплекса образуются попеременно слои из акцепторных и донорных молекул, но эти слои некопланарны [81].

Определены структуры дизамещенных флуоренона **61–68** с заместителями, отличными от нитро- и цианогрупп. 1,8-Диметилфлуоренон (**61**) в ряду других метил- и аминозамещенных флуоренона представляет интерес из-за своих особых биологических свойств, в частности канцерогенных. Геометрические параметры молекулы **61** близки к полученным для флуоренона [58], молекула плоская и имеет некристаллографическую плоскость симметрии, проходящую через связь $\text{C}=\text{O}$ перпендикулярно плоскости молекулы. В кристалле молекулы образуют centrosимметричные пары [82]. Изучены структуры двух изомеров: ромбических кристаллов 2,3-диметоксифлуоренона (**62**) [83] и моноклинных кристаллов 2,7-диметоксифлуоренона (**63**) [12], а также 2,7-диацетоксифлуоренона (**64**) [12]. Известно, что 2,7-диоксифлуоренон и его замещенные широко используются в различных областях, на их основе синтезированы противовирусные препараты, высокопрочные полимеры, эстрогены. Для выяснения причин высокой эффективности 2,7-диоксизамещенных флуоренона синтезированы и исследованы методом РСА соединения **63** и **64**. В молекуле **63** конденсированная трициклическая система плоская в пределах 0.010 Å с выходом карбонильного атома O на 0.036 Å. Метоксигруппы имеют *транс*- и *цис*-ориентацию относительно связанных с ними колец. В молекуле **64** флуореновое ядро уплощено в пределах 0.027 Å, выход атома O карбонильной группы равен 0.078 Å, что может быть связано с довольно коротким межмолекулярным контактом этого атома $\text{O}\cdots\text{H}1'$ 2.56 Å, сама молекула имеет некристаллографическую симметрию оси 2, проходящей через связь $\text{C}=\text{O}$. Угол поворота плоскости ацетоксигруппы в положении 2 составляет 69.7° , в положении 7 — 62.7° . Геометрические характеристики трициклической системы в молекулах **63**, **64** определяются изменением гибридизации атомов C (главным образом в положениях 2, 7, 9), зависящей от донорных или акцепторных свойств заместителей [100]. Длины связей в **63** соответствуют донорным свойствам метоксигруппы (удлинение связей $\text{C}1-\text{C}2$, $\text{C}2-\text{C}3$ и укорочение связи $\text{C}2-\text{O}$), а в **64** — акцепторным свойствам ацетоксигруппы (укорочение связей $\text{C}1-\text{C}2$, $\text{C}2-\text{C}3$ и удлинение связи $\text{C}2-\text{O}$) [12] относительно найденных в незамещенном флуореноне [58].

Структура 2,7-диаминофлуоренона **65** определена по данным фотометода [84]. Флуореновое ядро молекулы плоское, длины связей указывают на небольшое взаимодействие бензольных колец и карбонильной группы центрального цикла.

Синтезировано соединение **66** и проведен его РСА [85]. При исследовании нового класса материалов — производных флуоренона с повышенной люминесценцией в твердом состоянии проведен синтез и изучена кристаллическая структура соединения **67**. Молекула находится в общем положении; флуореновое ядро и бензольные кольца в положениях 2, 7 копланарны. Концевые *трет*-бутилтиогруппы отклоняются от этой плоскости в разные стороны. В кристалле молекулы образуют centrosимметричные димеры за счет ММВС: карбонильный атом О одной молекулы образует две Н-связи С—Н \cdots О с соседней молекулой длиной О \cdots Н 2.54 и 2.55 Å при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов 2.45–2.72 Å [53–57]. Установление характерных димеров в кристалле позволило авторам [86] проследить процесс фото- или электровозбуждения в этом соединении. Соединение **68** (тилорон моногидрат) относится к активным фармакологическим агентам, его кристаллическая структура изучена для корреляции: структура–биологические свойства. В молекуле оксобутильные группы имеют зигзагообразную конформацию и копланарны с центральным флуореновым хромофором. Два внешних пиперидиновых кольца имеют конформацию кресла. Кристаллическая структура стабилизирована упаковкой пиперидиновых колец и Н-связями между молекулами воды и атомами азота пиперидинового кольца. Стереохимия и молекулярная геометрия этих лекарств связана с их биологической активностью [87].

Определены структуры двух дибензофлуоренонов. В **69** молекула находится в общем положении, а в **70** имеет кристаллографическую плоскость симметрии *m*, проходящую через связь С=О и середину связи С11–С12 пятичленного цикла. Молекула **69** менее плоская, чем молекула **70**: двугранный угол между нафталиновыми ядрами составляет 6.0° в **69** и 1.9° в **70**. Близость карбонильной группы и атома Н конденсированного бензольного кольца приводит к отталкиванию и небольшой перегруженности в молекулах. Внутримолекулярные контакты С=О \cdots Н в структурах **69** и **70** одинаковые (О \cdots Н 2.48 Å, О \cdots Н–С 124°). В **69** есть еще укороченный внутримолекулярный контакт Н \cdots Н (2.07 Å). Данные РСА и результаты ЯМР-спектроскопии соединений **69**, **70** допускают, что взаимодействие С=О \cdots Н в обеих молекулах может отвечать слабой ММВС [88]. Из сильно перегруженных производных флуоренона определены кристаллические структуры соединений **71** и **72**. Октафенилфлуоренон **71** наряду с другими полифенил-полициклическими ароматическими углеводородами может служить строительным блоком для очень больших органических структур [90]. В кристалле молекула **71** занимает частное положение с осью 2, проходящей через связь С=О. Большая перегруженность молекулы

приводит к скручиванию флуоренового ядра (торсионный угол С4С11С12С5 равен 33.3°) и развороту фенильных заместителей почти перпендикулярно средней плоскости ядра, особенно в положениях 2 и 3. Сильная напряженность между фенильными кольцами наблюдается в положениях 4 и 5, где расстояние С \cdots С между ними всего 3.12 Å. Необычным свойством соединения **71** является его нерастворимость в органических растворителях [90]. Синтез и исследование строения производного 1,8-дигидроксифлуоренона **72**, содержащего две гидроксильные группы рядом с карбонильной группой, позволило использовать это соединение для изучения двойной электрофильной активации карбонильных соединений [91]. В кристалле **72** содержатся две симметрически независимые, но близкие по геометрии молекулы. Карбонильный атом кислорода принимает участие в двух ММВС, а ММВС отсутствует. В обеих молекулах две ММВС почти симметричны, но удлинены: в молекуле **1** расстояния С=О \cdots ОН 2.739 и 2.754 Å, в молекуле **2** — 2.746 и 2.744 Å (среднее значение расстояния О \cdots О 2.746 Å). Наличие атомов Вг в положениях 4 и 5 приводит к деформации внешних валентных углов и удлинению связи С11–С12 до 1.520 Å. Однако расстояние Вг \cdots Вг (3.331 Å) остается много короче удвоенного ван-дер-ваальсового радиуса этого атома (3.94 Å) [55]. Среднее расстояние С=О (1.248 Å) больше, чем в молекуле флуоренона [58]. Таким образом, спектроскопические и рентгеновские данные показали способность карбонильных соединений взаимодействовать одновременно с несколькими электрофильными агентами [91].

1.3. Производные дицианометиленфлуорена, его кристаллосольваты и комплексы

Замена карбонильной группы в производных флуоренона в положении 9 на дицианометиленовую группу приводит к значительному повышению электроноакцепторных свойств соединений. Сродство к электрону в дицианометиленовых производных флуорена увеличивается на 0.25–0.50 эВ [8, 94, 95]. В табл. 3 приведены структурные формулы производных дицианометиленфлуорена, его кристаллосольватов и комплексов. В структуре 9-дицианометилен-2,7-дибромфлуорена **73** молекула находится в общем положении, два плоских внешних кольца образуют двугранный угол 1.4° с выходом из этих колец атомов Вг на 0.06 и -0.03 Å. Плоскость дицианометиленовой группы развернута относительно плоскости флуоренового ядра на угол 5.8°. Кристаллическая структура содержит слои молекул, образованные за счет слабого донорно-акцепторного взаимодействия Вг \cdots Н на расстояниях 3.17 и 3.23 Å. Эти расстояния на 0.2–0.3 Å короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов [101]. Соединение **73**

Таблица 3. Производные 9-дицианометиленфлуорена, его кристаллосольваты и комплексы

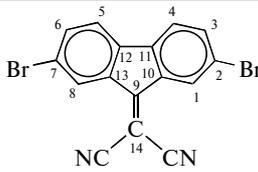
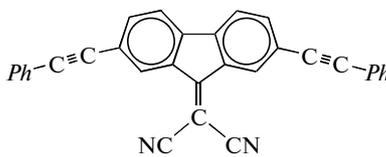
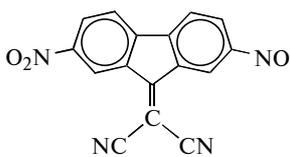
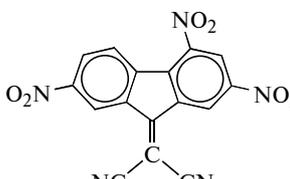
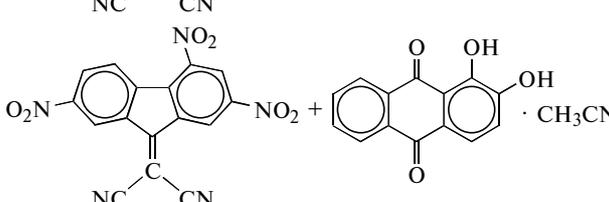
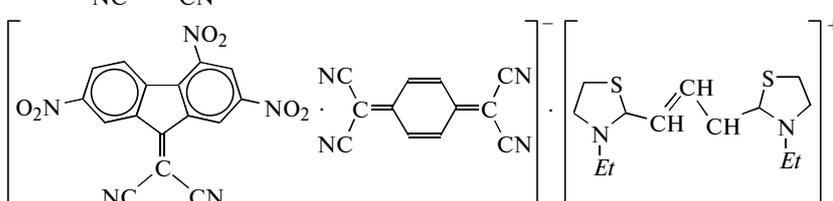
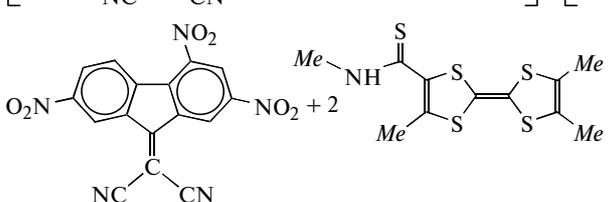
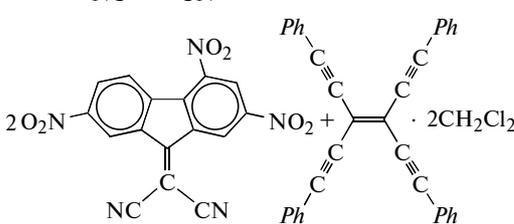
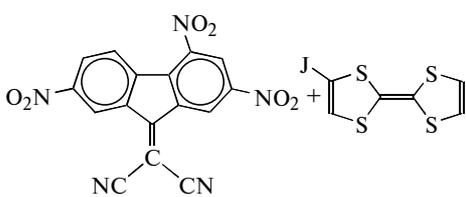
	Формула	R-фактор	Литература
73.		0.079	[101]
74.		0.058	[102]
75.		0.089	[103]
76.		0.125	[104]
77.		0.046	[105]
78.		0.114	[106]
79.		0.054 150 K	[107]
80.		0.054 100 K	[70, 71]
81.		0.130 150 K	[108]

Таблица 3. Продолжение

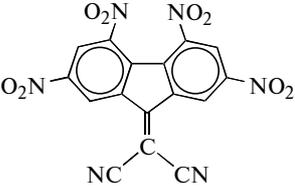
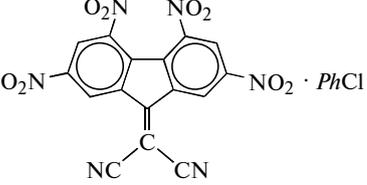
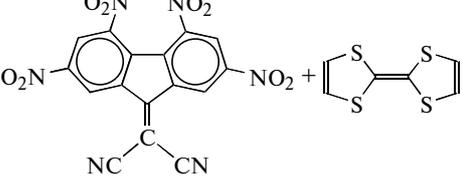
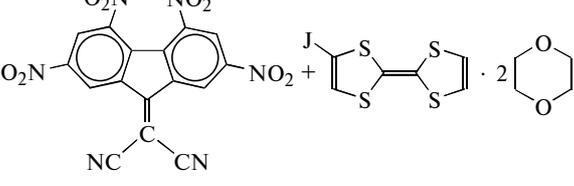
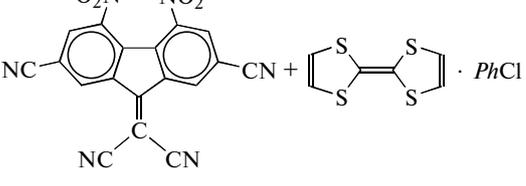
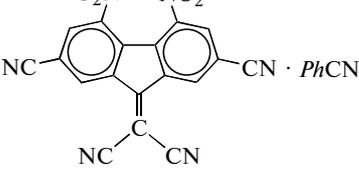
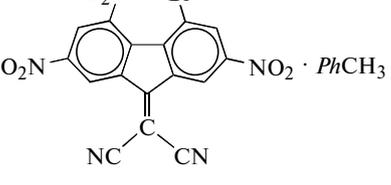
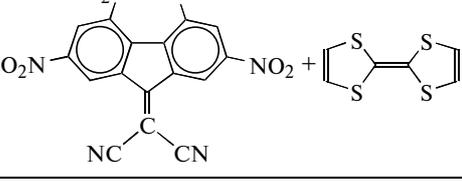
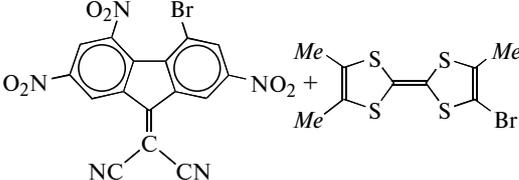
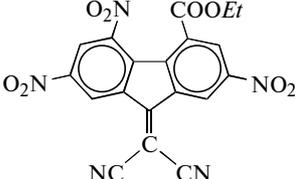
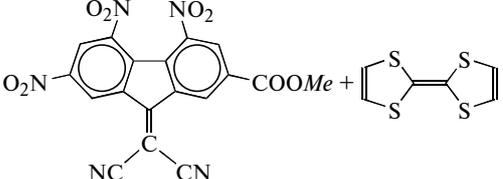
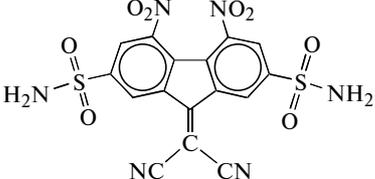
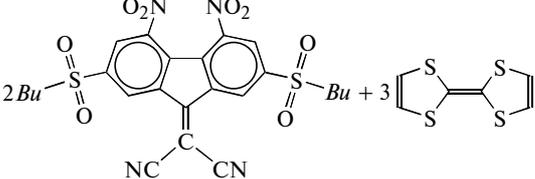
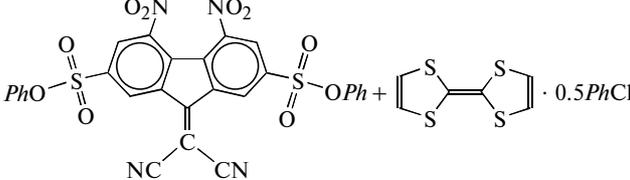
	Формула	R-фактор	Литература
82.		0.050	[109]
83.		0.038 150 K	[77]
84.		0.069 150 K	[22]
85.		0.034 150 K	[108]
86.		0.059 150 K	[22]
87.		0.047 120 K	[110]
88.		0.055 120 K	[111]
89.		I 0.057 120 K II 0.062 120 K	[111]

Таблица 3. Окончание

	Формула	R-фактор	Литература
90.		0.045 120 K	[111]
91.		0.067 110 K	[112]
92.		α 0.065 β 0.041	[113]
93.		0.041 150 K	[114]
94.		0.058	[115]
95.		0.049 150 K	[115]

является исходным компонентом в химических реакциях получения новых соединений с широким спектром использования их свойств, в том числе соединения **74**. В [102] для **74** и ряда других производных 9-дицианометиленфлуорена приводятся синтез, спектроскопические и структурные характеристики, абсорбционные свойства, электрохимия и теоретические расчеты. Рентгеноструктурный анализ **74** показал, что 9-замещенная циклическая система флуорена плоская и с ней почти копланарно фенильное кольцо одной из концевых фенилацетиленовых групп (двугранный угол 4.7°), а между собой фенильные кольца

образуют двугранный угол 66.8° . Длина связи C9=C14 удлинена до 1.360 \AA [102].

Далее в табл. 3 представлены соединения 9-дицианометиленфлуорена, молекулы которых содержат нитрогруппы, а также их кристаллосольваты и комплексы. Для ряда нитропроизводных 9-дицианометиленфлуорена изучены фотопроводящие свойства и проведен РСА с целью установления связи структура–электрические свойства [7, 103, 104, 109, 116]. Соединение **75** с нитрогруппами в положениях 2, 7 обладает высокой фотопроводимостью [103]. Молекула в кристалле находится на оси 2, ядро флуорена плоское. 9-Дицианометилен-2,4,7-тринитрофлуорен **76** относится к

числу сильных акцепторов со сродством к электрону $E_A = 2.45$ эВ [94, 95], 2.55 эВ [8]. Молекула этого соединения в кристалле имеет симметрию 2, так что непарная NO_2 -группа статистически разупорядочена равновероятно в положениях 4 и 5. Пятичленное кольцо и дицианометиленовая группа плоские, последняя образует угол 2.3° со средней плоскостью флуоренового ядра. Угол между бензольными кольцами 3.2° , нитрогруппы в положениях 2 и 4 образуют с плоскостью ядра углы 7.8° и 19.3° . Слишком низкое значение угла поворота NO_2 -группы в положении 4 (19.3°) по сравнению с полученными в других производных нитрозамещенных флуоренона и дицианометиленфлуорена может быть связано с неупорядоченностью и вследствие этого неточным определением положения атомов O в этой нитрогруппе [103, 117].

9-Дицианометилен-2,4,7-тринитрофлуорен образует более сильные комплексы (**77–81**), чем 2,4,7-тринитрофлуоренон [103]. Определена структура молекулярного комплекса **77** состава 1 : 1 : 1. Сольватная молекула ацетонитрила образует H-связь $\text{OH}\cdots\text{N}$ с β -гидроксигруппой ализарина длиной 2.72 \AA , близкой к среднестатистическому значению 2.79 \AA [49]. В молекуле акцептора плоскость дицианометиленовой группы образует с плоскостью флуоренового ядра угол 3° , 2,7-нитрогруппы повернуты на углы 2.6° и 16° , а 4-нитрогруппа – на угол 44.6° . Для структуры характерно наличие стопок из чередующихся молекул донора и акцептора, в каналах между этими стопками находятся молекулы ацетонитрила [105]. Проведено рентгеноструктурное исследование комплекса **78** состава 1 : 1 : 1, где две молекулы сильных акцепторов входят в анионную часть, а молекула красителя является катионом этой ион-радикальной соли. Флуореновое ядро молекулы 9-дицианометилен-2,4,7-тринитрофлуорена почти плоское, относительно него NO_2 -группы в положениях 2, 7 повернуты на 7° , в положении 4 – на 35° , дицианометиленовая группа образует с ядром угол 9° . В кристаллической структуре выделяются стопки из чередующихся акцепторных молекул с межплоскостным расстоянием 3.30 \AA [106].

В кристалле комплекса **79** состава 1 : 2 молекулы образуют смешанные стопки, анализ длин связей подтвердил слабую степень переноса заряда от донора к акцептору. Молекула 9-дицианометилен-2,4,7-тринитрофлуорен в комплексе, как и в чистом 9-дицианометилен-2,4,7-тринитрофлуорене (**76**) [104], располагается на кристаллографической оси 2, так что одна нитрогруппа разупорядочена между позициями 4 и 5 с одинаковой занятостью. В молекуле акцептора комплекса трициклическая система почти плоская, относительно этой плоскости слишком большое

значение угла поворота (77°) для NO_2 -группы в положении 4 маловероятно, так как атомы O этой нитрогруппы имеют очень большие тепловые колебания, что не позволило уточнить их положения [107]. NO_2 -группа в положении 2 повернута на 5° , а $\text{C}(\text{CN})_2$ -группа всего на 2° . Определена структура донорно-акцепторного комплекса с сольватной молекулой дихлорметана состава 2 : 1 : 2 (**80**). Ранее сообщалось, что такие же комплексы образует молекула 2,4,7-тринитрофлуоренона (соединения **42**, **43** в табл. 2), причем в **42** NO_2 -группа в положении 4 проявляет некоторый ориентационный беспорядок [70, 71]. Кристаллические структуры **80** и **42**, **43** (так называемые “сокристаллы” [77]) имеют похожие черты в геометрии молекул донора и акцептора, а также в стопочной упаковке молекул в кристалле [70, 71]. В структуре КПЗ **81** молекула акцептора в кристалле находится в общем положении, одна нитрогруппа разупорядочена в положениях 4 и 5 с заселенностью позиций 0.74 и 0.26. Такое же разупорядочение наблюдалось в индивидуальном соединении **76** и в комплексе **79**, где молекула акцептора расположена в кристалле на оси 2 [104, 107]. В кристалле **81** молекулы донора и акцептора образуют смешанные стопки [108].

9-Дицианометилен-2,4,5,7-тетранитрофлуорен **82** относится к сильным акцепторам со сродством к электрону $E_A = 2.55$ эВ [94], исследованы его фотопроводящие свойства [7, 93, 116]. Тетразамещенные флуорен-9-дицианометилена легко образуют кристаллосольваты и комплексы (соединения **83–95**). В кристалле **82** две симметрически независимые молекулы расположены на осях 2. Наличие близко расположенных NO_2 -групп в положениях 4 и 5 приводит к сильной перегруженности, которая облегчается за счет разворота нитрогрупп относительно внешнего бензольного кольца вокруг связи C–N на угол 35.8° (34.2°), наклона связи C–N относительно плоскости $\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_{11}$ на угол 9.4° (10.2°) и пропеллерообразной деформации флуоренового ядра молекулы. Нитрогруппа в положении 2 развернута на угол 9.3° (-16.4°). Две симметрически независимые молекулы в кристалле связаны псевдоцентром симметрии. Отмечено, что увеличение числа нитрогрупп в молекулах **75**, **76** и **82** сопровождается увеличением числа межмолекулярных контактов $\text{C}\cdots\text{O}$, их укорочением (до 3.15 \AA [103], 3.01 \AA [104], 2.90 \AA [109]) и увеличением угла $\text{N}-\text{O}\cdots\text{C}$ (до 112° [103], 126° [104], 144° [109]).

Кристаллизацией из хлорбензола получен кристаллосольват **83** состава 1 : 1, аналог (“сокристалл” [77]) кристаллосольвата 2,4,5,7-тетранитрофлуоренона с хлорбензолом состава 1 : 2 (**51**) [77]. Геометрические параметры молекулы акцептора в **83** близки к полученным для чистой молекулы **82**. В пятичленном цикле длина связи $\text{C}_{11}-$

C12 1.482 Å близка к длине стандартной одинарной связи 1.490 Å [47], а экзоциклическая связь C9=C14 1.357 Å длиннее стандартной двойной связи 1.331 Å [47], что указывает на π -сопряжение этой связи с дицианометиленовой группой и отсутствие сопряжения с бензольными кольцами ядра. Флуореновая система имеет *твист*-конформацию, вызванную пространственной перегруженностью между нитрогруппами в положениях 4 и 5: углы поворота NO₂-групп вокруг связей C4–N и C5–N соответственно равны 22.6° и 28.3° (эти связи выходят из своих плоскостей на углы 4.4° и 8.1°), вокруг связей C2–N и C7–N углы равны 15.1° и 7.4°. В кристалле молекулы акцептора и хлорбензола образуют смешанные стопки с почти параллельными плоскостями обеих молекул [77].

В КПЗ **84** состава 1 : 1 молекулы акцептора и донора в кристалле находятся в общем положении. Молекула акцептора имеет конформацию ванны с двугранным углом между плоскими бензольными кольцами 11.2°, а углы этих колец с пятичленным циклом равны 5.8° и 5.6°. Стерическая перегруженность и электростатическое отталкивание NO₂-групп в положениях 4 и 5 приводят к повороту этих групп на 32° и 33° и выходу связей C4–N и C5–N на 0.33 и -0.33 Å из плоскостей бензольных колец. Экзоциклическая двойная связь C9=C14 (1.389 Å) дицианометиленовой группы длиннее полученных в [77, 109]. Упаковка молекул в кристалле характеризуется смешанной стопочной укладкой молекул донора и акцептора со слабым межплоскостным переносом заряда [22]. Та же молекула акцептора образует комплекс с 4-иодтетрафлуорваленом и сольватной молекулой диоксана состава 1 : 1 : 2 (**85**). Введение атомов галогена в донорную молекулу тетрафлуорвалена приводит к усилению межмолекулярных донорно-акцепторных связей, что может быть эффективным в кристаллической инженерии органических проводников и КПЗ [108]. Кристаллические структуры комплексов **81** и **85** содержат смешанные стопки молекул донора и акцептора, молекулы диоксана располагаются в каналах между стопками. Комплекс **86** и кристаллосольват **87** содержат новую, недавно синтезированную молекулу π -электронного акцептора 2,7-дициано-4,5-динитро-9-дицианометиленфлуорена [22]. Замена NO₂-групп на цианогруппы в положениях 2, 7 повышает акцепторную способность этой молекулы. Молекулы акцептора и донора комплекса **86** состава 1 : 1 : 1 в элементарной ячейке кристалла занимают общее положение, а две независимые сольватные молекулы занимают разные центры симметрии и разупорядочены. Как и в **84**, молекула акцептора имеет конформацию ванны с двугранным углом 7.6° между плоскими бензольными кольцами. Нитрогруппы в положениях 4 и 5 развернуты на углы 40°

и 39°, связи C4–N и C5–N выходят из плоскостей колец на 0.22 и -0.31 Å. Длина связи C9=C14 увеличена до 1.379 Å. Укладка в кристалле молекул донора и акцептора такая же, как и в **84** [22]. Та же молекула акцептора образует кристаллосольват **87** с молекулой бензонитрила состава 1 : 1. Кристаллическую структуру характеризуют бесконечные стопки из попеременно расположенных молекул акцептора и бензонитрила. В молекуле акцептора искажения флуоренового фрагмента вызваны близко расположенными NO₂-группами в положениях 4 и 5, двугранный угол между внешними кольцами составляет 15.8°. Дицианометиленовая группа развернута всего на 4° [110].

Определены кристаллические структуры трех соединений с новым электроноакцептором 9-дицианометилен-4-бром-2,5,7-тринитрофлуореном: кристаллосольвата с толуолом (**88**), двух модификаций (триклинной и моноклинной) КПЗ с тетрафлуорваленом (**89**) и КПЗ с 4-бром-4',5,5'-триметилтетрафлуорваленом (**90**) – все структуры состава 1 : 1. Для этих соединений измерены электрохимические характеристики и перенос заряда в КПЗ в растворе и в твердом состоянии [111]. Проведен синтез и определена структура соединения **91** – аналога производного флуоренона (**57**). Искаженная молекулярная конформация типа *твист*-конформации молекулы **91** вызвана стерическим отталкиванием между 4-этоксикарбонильной и 5-нитро-группами, при этом сильно деформируется флуореновое ядро. Отклонения атомов углерода от средней плоскости ядра составляют для атомов C4 0.245 и C5 -0.226 Å, для остальных атомов C ядра находятся в пределах -0.145–0.186 Å [112].

В соединениях **92–95** фрагмент 9-дицианометиленфлуорена содержит стерически напряженные NO₂-группы в положениях 4, 5 и разные заместители в положениях 2, 7. Для нового органического КПЗ определена структура и степень переноса заряда двух полиморфов молекулярного комплекса **92** состава 1 : 1. В α -модификации оба компонента комплекса расположены в общем положении, в β -модификации молекула тетрафлуорвалена занимает центр симметрии, а акцепторная молекула расположена на оси 2; NO₂-группа в положении 7 и COOMe-группа в положении 2 разупорядочены с заселенностью положения 0.5. Геометрические параметры молекул акцептора обеих модификаций имеют близкие значения. Флуореновое ядро молекул сильно деформировано: среднеквадратичное отклонение от его плоскости составляет 0.072 Å (α), 0.088 Å (β), двугранный угол между плоскостями бензольных колец равен 8.09° (α), 9.43° (β). Молекулы приобретают *твист*-конформацию. Углы поворота NO₂-групп в положениях 4 и 5 равны 33.2° и 36.9° (α), 33.6° (β), что типично для 4,5-динитро-

розамещенных флуорена. Разворот дицианометиленовой группы вокруг связи C9=C14 составляет 5.5° (α), 6.6° (β). Степень переноса заряда в комплексе, найденная из ИК-спектра, равна 0.35 (α) и 0.31 (β). Обе модификации имеют смешанную упаковку молекул, характерную для полупроводниковых одномерных органических комплексов [113]. В молекуле **93** флуореновая система принимает *твист*-конформацию аналогично наблюдаемой в других соединениях с объемными заместителями в положениях 4 и 5. Крайние бензольные кольца имеют конформацию “конверта” с выходом атомов C11 и C12 на 0.12 и 0.06 Å. Поворот дицианометиленовой группы вокруг связи C9=C14 длиной 1.358 Å равен 11.5° . NH₂-группы принимают *транс*-ориентацию относительно средней плоскости флуорена, все атомы Н аминогрупп участвуют в ММВС NH...О и NH...N [114]. Определены две кристаллические структуры КПЗ с серосодержащими заместителями в положениях 2, 7 флуоренового ядра состава 2 : 3 (**94**) и 1 : 1 : 0.5 (**95**). В асимметричной ячейке кристалла **94** молекулы акцептора и одна из молекул донора занимают общее положение, а вторая молекула донора занимает частное положение в центре симметрии. Молекула акцептора сильно разупорядочена: разупорядочены и обе нитрогруппы, и обе *n*-бутильные цепочки. В кристалле комплекса молекулы образуют смешанные стопки. В асимметричной ячейке кристалла **95** молекулы акцептора и донора также занимают общее положение, а сольватная молекула хлорбензола расположена в центре симметрии и разупорядочена по двум эквивалентным позициям. В кристалле донорные и акцепторные молекулы расположены почти параллельно друг другу, образуя очень короткие межмолекулярные контакты S...C 3.18–3.32 Å [115] при сумме ванн-дер-ваальсовых радиусов этих атомов 3.61 Å [57].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе данных рентгеноструктурного анализа рассмотрено строение трех классов соединений: производные флуорена, флуоренона, дицианометиленфлуорена, их кристаллосольваты, молекулярные комплексы и КПЗ. Среди них имеются аналоги из разных классов соединений. В бензольных кольцах производных флуорена и флуоренона, кроме нитро- и цианозамещенных производных, внутренние валентные углы ССС у атомов C1, C4, C5, C8 уменьшены относительно 120° на 2° – 3° , у остальных атомов С увеличены, что обусловлено присоединением к бензольным кольцам центрального пятичленного цикла. Геометрические характеристики конденсированной трициклической системы в производных флуорена и флуоренона определяются состоянием гибридизации атомов С (главным образом в поло-

жении 9), а также наличием в положениях 2, 4, 5, 7 замещающих атомов или групп акцепторного или донорного характера.

В структурах нитрофлуоренонов NO₂-группы в положениях 4 и 5 меньше связаны с ядром молекулы (углы поворота вокруг связей C–N достигают 46°), ослабляется акцепторная способность этих нитрогрупп. Наибольший угол поворота NO₂-группы в положении 5 (50.7°) найден в структуре 2,5,7-тринитро-4-цианофлуоренона.

Деформация внутренних валентных углов ССС и нарушение плоскостности флуореновой системы определяют конформацию флуоренового ядра в нитрозамещенных производных флуорена, флуоренона и дицианометиленфлуорена. Отдельные циклы молекул более плоские и образуют небольшие двугранные углы (до 15°) между бензольными кольцами. Искривленную конформацию типа *твист*-конформации приобретает производные дицианометиленфлуорена с объемными заместителями в положениях 4 и 5. Угол поворота C(CN)₂-группы вокруг связи C=C достигает 11.5° . Следует отметить, что в молекулах производных флуоренона и дицианометиленфлуорена с NO₂-группами в стерически напряженных положениях 4 и 5 эндоциклические углы ССС в местах присоединения нитрогрупп немного превышают 120° (в пределах 121.4° – 122.6°). А для других положений нитрогрупп этот угол увеличивается (в пределах 123.4° – 124.3°). Углы поворота NO₂-групп в положениях 2 и 7 часто неравнозначны и не превышают соответственно значений 15.1° и 16.6° .

Авторы выражают благодарность А.В. Дзябченко и А.И. Сташу за помощь в работе с Кембриджским банком структурных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Четкина Л.А., Бельский В.К. // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 5. С. 941.
2. Четкина Л.А., Бельский В.К. // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 1. С. 147.
3. Четкина Л.А., Бельский В.К. // Кристаллография. 1999. Т. 44. № 2. С. 361.
4. Четкина Л.А., Бельский В.К. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 4. С. 638.
5. Четкина Л.А., Бельский В.К. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 4. С. 622.
6. Четкина Л.А., Бельский В.К. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 4. С. 618.
7. Mukherjee T.K. // Tetrahedron. 1968. V. 24. P. 721.
8. Мысык Д.Д., Перепичка И.Ф., Сивченкова Н.М. и др. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1984. № 3. С. 328.
9. Попова Е.Г., Четкина Л.А., Заводник В.Е. и др. // Кристаллография. 1991. Т. 36. Вып. 3. С. 494.

10. Четкина Л.А., Попова Е.Г., Поплавский А.Н., Дюмаев К.М. // Кристаллография. 1991. Т. 36. Вып. 3. С. 497.
11. Семидетко О.В., Четкина Л.А., Бельский В.К. и др. // Кристаллография. 1988. Т. 33. Вып. 6. С. 1294.
12. Попова Е.Г., Четкина Л.А., Соболев А.Н. и др. // Кристаллография. 1991. Т. 36. Вып. 1. С. 82.
13. Чельшева О.В., Четкина Л.А., Бельский В.К., Андриевский А.М. // Кристаллография. 1989. Т. 34. Вып. 5. С. 1020.
14. Семидетко О.В., Четкина Л.А., Бельский В.К. и др. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 2. С. 375.
15. Семидетко О.В., Четкина Л.А., Бельский В.К. и др. // Журн. структур. химии. 1988. Т. 29. № 2. С. 187.
16. Семидетко О.В., Четкина Л.А., Бельский В.К. и др. // Журн. общей химии. 1987. Т. 57. С. 415.
17. Chetkina L.A., Semidetko O.V., Belsky V.K. et al. // Acta Cryst. C. 1987. V. 43. P. 931.
18. Четкина Л.А., Поветьева З.П., Бельский В.К., Беспалов Б.П. // Кристаллография. 1985. Т. 30. Вып. 5. С. 910.
19. Поветьева З.П., Четкина Л.А., Андриевский А.М., Валькова Г.А. // Кристаллография. 1983. Т. 28. Вып. 4. С. 678.
20. Belsky V.K., Zavodnik V.E., Vozzhennikov V.M. // Acta Cryst. C. 1984. V. 40. P. 1210.
21. Чельшева О.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1990.
22. Pererichka I.F., Kuz'mina L.G., Pererichka D.F. et al. // J. Org. Chem. 1998. V. 63. P. 6484.
23. Cambridge Structural Database. Release November 2007, version 5.29.
24. Allen F.H. // Acta Cryst. B. 2002. V. 58. P. 380.
25. Burns D.M., Iball J. // Proc. R. Soc. London. A. 1955. V. 227. P. 200.
26. Gerkin R.E., Lundstedt A.P., Reppart W.J. // Acta Cryst. C. 1984. V. 40. P. 1892.
27. Tremayne M., Kariuki B.M., Harris K.D.M. // J. Mater. Chem. 1996. V. 6. P. 1601.
28. Dobson A.J., Gerkin R.E. // Acta Cryst. C. 1998. V. 54. P. 1890.
29. Blackburn A.C., Dobson A.J., Gerkin R.E. // Acta Cryst. C. 1996. V. 52. P. 1482.
30. Blackburn A.C., Dobson A.J., Gerkin R.E. // Acta Cryst. C. 1996. V. 52. P. 907.
31. Steiner T. // Acta Cryst. C. 2000. V. 56. P. 874.
32. Van Meerssche M., Germain G., Declercq J.P. et al. // Cryst. Struct. Commun. 1980. V. 9. P. 515.
33. Haisa M., Kashino S., Ueno T. et al. // Acta Cryst. B. 1980. V. 36. P. 2306.
34. Van Meerssche M., Germain G., Declercq J.P., Touillaux R. // Cryst. Struct. Commun. 1979. V. 8. P. 119.
35. Neidle S., Subbiah A., Mason A., Islam S.A. // Carcinogenesis. 1981. V. 2. P. 901.
36. Michel A., Eyraud G., Durant F. // Bull. Soc. Chim. Belg. 1982. V. 91. P. 341.
37. Coles S.J., Hursthouse M.B., Kelly D.G., Toner A.J. // Polyhedron. 2000. V. 19. P. 177.
38. Staab H.A., Saupe T., Krieger C. // Ang. Chem. Int. Ed. Engl. 1983. V. 22. P. 731.
39. Fallon L., Ammon H.L. // J. Cryst. Mol. Struct. 1974. V. 4. P. 63.
40. Price Jr.D.W., Tour J.M. // Tetrahedron. 2003. V. 59. P. 3131.
41. Rubin J.M., Mazor R., Bernstein J., Khodorkovsky V. // Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. 2002. V. 217. P. 439.
42. Bazinet P., Tupper K.A., Tilley T.D. // Organometallics. 2006. V. 25. P. 4286.
43. Marks V., Gottlieb H.E., Meiman A. et al. // J. Org. Chem. 2001. V. 66. P. 6711.
44. Mariezcurrena R.A., Russi S., Mombro A.W. et al. // Acta Cryst. C. 1999. V. 55. P. 1170.
45. Arrais A., Voccaleri E., Croce G. et al. // Cryst. Eng. Commun. 2003. V. 5. P. 388.
46. Collings J.C., Batsanov A.S., Howard J.A.K., Marder T.B. // Can. J. Chem. 2006. V. 84. P. 238.
47. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1987. № 12. P. S1.
48. Allen F.H. // Acta Cryst. B. 1981. V. 37. P. 900.
49. Kuleshova L.N., Zorkii P.M. // Acta Cryst. B. 1981. V. 37. P. 1363.
50. Зефиоров Ю.В., Порай-Кошиц М.А. // Журн. структур. химии. 1986. Т. 27. № 2. С. 74.
51. Демьянов П.И., Федорова Г.В., Петросян В.С., Руттов О.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. Т. 10. С. 2403.
52. Семененко Н.М., Абрамов В.Н., Кравченко Н.В. и др. // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. № 2. С. 324.
53. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 441.
54. Зефиоров Ю.В., Зоркий П.М. // Успехи химии. 1989. Т. 58. С. 713.
55. Зефиоров Ю.В. // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 1. С. 122.
56. Зоркий П.М., Стукалин А.А. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 3. С. 568.
57. Rowland R.S., Taylor R. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 7384.
58. Luss H.R., Smith D.L. // Acta Cryst. B. 1972. V. 28. P. 884.
59. Brown T.L., Butler L.G., Curtin D.Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 1172.
60. Cote M.L., Lalancette R.A., Thompson H.W. // Acta Cryst. C. 1996. V. 52. P. 1535.
61. Kennard C.H.L., Smith G., Katekar G.F. // Austral. J. Chem. 1981. V. 34. P. 1143.
62. Griffiths A., Nine R. // Acta Cryst. B. 1970. V. 26. P. 29.
63. Фурманова Н.Г., Андрианов В.И., Андриевский А.М., Поплавский А.Н. // Кристаллография. 1985. Т. 30. Вып. 1. С. 82.
64. Baughman R.G. // Cryst. Struct. Commun. 1982. V. 11. P. 479.
65. Soriano-Garcia M., Toscano R.A., Martinez J.G.R. et al. // Acta Cryst. C. 1989. V. 45. P. 1442.
66. Bosch E., Schultheiss N., Rath N., Bond M. // Cryst. Growth Des. 2003. V. 3. P. 263.

67. Dorset D.L., Hybl A., Ammon H.L. // Acta Cryst. B. 1972. V. 28. P. 3122.
68. Миначева Л.Х., Сергиенко В.С., Страшнова С.Б. и др. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 1. С. 79.
69. Taniguchi H., Hayashi K., Nishioka K. et al. // Chem. Lett. 1994. P. 1921.
70. Diederich F., Philp D., Seiler P. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1994. P. 205.
71. Philp D., Gramlich V., Seiler P., Diederich F. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1995. P. 875.
72. Salmeron-Valverde A., Bernes S. // C.R. Chim. 2005. V. 8. P. 1017.
73. Suzuki T., Fujii H., Miyashi T., Yamashita Y. // J. Organ. Chem. 1992. V. 57. P. 6744.
74. Groziak M.P., Wilson S.R., Clauson G.L., Leonard N.J. // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 8002.
75. Brown J.N., Cheung L.D., Trefonas L.M., Majeste R.J. // J. Cryst. Mol. Struct. 1974. V. 4. P. 361.
76. Baughman R.G. // Acta Cryst. C. 1987. V. 43. P. 933.
77. Batsanov A.S., Perepichka I.F., Bryce M.R., Howard J.A.K. // Acta Cryst. C. 2001. V. 57. P. 1299.
78. Baldwin S.L., Baughman R.G. // Acta Cryst. C. 1993. V. 49. P. 1840.
79. Shah M.C., Bayghman R.G. // Acta Cryst. C. 1994. V. 50. P. 1114.
80. Gravel D., Gauthier S., Brisse F. et al. // Can. J. Chem. 1990. V. 68. P. 908.
81. Seignion M., Macand M., Favre-Reguillon A. et al. // Green Chemistry. 2005. V. 7. P. 413.
82. Johnson O., Jones D.W. // Carcinogenesis. 1986. V. 7. P. 1131.
83. Schade C., Schladt T., Schollmeyer D. Private Communication. R. C. HAYQAA, CSD. 2005.
84. Iball J., Scrimgeour S.N. // Acta Cryst. B. 1977. V. 33. P. 2320.
85. Pansegrau P.D., Rieker W.F., Meyers A.I. // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 7178.
86. Liu Y., Tao X., Wang F. et al. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 6544.
87. Dasari K.B., Srikrishnan T. // J. Chem. Cryst. 2000. V. 30. P. 269.
88. Morris D.G., Higgins S., Ryder K.S. et al. // Acta Cryst. C. 2000. V. 56. P. 570.
89. Morris D.G., Ryder K.S., Howie R.A. // Acta Cryst. C. 1998. V. 54. P. 1542.
90. Tong L., Lau H., Ho D.M., Pascal Jr.R.A. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 6000.
91. Sharma V., Bachand B., Simard M., Wuest J.D. // J. Org. Chem. 1994. V. 59. P. 7785.
92. Amarante T.R., Concalves I.S., Almeida Paz F.A. // Acta Cryst. C. 2009. V. 65. P. m168.
93. Праведников А.Н., Котов Б.В., Тверской В.А. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва. 1978. Т. 23. С. 524.
94. Кампар В.Э., Нейланд О.Я. // Успехи химии. 1977. Т. 46. С. 945.
95. Нейланд О.Я. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. техн. наук. 1981. № 6. С. 63.
96. Садова Н.И., Вилков Л.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. С. 153.
97. Андриевский А.М., Грехова Н.Г., Андропова Н.А. и др. // Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. С. 1961.
98. Grigg R., Trocha-Grimshaw J., King T.J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978. P. 571.
99. Domenicano A., Vaciago A. // Acta Cryst. B. 1979. V. 35. P. 1382.
100. Domenicano A., Vaciago A., Coulson C.A. // Acta Cryst. B. 1975. V. 31. P. 221.
101. Silverman J., Kruronis A.P., Yannoni N.F. // Acta Cryst. B. 1973. V. 29. P. 2022.
102. Wong W.-Y., Lu G.-L., Choi K.-H., Lin Z. // Eur. J. Org. Chem. 2003. P. 365.
103. Silverman J., Krukoni A.P., Yannoni N.F. // Acta Cryst. B. 1968. V. 24. P. 1481.
104. Silverman J., Krukoni A.P., Yannoni N.F. // Acta Cryst. B. 1967. V. 23. P. 1057.
105. Булатов А.В., Лобковская Р.М., Хидекель М.Л. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 1203.
106. Каминский В.Ф., Шубаева Р.П., Атовмян Л.О. // Журн. структур. химии. 1974. Т. 15. № 3. С. 509.
107. Moore A.J., Bryce M.R., Batsanov A.S. et al. // J. Mater. Chem. 1998. V. 8. P. 1541.
108. Batsanov A.S., Bryce M.R., Chesney A. et al. // J. Mater. Chem. 2001. V. 11. P. 2181.
109. Silverman J., Yannoni N.F., Krukoni A.P. // Acta Cryst. B. 1974. V. 30. P. 1474.
110. Batsanov A.S., Perepichka D.F. // Acta Cryst. E. 2003. V. 59. P. o1318.
111. Perepichka D.F., Bryce M.R., Perepichka I.F. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 14227.
112. Batsanov A.S., Perepichka I.F. // Acta Cryst. E. 2006. V. 62. P. o885.
113. Salmeron-Valverde A., Bernes S., Robles-Martinez J.G. // Acta Cryst. B. 2003. V. 59. P. 505.
114. Batsanov A.S., Perepichka I.F. // Acta Cryst. E. 2004. V. 60. P. o1892.
115. Perepichka I.F., Popov A.F., Orekhova T.V. et al. // J. Org. Chem. 2000. V. 65. P. 3053.
116. Mukherjee T.K. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 3848.
117. Silverman J., Yannoni N.F. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. P. 1381.