

УДК 547.539.1+548.737

**ПОЛУЧЕНИЕ, МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
3-(1-АМИНО-2,2,2-ТРИФТОРЭТИЛИДЕН)-1,1,4,5,6,7-ГЕКСАФТОРИНДАН-2-ОНА,
2-АМИНО-1,1,4,5,6,7-ГЕКСАФТОР-3-ТРИФТОРАЦЕТИЛИНДЕНА
И ИХ КОМПЛЕКСОВ С ДИОКСАНОМ И ПИРИДИНОМ**

© 2008 Т.В. Рыбалова, В.М. Карпов*, Ю.В. Гатиллов*, М.М. Шакиров

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Статья поступила 3 июля 2007 г.

Взаимодействием 3-(1-амино-2,2,2-трифторэтилиден)-2-имино-1,1,4,5,6,7-гексафториндана (**1**) с изопропилнитритом синтезирован 3-(1-амино-2,2,2-трифторэтилиден)-1,1,4,5,6,7-гексафториндан-2-он (**2**), а гидролизом — 2-амино-1,1,4,5,6,7-гексафтор-3-трифторацетилинден (**3**). Выращены монокристаллы и изучена молекулярная и кристаллическая структура полученных енаминокетонов, комплекса соединения **2** с 1,4-диоксаном и комплекса соединения **3** с пиридином. Методом функционала плотности проведены квантово-химические расчеты энергии комплексообразования соединений **2** и **3** с диоксаном и пиридином в газовой фазе.

Ключевые слова: полифторированные енаминокетоны, индан, инден, комплексы, синтез, структура, рентгеноструктурный анализ, квантово-химические расчеты.

ВВЕДЕНИЕ

Недавно методом РСА нами изучена молекулярная и кристаллическая структура 3-(1-амино-2,2,2-трифторэтилиден)-2-имино-1,1,4,5,6,7-гексафториндана (**1**), его N-метил- и N,N'-диметилпроизводных [1], а также комплексов соединения **1** с 1,4-диоксаном, пиразином и пиридином [2]. При этом в кристаллическом состоянии строение соединения **1** как индивидуального, так и в комплексе с пиразином и пиридином отражает формула **1**. В то же время в растворе и в кристаллическом комплексе с 1,4-диоксаном соединение **1** находится в равновесии со своим таутомером — 2-амино-3-(1-имино-2,2,2-трифторэтил)-1,1,4,5,6,7-гексафторинденом (**1a**) (схема 1) [2].

Представляло интерес изучить кристаллическую структуру енаминокетонов, отвечающих замене группы =NH на атом кислорода в енаминоминах **1** и **1a**, а также получить их комплексы с 1,4-диоксаном или пиридином и исследовать особенности молекулярной и кристаллической структуры в сравнении с аналогичными структурами енаминоиминов.

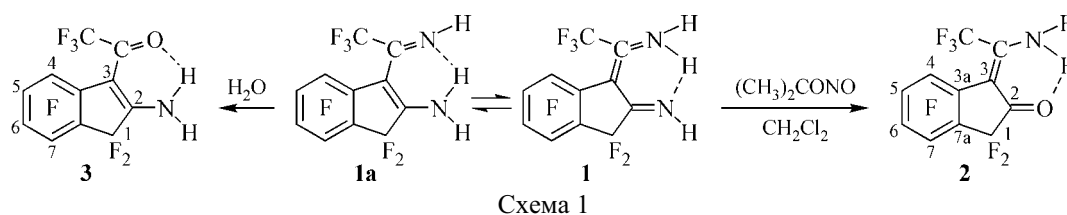
Следует отметить, что в Кембриджской базе структурных данных (КБСД) [3] содержится информация о сравнительно большом количестве кристаллических структур N,N-незамещенных енаминокетонов, в то время как данных о структуре енаминокетонов с циклопентеновым фрагментом существенно меньше. При этом известен единственный случай исследования подобного соединения с трифторметильной группой, находящейся у атома углерода енаминокетонной системы [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3-(1-Амино-2,2,2-трифторэтилиден)-1,1,4,5,6,7-гексафториндан-2-он **2** получен взаимодействием 3-(1-амино-2,2,2-трифторэтилиден)-2-имино-1,1,4,5,6,7-гексафториндана **1** с изопропил-

* E-mail: karpov@nioch.nsc.ru, gatilov@nioch.nsc.ru

нитритом, а 2-амино-1,1,4,5,6,7-гексафтор-3-трифторацетилинден **3** — гидролизом соединения **1** (схема 1).



Для соединений **2** и **3** проведен рентгеноструктурный анализ, а для полученного впервые соединения **2** строение подтверждено также данными элементного состава и спектроскопии ЯМР ^1H и ^{19}F . Отнесение сигналов в спектрах проводили на основании их химических сдвигов, тонкой структуры и интегральной интенсивности аналогично тому, как это делалось для энаминоиминов подобного типа [1, 5].

Особенностью спектра ЯМР ^{19}F соединения **2** является наличие большой по величине константы спин-спинового взаимодействия $J_{\text{CF}_3-\text{F}^4} = 47$ Гц, связанной с близким пространственным расположением взаимодействующих ядер. Два сигнала (10,00 и 6,16 м.д.) равной интенсивности в спектре ЯМР ^1H , принадлежащие группе NH_2 , свидетельствуют о наличии в соединении **2** внутримолекулярной водородной связи (ВМВС). Большая по величине константа спин-спинового взаимодействия $J_{\text{CF}_3-\text{F}^4} = 42$ Гц в спектре ЯМР ^{19}F соединения **3** указывает на близкое расположение группы CF_3 и атома F^4 в пространстве, что обусловлено ВМВС между группой NH_2 и атомом кислорода [5].

По данным РСА, в кристаллическом состоянии молекулярная структура соединений **2** и **3** соответствует структуре этих соединений, приведенных на схеме. В независимую часть ячейки соединений **2** и **3** входят две молекулы, длины связей которых одинаковы в пределах ошибки.

Как и в растворе, в соединениях **2** и **3** имеются ВМВС $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$, параметры которых приведены в табл. 1. Углеродный скелет $\text{C}1-\text{C}9$ для двух независимых молекул соединения **2** плоский в пределах $\pm 0,059(2)$ и $\pm 0,124(2)$ Å, для соединения **3** — в пределах $\pm 0,039(4)$ и $\pm 0,034(4)$ Å.

Независимые молекулы соединения **2** связаны в цепочки вдоль оси $a + c$ посредством водородных связей $\text{N}1-\text{H}\cdots\text{O}1\text{A}$ и $\text{N}1\text{A}-\text{H}\cdots\text{O}1$ с параметрами: расстояние $\text{H}\cdots\text{O}$ 2,13(4), 2,13(3) Å, угол $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 158(4), 151(3)° соответственно (рис. 1). Интересно отметить, что в кристалле соединения **1**, отличающегося от **2** наличием иминогруппы вместо кетогруппы, межмолекулярные водородные связи не наблюдались [1]. Кроме того, в цепочке можно выделить сокращенный контакт $\text{F}6\cdots\text{F}8$ 2,849(2) Å [6]. В свою очередь цепочки уложены в слои

Т а б л и ц а 1

Длины связей (Å) фрагмента $\text{N}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ и параметры ВМВС для соединений **2**, **3** и комплексов **4**, **5**

Связь*	2**	4	3**	5	КБСД***
$\text{N}1-\text{C}10(\text{C}2)$	1,321(3)/1,327(3)	1,323(3)	1,317(6)/1,312(6)	1,311(4)	1,323(18)
$\text{C}10(\text{C}2)=\text{C}3$	1,392(3)/1,377(3)	1,382(3)	1,386(6)/1,397(6)	1,390(4)	1,388(18)
$\text{C}3-\text{C}2(\text{C}10)$	1,436(3)/1,445(3)	1,436(3)	1,431(5)/1,414(6)	1,419(4)	1,432(19)
$\text{C}2(\text{C}10)=\text{O}1$	1,231(3)/1,225(3)	1,222(3)	1,244(5)/1,234(5)	1,232(4)	1,242(18)
$\text{H}\cdots\text{O}$	1,96(3)/2,03(3)	2,02(3)	2,02(5)/1,95(6)	2,17(3)	
$\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ (°)	137(3)/137(3)	133(2)	134(4)/130(4)	125(3)	

* В скобках указаны номера атомов для аналогичных связей соединений **3** и **5**.

** Данные для двух независимых молекул.

*** Среднее для выборки из данных для 35 структур с фрагментом $\text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$.

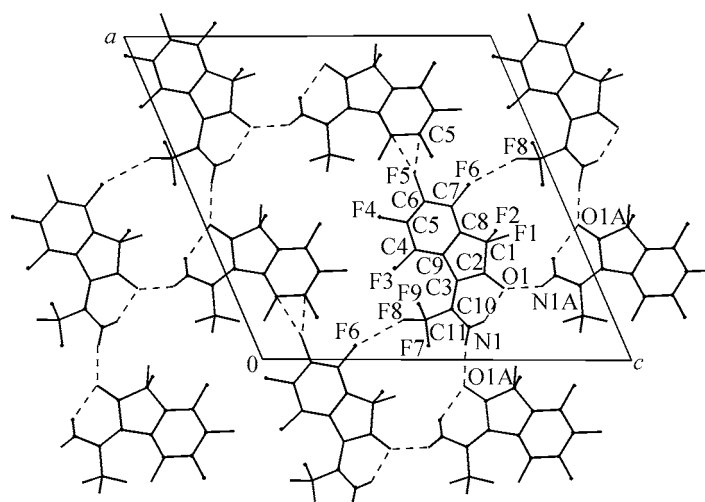


Рис. 1. Упаковка молекул соединения **2** в кристалле (слой из цепочек)

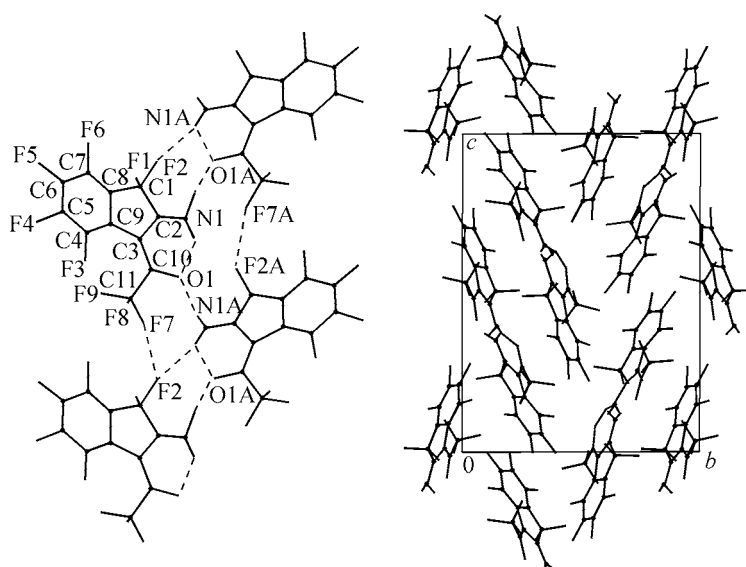


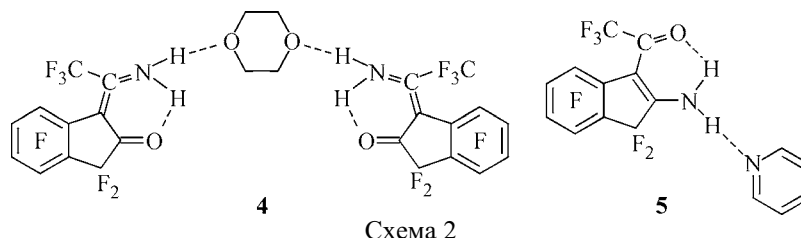
Рис. 2. Цепочки молекул соединения **3** и их упаковка в кристалле

(см. рис. 1), причем между соседними цепочками сокращены контакты $F5 \cdots C4A$ 2,993(3) Å и $F5 \cdots C5A$ 3,011(3) Å. Слои связаны в сетки многочисленными сокращенными контактами: $F6A \cdots F5$ 2,763(2), $F6A \cdots C6$ 3,162(3), $F8 \cdots C2A$ 3,163(3), $F9 \cdots C2A$ 3,157(3), $F3A \cdots C5$ 3,115(3) и $F4A \cdots C7A$ 3,141(3) Å с образованием трехмерной структуры, а также взаимодействиями $C11A \cdots F7A \cdots \pi(C4 \div C9)$ и $C11A \cdots F8A \cdots \pi(C4 \div C9)$ с расстоянием до центра кольца (C_g) $F \cdots C_g$ 3,089(2) и 3,205(2) Å и расстоянием до плоскости цикла D_{pl} 3,075 и 3,202 Å соответственно, и взаимодействием $C(6A) \cdots F5A \cdots \pi(C4A \div C9A)$ с расстояниями $F \cdots C_g$ 3,538(3) и D_{pl} 3,469 Å.

Независимые молекулы соединения **3** связаны в гофрированные цепочки вдоль оси a посредством межмолекулярных водородных связей $N1 \cdots H \cdots O1A$ и $N1A \cdots H \cdots O1$ с расстоянием $H \cdots O$ 1,89(7) и 2,25(5) Å и углом $N \cdots H \cdots O$ 166(5) и 171(6)° соответственно (рис. 2). Кроме того, в цепочке можно выделить слабую водородную связь $N1A \cdots H \cdots F2$ (расстояние $H \cdots F$ 2,46(6) Å и угол $N \cdots H \cdots F$ 129(4)°) и сокращенный контакт $F2 \cdots F7$ 2,856(4) Å. Параллельные цепочки объединены в пары сокращенными контактами $F1A \cdots C10A$ 2,986(5) и $F6A \cdots F2$ 2,872(5) Å. В сечении, параллельном плоскости bc , пары цепочек образуют паркетную упаковку, в которой можно выделить следующие $F \cdots \pi$ -взаимодействия: $C5 \cdots F4 \cdots \pi(C4A \div C9A)$ с расстоянием до

центра $F \cdots Cg$ 3,472(4) и до плоскости D_{pl} 2,997 Å, а также $C11A-F9A \cdots \pi(C4 \div C9)$ ($F \cdots Cg$ 3,095(4) и D_{pl} 3,009 Å).

Нами получен кристаллический комплекс **4** соединения **2** с 1,4-диоксаном в соотношении 2:1. Комплекс соединения **3** с 1,4-диоксаном получить не удалось. Однако из соединения **3** с пиридином, более основным, чем диоксан, получен комплекс **5** в соотношении 1:1 (схема 2), и для обоих комплексов проведен рентгеноструктурный анализ.



Оказалось, что в молекулах **2** и **3**, входящих в комплексы **4** и **5**, как и в свободных соединениях **2** и **3** наблюдаются $VMBC\ N-H \cdots O$, параметры которых приведены в табл. 1. Углеродный скелет энаминокетонов $C1 \div C9$ плоский в пределах $\pm 0,104(2)$ и $\pm 0,073(3)$ Å для комплексов **4** и **5** соответственно. Длины связей энаминокетонов, входящих в комплексы, совпадают в пределах ошибки с длинами связей свободных соединений и близки, например, к данным работ [7] и [8] соответственно. Как следует из табл. 1, длины связей энаминокетонного фрагмента в структурах **2—5** практически совпадают со среднестатистическими данными выборки из КБСД. Таким образом, изменение геометрии этого фрагмента в результате комплексообразования не превышает экспериментальные погрешности. Согласно проведенным квантово-химическим расчетам (см. ниже) комплексообразование приводит к ожидаемому дальнейшему выравниванию длин связей энаминокетонного фрагмента. Расчетное изменение длин связей этого фрагмента при комплексообразовании с пиридином более выражено и лежит в интервале 0,002—0,011 Å.

Молекулярный комплекс **4** энаминокетона **2** с диоксаном, расположенным в центре симметрии, образован посредством межмолекулярной водородной связи $N1-H \cdots O1D$ с расстоянием $O \cdots H$ 2,00(4) Å и углом $N-H \cdots O$ 161(3)°. Структурные блоки комплекса, включающие две молекулы соединения **2** и молекулу диоксана, связаны в ленты более слабыми водородными связями $N1-H \cdots O1$ (расстояние $O \cdots H$ 2,32(3) Å, угол $N-H \cdots O$ 134(2)°) между молекулами энаминокетона **2** (рис. 3). Ленты наблюдались также в комплексе энаминоимина **1** с диоксаном [2]. Параллельные слои лент связаны между собой такими взаимодействиями молекул энаминокетона **2** как парные контакты $F2 \cdots F4$ 2,841(3) и $F2 \cdots C5$ 3,123 Å, $\pi-\pi$ -взаимодействие перфторированных колец $C4 \div C9$ (межцентроидное расстояние $Cg \cdots Cg$ 3,855, межплоскостное — D_{pl} 3,493, сдвиг 1,630 Å) и взаимодействие $C2=O1 \cdots \pi(C4 \div C9)$ ($O \cdots Cg$ 3,467(2), D_{pl} 3,360 Å), а также слабой водородной связью $C6D-H \cdots F6$ ($F \cdots H$ 2,46 Å и $C-H \cdots F$ 168,3°) между молекулами диоксана и энаминокетона **2** (см. рис. 3).

Молекулярный комплекс **5** энаминокетона **3** с пиридином образован за счет межмолекулярной водородной связи $N1-H \cdots N1P$ ($N \cdots H$ 1,84(4) Å и $N-H \cdots N$ 173(3)°). Структурные блоки комплекса, включающие молекулу соединения **3** и молекулу пиридина, связаны в centrosymmetric димер (супермолекулу) межмолекулярной водородной связью $N1-H \cdots O1$ (расстояние $O \cdots H$ 2,23(3) Å и угол $N-H \cdots O$ 149(3)°) между молекулами энаминокетона **3** (рис. 4). В отличие от этого, в случае комплекса энаминоимина **1** с пиридином centrosymmetric димеры образуются за счет взаимодействия молекул энаминоимина и пиридина [2]. Димеры уложены в паркетную упаковку (см. рис. 4), параллельные димеры в которой связаны парным взаимодействием $C10-O1 \cdots \pi(C4 \div C9)$ с параметрами $O \cdots Cg$ 3,531(3), D_{pln} 3,075 между молекулами энаминокетона, а также взаимодействиями $C7-F6 \cdots \pi(N1P \div C6P)$ и $C11-F9 \cdots \pi(N1P \div C6P)$ молекул энаминокетона и пиридина, имеющими параметры $F \cdots Cg$ 3,287(3) и 3,498(3),

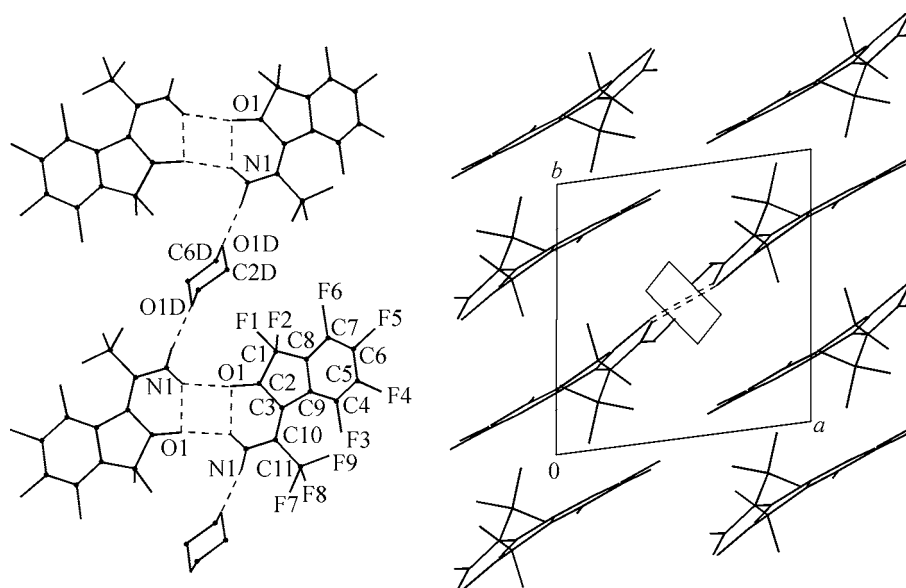


Рис. 3. Ленты молекул в комплексе **4** и их упаковка в кристалле

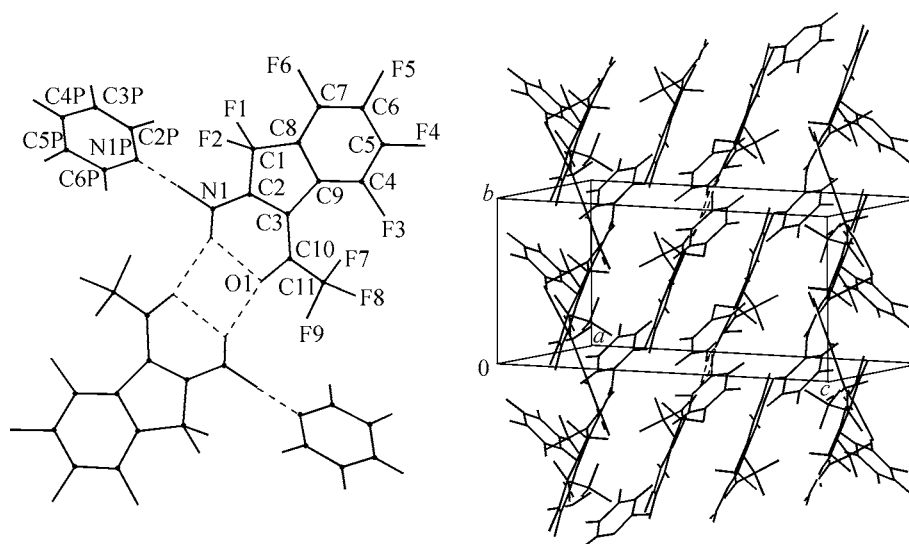
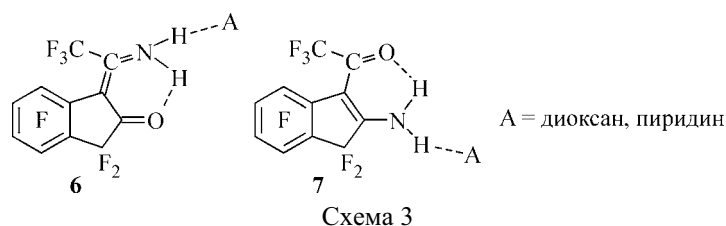


Рис. 4. Супермолекулы комплекса **5** и их упаковка в кристалле (для упрощения рисунка атомы фтора и водорода в пиридине не показаны)

D_{pln} 3,216 и 3,441 Å соответственно. В свою очередь димеры, расположенные в паркетной упаковке под углом друг к другу, связаны взаимодействием $\text{C6}—\text{F5} \cdots \pi(\text{C4}=\text{C9})$ с параметрами $\text{F} \cdots \text{C}_{\text{g}}$ 3,254(3) и D_{pln} 3,126 Å.

Для оценки относительной устойчивости молекулярных комплексов соединений **2** и **3** с диоксаном и пиридином мы провели газофазные квантово-химические расчеты энергии образования комплексов **6** (**2...A**) и **7** (**3...A**) (схема 3), а также (**A...2...2...A**) и (**A...3...3...A**) (табл. 2).

При оптимизации геометрии этих супермолекул в качестве стартовой брали геометрию комплексов **4** и **5** в кристалле. Проведенные расчеты (см. табл. 2) показали, что образование с диоксаном комплекса **6** (**2...Do**) по сравнению с **7** (**3...Do**) на 1,6 ккал/моль менее выгодно. Также менее выгодно образование супермолекулы **Do...2...2...Do**, чем **Do...3...3...Do**, что не согласуется с неудачной попыткой получения кристаллического комплекса **3** с диоксаном. Та-



Т а б л и ц а 2

Относительная энергия образования соединений **2**, **3** и их комплексообразования с диоксаном (Do) и пиридином (Py), ккал/моль

	X	X...X*	X...Do	X...Py	Do...X...X...Do**	Py...X...X...Py**
X=2	0,0	-5,5	-6,7	-9,2	-20,4	-27,0
X=3	1,1	-8,4	-8,3	-11,0	-24,4	-30,3

* Фрагмент цепочки (димер) голова—хвост, аналогичный цепочкам в **2** и **3**.

** Супермолекула, аналогичная **4** и **5**.

кое несоответствие между экспериментом и расчетами для газовой фазы, возможно, связано с эффектами упаковки в кристалле.

Газофазные квантово-химические расчеты энергий комплексообразования соединений **2** и **3** с пиридином также указывают на большую склонность соединения **3** к образованию комплекса, чем соединения **2** (см. табл. 2).

Таким образом, нами синтезированы 3-(1-амино-2,2,2-трифторэтилиден)-1,1,4,5,6,7-гексафториндан-2-он (**2**) и 2-амино-1,1,4,5,6,7-гексафтор-3-трифторацетилинден (**3**), получен комплекс **4** енаминокетона **2** с диоксаном и комплекс **5** енаминокетона **3** с пиридином, изучена молекулярная и кристаллическая структура соединений **2**, **3** и комплексов **4**, **5**. Замена имино-группы в енаминоимине **1** на кетогруппу не привела к существенному различию супрамолекулярных мотивов в кристаллах комплексов соединений **1** и **2** с диоксаном (ленты) и соединений **1** и **3** с пиридином (супермолекулы). Проведенные методом функционала плотности газофазные квантово-химические расчеты энергии реакции соединений **2** и **3** с диоксаном указывают на большую склонность соединения **3** к образованию комплекса, чем соединения **2**, что не согласуется с неудачной попыткой получения кристаллического комплекса **3** с диоксаном.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химические расчеты методом функционала плотности PBE с базисом TZ2P проведены с помощью программы PRIRODA [9]. Спектры ЯМР ^1H и ^{19}F соединения **2** записывали на приборе Bruker WP-200SY (200 и 188,3 МГц), а спектры ЯМР ^{13}C и ^{14}N — на приборе Bruker DRX 500 (125,8 и 36,1 МГц). Сдвиги приведены в слабое поле от ТМС (^1H и ^{13}C), C_6F_6 (^{19}F) и NH_3 (^{14}N); внутренний стандарт — CHCl_3 (7,24 м.д. от ТМС), C_6F_6 , CDCl_3 (76,9 м.д. от ТМС) и CH_3NO_2 (382,0 м.д. от NH_3). Элементный состав соединения определяли с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения на приборе Finnigan MAT 8200.

Синтез соединения 2. К раствору 0,15 г соединения **1** в 0,5 мл CH_2Cl_2 прибавляли по каплям 0,13 г изопропилнитрита и одну каплю уксусной кислоты. Затем смесь выдерживали при 20—25 °С 24 ч и выливали на часовое стекло. Твердый остаток (0,16 г) переносили в хлороформ, промывали раствором NaHCO_3 , сушили MgSO_4 и отгоняли растворитель. Хроматографированием на колонке с силикагелем (элюент— CHCl_3) получали 0,05 г (выход 33 %) соединения **3** с $T_{\text{пл}} = 111$ —112 °С (из CH_2Cl_2 + гексан). Найдено: M^+ — 334,9996; $\text{C}_{11}\text{H}_2\text{F}_9\text{NO}$. Вычислено: M — 334,9993. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 10,00 (ш с, 1H, NH); 6,16 (ш с, 1H, NH). Спектр

Т а б л и ц а 3

Кристаллографические данные соединений и параметры экспериментов

Параметр	2	3	4	5
Химическая формула	C ₁₁ H ₂ F ₉ NO	C ₁₁ H ₂ F ₉ NO	C ₁₁ H ₂ F ₉ NO + ½(C ₄ H ₈ O ₂)	C ₁₁ H ₂ F ₉ NO + C ₅ H ₅ N
Мол. вес	335,14	335,14	379,19	414,24
Сингония	Моноклинная	Ромбическая	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Область θ , град.	2,11—25,00	1,88—24,99	1,99—25,00	2,18—25,00
Параметры ячейки				
<i>a</i> , Å	17,229(2)	9,5165(7)	8,0143(6)	10,870(4)
<i>b</i> , Å	8,1191(9)	13,5332(8)	8,903(2)	8,071(3)
<i>c</i> , Å	18,044(2)	18,112(1)	11,085(3)	18,795(8)
α , град.	90	90	68,26(2)	90
β , град.	113,545(1)	90	79,57(2)	96,34(2)
γ , град.	90	90	79,10(1)	90
<i>V</i> , Å ³	2313,9(5)	2332,6(3)	716,1(2)	1639(1)
<i>Z</i>	8	8	2	4
ρ (расч.), г/см ³	1,924	1,909	1,759	1,679
μ , мм ⁻¹	0,222	0,221	0,196	0,177
Размер крист., мм	1,2×1,1×0,4	1,2×0,3×0,26	1,1×0,9×0,7	0,9×0,2×0,2
Число отражений измерен./независ.	4212/4068	2432/2346	2491/2451	3051/2888
Учет поглощения	Эмпирически	По огранке	Эмпирически	Эмпирически
Трансмиссия	0,78—0,92	0,78—0,94	0,75—0,93	0,75—0,83
Число отражений [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	3457	1922	2215	1701
Число уточняемых параметров	414	414	235	282
<i>R</i> ₁ для [<i>F</i> > 4 σ (<i>F</i>)]	0,0447	0,0413	0,0524	0,0570
<i>wR</i> ₂ для всех отражений	0,1308	0,1152	0,1553	0,1558
GOOF	1,035	1,065	1,009	1,027

ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, δ , м.д.): 92,4 (д, $J_{CF_3-F^4} = 47$ Гц, 3F, CF₃), 50,0 (м, 2F, CF₂), 26,7 (м, 1F, F⁴), 21,2 (м, 1F, F⁷), 15,3 (м, 1F, F⁵), 6,7 (м, 1F, F⁶); $J_{F,F}$, Гц: $J_{1,5} = 2$, $J_{1,7} = 5$, $J_{4,5} = 19$, $J_{4,6} = 4$, $J_{4,7} = 16$, $J_{5,6} = 19$, $J_{5,7} = 7$, $J_{6,7} = 21$. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м.д.): 190,2 (т, $^2J_{CF} = 25$ Гц, C²), 147,1 (к, $^2J_{CF} = 36$ Гц, C—CF₃), 145,3 (ддт, $^1J_{CF} = 258$ Гц, $^2J_{CF} = 12$ Гц, $^3J_{CF} = 3$ Гц, C⁷), 144,6 (дт, $^1J_{CF} = 257$, $^2J_{CF} = 15$ Гц, C⁵), 141,6 (ддд, $^1J_{CF} = 255$, $^2J_{CF} = 13$ Гц, $^3J_{CF} = 4$ Гц, C⁴), 139,3 (дт, $^1J_{CF} = 258$, $^2J_{CF} = 14$ Гц, C⁶), 121,2 (ш д, $^2J_{CF} \sim 10$ Гц C^{3a}), 119,0 (кдд, $^1J_{CF} = 278$ Гц, $^3J_{CH} = 9$ Гц, $^3J_{CH} = 5$ Гц, CF₃), 111,9 (м, C^{7a}), 110,8 (т, $^1J_{CF} = 252$ Гц, C¹), 96,6 (с, C³). Спектр ЯМР ¹⁴N (CDCl₃, δ , м.д.): 90,5 (ш с).

Соединение 3. К раствору 0,14 г соединения **1** в 2 мл CH₂Cl₂ прибавляли по каплям 2 мл воды, 3 капли концентрированной HCl и перемешивали при 20—25 °С 20 ч. Органическую часть отделяли, промывали 2 раза водой и переносили на часовое стекло. Твердый остаток (0,13 г) очищали хроматографированием на колонке с силикагелем (элюент—CHCl₃), получали 0,11 г (выход 78 %) соединения **3** с $T_{пл} = 158—159$ °С, ИК и ЯМР ¹⁹F спектры которого совпадали со спектрами заведомого образца [5].

Получение монокристаллов соединений 2, 3 и комплексов 4, 5. Монокристаллы соединений **2** и **3** получали при медленном испарении растворителей из растворов соединений в смеси хлористый метилен—гексан.

Комплекс 4. Смесь 0,01 г соединения **2** и 0,02 г 1,4-диоксана растворяли в CCl_4 и при медленном испарении растворителей получали кристаллы комплекса **4**, который теряет диоксан при $T = 85\text{—}101\text{ }^\circ\text{C}$ и затем плавится при $T_{\text{пл}} = 110\text{—}112\text{ }^\circ\text{C}$.

Комплекс 5. Монокристаллы комплекса **5** получали при медленном испарении CCl_4 из раствора 0,02 г соединения **3** и 0,02 г пиридина.

Рентгеноструктурный анализ. Рентгеноструктурное исследование соединений и комплексов провели на дифрактометре Bruker P4 (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование) при комнатной температуре. Для предотвращения разрушения кристаллы комплексов **4** и **5** покрывали тонким слоем клея ПВА. Структуры **2—5** расшифровали прямым методом по программе SHELXS-97 и уточнили методом наименьших квадратов в анизотропно-изотропном (для атомов H) приближении по программе SHELXL-97. Положения атомов водорода взяли из разностного синтеза, кроме атомов водорода в диоксане, положения которых были рассчитаны геометрически и перерассчитывались согласованно с положением атомов углерода, к которым они присоединены (модель наездника). Кристаллографические данные соединений **2—5** и параметры рентгенодифракционных экспериментов приведены в табл. 3. Координаты и геометрические параметры структур депонированы в Кембриджскую базу структурных данных, депозиционные номера CCDC 652732-652735. Данные доступны бесплатно по запросу через сайт www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 06-03-32229).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карнов В.М., Платонов В.Е., Рыбалова Т.В., Гатилов Ю.В. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 3. – С. 532 – 539.
2. Рыбалова Т.В., Карнов В.М., Платонов В.Е., Гатилов Ю.В. // Там же. – 2007. – **48**, № 2. – С. 318 – 324.
3. Cambridge Structural Database, University of Cambridge, UK. Version 5.28.
4. Johnson D.A., Waugh A.B., Hambley T.W., Taylor J.C. // J. Fluor. Chem. – 1985. – **27**. – P. 371 – 378.
5. Чуйков И.П., Карнов В.М., Платонов В.Е. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1990. – № 8. – С. 1856 – 1865.
6. Rowland R.S., Taylor R. // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**. – P. 7384 – 7391.
7. Reichwein J.F., Iacono S.T., Pagenkopf B.L. // Tetrahedron. – 2002. – **58**. – P. 3813 – 3822.
8. Шеввердов В.П., Ершов О.В., Еремкин А.В. и др. // Журн. орган. химии. – 2005. – **41**. – С. 1795 – 1801.
9. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. – 1997. – **281**. – P. 151 – 156.