

Исследуемое соединение представляет научный и практический интерес как компонент смесей, предназначенных для создания новых модельных литевых композиций. Для установления взаимосвязи между структурой веществ и их поведением в различных процессах на молекулярном уровне необходимо знание строения исследуемых соединений и одним из объективных методов идентификации строения новых веществ являются рентгендифракционные и рентгеноструктурные методы анализа строения веществ [1,2]. Для изучения молекулярной и кристаллической структуры данного соединения был использован метод монокристалльного рентгеноструктурного анализа (РСА). Бесцветные пластинчатые монокристаллы фтординитроэтил-метилфуроксана (I) были получены из раствора в ацетоне методом снижения температур. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов соединения I проведен в Отделении рентгеноструктурных исследований Центра коллективного пользования ЦКП САЦ на базе Лаборатории дифракционных методов исследований ИОФХ им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН. Кристаллографические характеристики соединений, параметры экспериментов и уточнения структур приведены в табл. 1. Эксперимент выполнен на автоматическом рентгеновском дифрактометре Bruker Smart Apex II CCD (MoK α , графитовый монохроматор, λ 0.71073 Å, 293 K). Структура была расшифрована с использованием программы SHELXS [3] и уточнена методом наименьших квадратов с использованием программы SHELXL [4]. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Координаты атомов водорода рассчитаны на основе стереохимических критериев и уточнены по соответствующим моделям «наездника». Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки выполнены с использованием пакета программ APEX2 [5]. Все расчеты произведены с использованием пакета программ WinGX [6]. Анализ межмолекулярных взаимодействий проведен с использованием программы PLATON [7]. Программа Mercury [8] использовалась для выполнения рисунков. Геометрия молекулы соединения показана на рисунке 1, а некоторые геометрические характеристики молекул приведены в таблице 2 (длины связей). Отметим, что C-F группа молекулы существенно отклонена от плоскости фуроксанового цикла (торсионный угол N4-C5-C50-C51 равен 12.8(2)°). Длины связей и валентные углы в молекуле соединения в пределах экспериментальных погрешностей близки к соответствующим стандартным значениям. Рис. 1 - Строение молекулы соединения I в кристалле и схема нумерации В отсутствие классических водородных связей супрамолекулярная структура в кристалле фтординитроэтилметилфуроксана формируется за счет реализации бифуркатных межмолекулярных водородных связей C-H...O типа между атомами кислорода N-O групп фуроксанового цикла исходной молекулы и атомов водорода метиленовых фрагментов двух симметрически с ней связанных молекул с образованием своеобразных центросимметричных H-тетрамеров

молекул (рис.2). Таблица 1 - Параметры кристаллов соединения I и условия рентгеноструктурного эксперимента Соединение, брутто-формула Ftordinitroethylmethylphuroxan, C₅H₅FN₄O₆ Молекулярный вес (g/mol) 236.13 Сингония Моноклинная Пространственная группа P2₁/n Z, Z' 4, 1 Параметры элементарной ячейки, Å a = 6.1506(11) b = 14.213(3), c = 10.4948(19) Объем, Å³ 897.9(3) F(000) 480 Плотность (выч.), г/см³ 1.747 Коэффициент поглощения, см⁻¹ 1.72 Область измерений по углу φ , град 2.45 $\leq \varphi \leq$ 28.73 Измерено отражений 9954 Число наблюдаемых независимых отражений с $I > 2s(I)$ [R(int)] 2163 [R(int) = 0.0275] Reflections [$I > 2s(I)$] 1704 Значения факторов расходимости, R₁ / wR₂ [$I > 2s(I)$] 0.0378 / 0.1140 R₁ / wR₂ (все данные) 0.0489 / 0.1214 Параметр подгонки (goodness of fit on F²) 1.059 Максимальный и минимальный пики, е·Å⁻³ 0.227 / -0.165

Таблица 2 - Длины связей в молекуле соединения I Связь Длина связи, Å F52-C51 1.307(2) N54-C51 1.535(2) O3-N2 1.433(2) O54B-N54 1.191(2) N2-C1 1.308(1) N4-C5 1.299(2) N53-C51 1.541(1) C1-C10 1.471(2) O20-N2 1.239(2) C5-C50 1.494(2) O53A-N53 1.202(2) C50-C51 1.493(2) O53B-N53 1.203(1) O54A-N54 1.198(2) C1-C5 1.408(2) O3-N4 1.371(2) Параметры взаимодействия C50-H50B...O20' следующие: d(C50...O20') 3.246(2) Å, d (H50B... O20') 2.45(1) Å, angle $\angle$ (C50-H50B...O20') 141(1)°, (операция симметрии 5/2-x, -1/2+y, 3/2-z), взаимодействия C50-H50A...O20'' следующие: d(C50...O20'') 3.637(2) Å, d (H50A...O20'') 2.71(1)Å, angle $\angle$ (C50-H50A...O20'') 159(1)°, (-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z).

Участие же каждой молекулы в 4 таких водородных связях (как донор и как акцептор) приводит к связыванию Н-тетрамеров между собой и образованию в кристалле гофрированного слоя молекул (рис.3). Связывание же слоев между собой осуществляется взаимодействиями двух других типов: взаимодействиями фтор...фтор с расстояниями F52...F52' равными 2.829(1)Å и достаточно необычным взаимодействием между одним из атомов кислорода нитрогруппы O53B и π -электронной системой фуроксанового цикла с расстоянием O53B...Cg (центр тяжести цикла) равным 3.014(1) Å. Совокупное влияние подобных взаимодействий приводит к достаточно плотной упаковке молекул в кристалле и отсутствию пустот, потенциально доступных для сольватных молекул, - рассчитанный коэффициент упаковки равен 71.5%. Рис. 2 - Н-тетрамер в кристалле соединения I. Н-связи показаны пунктирными линиями, вид примерно вдоль оси 0a Рис. 3 - Гофрированный слой Н-связанных молекул в кристалле соединения I. Водородные связи показаны пунктиром