

УДК 548.736.547.89.541.49:546.273'16

М.С. ФОНАРЬ, Ю.А. СИМОНОВ, Г. БОГЕЛЛИ, Э.В. ГАНИН, В.О. ГЕЛЬМБОЛЬДТ

СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА [*транс*-SnF<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>·(18-краун-6)·2H<sub>2</sub>O]

Методом рентгеноструктурного анализа определена молекулярная и кристаллическая структура комплекса [*транс*-SnF<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>·(18-краун-6)·2H<sub>2</sub>O] (I), полученного добавлением фторида олова в растворе фтористо-водородной кислоты к 18-краун-6 в метаноле. Кристаллы комплекса моноклинные, пр.гр.  $P2_1/n$ ,  $a = 13,497(3)$ ,  $b = 7,806(2)$ ,  $c = 9,892(2)$  Å,  $\beta = 95,57(3)^\circ$ ,  $Z = 2$  для состава C<sub>12</sub>H<sub>32</sub>F<sub>4</sub>O<sub>10</sub>Sn. В полимерной цепочке молекулы краун-эфира чередуются с неорганическими комплексами [*транс*-SnF<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] и связаны с ними водородными связями типа O—H...O с участием промежуточных молекул воды. Слабые C—H...F-взаимодействия объединяют цепочки в слои, параллельные плоскости  $xz$ .

Комплексы второй координационной сферы описаны для широкого круга металлов, включая олово, железо, никель, марганец, кобальт, кадмий, цинк и др. [1, 2]. Большинство аддуктов данного класса получены при попытке применить краун-эфир (чаще всего 18-краун-6) как лиганд первой координационной сферы. Образование комплексов второй координационной сферы обусловлено использованием гидратированных солей переходных и постпереходных металлов в качестве исходных материалов или водной среды синтеза. В кристаллических структурах большинства соединений этого класса неорганический комплекс подходит с двух сторон к centrosymmetricной молекуле 18-краун-6 с образованием линейной цепочки через систему H-связей.

Гидратированные соли Sn(II) образуют с 18-краун-6 комплексы со стехиометрией 1:1 и 1:2 и с 15-краун-5 — комплексы со стехиометрией 2:3 и 2:1 [3, 4], в которых катион олова непосредственно взаимодействует с двумя или тремя атомами кислорода краун-эфира. В работе [5] описан синтез молекулярного комплекса [2SnCl<sub>4</sub>·(дибензо-24-краун-8)]. Хотя данное соединение не было выделено в кристаллическом состоянии, авторы полагают, что макроцикл действует как квадридентатный лиганд, т.е. каждый атом олова координирует экзоциклически два атома кислорода полиэфирного кольца.

Sn(IV) образует комплексы с 18-краун-6, 15-краун-5 и 12-краун-4, для которых описаны их кристаллические структуры [6, 7]. Показано, что использование безводного растворителя препятствует образованию комплексов. Существенная роль воды в стабилизации подобных аддуктов подтверждается невозможностью дегидратации комплексов без их разложения. Более того, на системе SnCl<sub>4</sub>-18-краун-6 в безводном растворе CH<sub>3</sub>CN термодинамическими исследованиями показано отсутствие любого прямого связывающего взаимодействия Sn—O<sub>кр.-эфир</sub>. Для Sn(IV) описаны главным образом кристаллические структуры комплексов с его хлоридом, а именно: [*транс*-SnCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>·(15-краун-5)] [8], [*цис*-SnCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>·(18-краун-6)·2H<sub>2</sub>O] [9], [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>·(18-краун-6)] [10], [Sn(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>·(18-

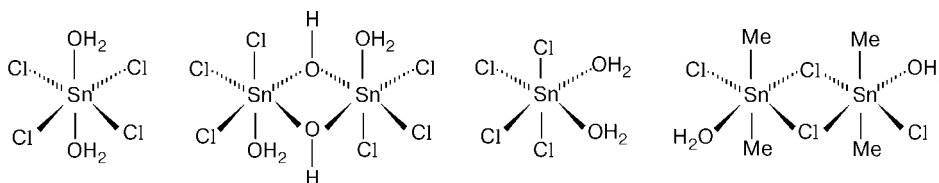


Рис. 1. Неорганические аквааддукты олова в комплексах с краун-эфирами

краун-6) $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O $\cdot$ SnCl<sub>3</sub>] [ 11 ]. В них, как видно из приведенной выше схемы, неорганический комплекс может представлять собой мономерную единицу с *транс*- или *цис*-расположением молекул воды или димерный ассоциат. Кислотность атомов водорода молекулы воды в этих аддуктах возрастает за счет ее координации к металлу. Это облегчает водородное связывание второй координационной сферы с полиэфирным рецептором.

Как видно из приведенных выше данных, имеется обширный кристаллографический материал по комплексам краун-эфиров с хлоридами двух- и четырехвалентного олова. Однако авторам неизвестны примеры подобных комплексов с фторидом олова. Поэтому представляет интерес анализ межмолекулярных взаимодействий в системе фторид олова — краун-эфир.

Предметом настоящей публикации является описание кристаллической структуры комплекса [(*транс*-SnF<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>)(18-краун-6) $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O] (I).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез комплекса (I).** К раствору 792 мг (3 ммоль) 18-краун-6 в 10 мл метанола добавляют раствор 584 мг (3 ммоль) тетрафторида олова в 10 мл 50%-й фтористоводородной кислоты. Смесь упаривают при 100 °С до образования кристаллической массы, которую отделяют фильтрованием и перекристаллизовывают из 10 мл воды. Выход комплекса составляет 1150 мг (72 %). Результаты химического анализа, найдено, %: С — 26,90; Н — 6,25; F — 15,32; для C<sub>12</sub>H<sub>32</sub>F<sub>4</sub>O<sub>10</sub>Sn вычислено, %: С — 27,14; Н — 6,07; F — 15,06.

По данным термогравиметрии (дериватограф OD-102, навеска образца 80 мг, скорость нагревания 10 град/мин) нагревание комплекса сопровождается последовательным элиминированием в газовую фазу 2 молей H<sub>2</sub>O (первый эндотермический эффект на кривой ДТА при 65—90 °С), 1 моля SnF<sub>4</sub> $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O (второй эндотермический эффект при 150—185 °С) и 1 моля 18-краун-6 (третий эндотермический эффект при 240 °С). Значения потери массы составляют 6,9; 55 и 83 % при рассчитанных величинах 6,8; 57 и 100 % соответственно.

**Рентгеноструктурное исследование.** Для рентгеноструктурного исследования отобран монокристалл призматического габитуса с линейными размерами 0,15 $\times$ 0,20 $\times$ 0,40 мм. Полученные параметры элементарной ячейки методом наименьших квадратов для 25 рефлексов и последующий сбор интенсивностей отражений проведены на дифрактометре Siemens AED в интервале углов сканирования 3,02 <  $\theta$  < 27,01°. Основные характеристики эксперимента и параметры уточнения структуры даны в табл. 1. Структура решена прямым методом в комплексе программ SIR-92 [ 13 ]. Уточнение проведено по программе SHELXL-93 [ 14 ] в анизотропном варианте для неводородных атомов. Атомы водорода молекул воды найдены из разностного Фурье-синтеза. С-связанные атомы водорода заданы геометрически, уточнение всех атомов водорода проводилось в модели жесткой группы. Координаты базисных атомов представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и параметры уточнения структуры соединения (I)

Брутто-формула	C <sub>12</sub> H <sub>32</sub> F <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Sn
М.в.	531,07
Сингония	Моноклинная
Температура, К	293(2)
Излучение	MoK <sub>α</sub> (λ = 0,71069 Å)
Пространственная группа	P2 <sub>1</sub> /n
Параметры ячейки	
<i>a</i> , Å	13,497(3)
<i>b</i> , Å	7,806(2)
<i>c</i> , Å	9,892(2)
β, град	95,57(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1037(4)
<i>Z</i>	2
<i>d</i> <sub>выч</sub> , г/см <sup>3</sup>	1,700
μ, см <sup>-1</sup>	1,311
<i>F</i> (000)	540
Размер кристалла, мм	0,15 × 0,20 × 0,40
Диапазон θ для собранных данных, град	3,02—27,01
Диапазон индексов собранных данных	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 9, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Дифрактометр	Siemens AED
Метод съемки	ω/2θ
Измерено отражений	1533
Независимых отражений [ <i>R</i> (int)]	1474 [0,0567]
Параметр качества уточнения <i>S</i> на основе <i>F</i> <sup>2</sup>	1,027
Метод уточнения	Полноматричный на основе <i>F</i> <sup>2</sup>
Заключительные <i>R</i> -факторы по отражениям с [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0,0594, <i>wR</i> 2 = 0,1357
Заключительные <i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> 1 = 0,0599, <i>wR</i> 2 = 0,1374
Δρ <sub>min</sub> , e Å <sup>-3</sup>	-1,220
Δρ <sub>max</sub> , e Å <sup>-3</sup>	1,415

Т а б л и ц а 2

Координаты базисных неводородных атомов (×10<sup>4</sup>)  
и эквивалентные изотропные температурные параметры  
*U*<sub>экр</sub> (Å<sup>2</sup>×10<sup>3</sup>) в структуре комплекса (I)

АТОМ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>экр</sub>
1	2	3	4	5
Sn(1)	0	0	0	23(1)
F(1)	166(4)	2445(7)	-19(5)	45(1)
F(2)	-1301(3)	249(7)	639(5)	40(1)
O(1)	976(4)	-2879(8)	6093(6)	36(2)
C(2)	2003(7)	-2433(13)	6429(10)	44(2)

О к о н ч а н и е т а б л . 2

1	2	3	4	5
C(3)	2400(7)	-1504(13)	5293(11)	48(3)
O(4)	2008(4)	205(8)	5167(6)	38(2)
C(5)	2515(6)	1235(13)	4278(9)	39(2)
C(6)	2007(6)	2919(13)	4094(9)	42(2)
O(7)	1042(4)	2716(8)	3387(6)	36(2)
C(8)	477(7)	4253(13)	3244(10)	41(2)
C(9)	-604(8)	3841(13)	2845(9)	43(2)
O(1w)	-296(5)	-1667(9)	3825(6)	39(2)
O(2w)	609(4)	-127(8)	2014(5)	33(1)

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показан фрагмент кристаллической структуры комплекса (I). Молекула 18-краун-6 и неорганический комплекс [*транс*-SnF<sub>4</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] занимают частные позиции в центрах симметрии, а внешнесферная молекула воды находится в общем положении. Последовательное чередование молекул краун-эфира и неорганического комплекса, связанных четырьмя водородными связями, приводит к образованию полимерной цепочки вдоль оси z. Молекула воды O(1w) находится на расстоянии 1,668(6) Å от средней плоскости краун-эфира, проведенной через шесть его гетероатомов, и образует две водородные связи с атомами кислорода O(1) и O(4) (-x, -y, 1-z). Геометрические параметры этих взаимодействий: O(1w)···O(1) 2,851(9), H(1w)···O(1) 1,91(3) Å, угол O(1w)—H(1w)···O(1) 165(9)°; O(1w)···O(4) (-x, -y, 1-z) 2,843(9), H(2w)···O(4) (-x, -y, 1-z) 1,91(2) Å, угол O(1w)—H(2w)···O(4) (-x, -y, 1-z) 167(8)°. Мостиковая функция молекулы воды O(1w) осуществляется за счет участия ее неподеленной электронной пары в водородной связи со второй молекулой воды (O(2w)), координированной к атому олова. При этом образуется водородная связь с параметрами: O(2w)···O(1w) 2,564(8), H(1w2)···O(1w) 1,62(2) Å, угол O(2w)—H(1w2)···O(1w) 168(8)°. Второй атом водорода молекулы воды O(2w) участвует в H-связи с атомом кислорода O(7) краун-эфира; расстояния O(2w)···O(7) 2,637(8) и H(2w2)···O(7) 1,75(4) Å, угол O(2w)—H(2w2)···O(7) 153(7)°.

Ниже для сравнения приведены параметры водородных связей в комплексах хлорида олова с краун-эфирами. В комплексе [*транс*-SnCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>·(15-краун-5)] [8] молекулы воды, занимающие *транс*-положение в координационном полиэдре олова, образуют водородные связи с двумя атомами кислорода на каждой стороне макроцикла, создавая тем самым линейный полимер; расстояния O(w)···O 2,657(6) Å. В кристалле комплекса, образованного 18-краун-6 и димерным олово-содержащим соединением [Me<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] в соотношении 1:2, получается аналогичная полимерная цепь с последовательным чередованием молекул краун-эфира и неорганического димера. Однако в этом случае краун-эфир меняет свою привычную D<sub>3d</sub>-конформацию из-за того, что четыре атома кислорода участвуют в двух бифуркированных водородных связях со средним расстоянием O(w)···O 2,98 Å. В кристаллической структуре комплекса [*цис*-SnCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>·(18-краун-6)·2H<sub>2</sub>O] [9] *цис*-ориентация молекул воды обуславливает разветвление полимерной цепи, расстояние O(w)···O 2,5—3,0 Å. В комплексе, образованном 1,4-диоксаном (формально 6-краун-2) и димером олова [Sn<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], со стехиометрией 3:1 молекулы диоксана действуют как лиганды второй координационной сферы, связывая компоненты в полимерные слои посредством водородных

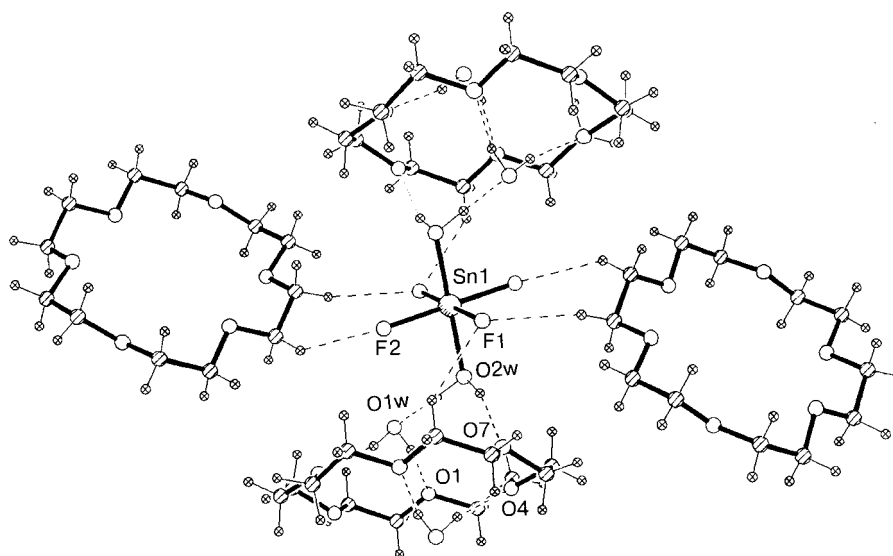


Рис. 2. Фрагмент слоя в комплексе (I) с указанием водородных связей и частичной нумерации атомов

связей O(w)···O 2,6—2,8 Å, в которых участвуют как терминальные молекулы воды, так и мостиковые гидроксильные группы [ 12 ]. Сравнение межмолекулярных водородных связей показывает, что кратчайшими среди них являются контакты O(w)···O(w), которые находятся в интервале 2,48—2,56 Å, далее следуют значения, соответствующие взаимодействиям атомов кислорода краун-эфира с координированной к атому олова молекулой воды (2,64—2,76 Å), и, наконец, максимальные значения принимают водородные связи между атомами кислорода краун-эфира и некоординированной молекулой воды (до 3,01 Å).

Помимо водородных связей типа O—H···O, объединяющих компоненты комплекса (I) в бесконечную цепь, следует отметить наличие в системе более слабых C—H···F взаимодействий, связывающих цепочки в слое, параллельные плоскости *xz*. Кратчайшие расстояния F(1)···C(3) (1/2-*x*, 1/2+*y*, 1/2-*z*) 3,422(10), F(2)···C(2) (-1/2+*x*, -1/2-*y*, -1/2+*z*) 3,322(9) Å. Между слоями осуществляются ван-дер-ваальсовы взаимодействия.

Неорганический комплекс [транс-SnF<sub>4</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] имеет симметрию искаженного октаэдра с расстояниями Sn—F 1,922(5)—1,933(4), Sn—O(2w) 2,082(5) Å и углами между заместителями в *транс*-позициях, равными 180°, и в *цис*-позициях: F—Sn—F 89,2(2)—90,8(2)° и F—Sn—O(2w) 88,8(2)—91,2(2)°. Молекула краун-эфира характеризуется обычной геометрией с расстояниями C—O 1,416(10)—1,436(10), C—C 1,481(13)—1,509(13) Å и углами CCO 109,5(7)—111,3(8)° и COS 111,0(7)—114,2(7)°.

Последовательное изучение комплексов 18-краун-6 с фторидами кремния [ 15 ], германия [ 16 ] и олова обнаружило их изоструктурность с незначительным увеличением параметров элементарной ячейки в соответствии с увеличением эффективного радиуса центрального атома в неорганическом комплексе.

Авторы глубоко признательны доктору физико-математических наук В.Х. Кравцову за помощь в подготовке материалов для печати.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stoddart J.F., Zarzycki R.* Cation Binding by Macrocycles / Eds. Y. Inoue, G.W. Gokel. – N.Y.: Dekker, 1990. – P. 631 – 699.
2. *Loeb St.J.* // Comprehensive Supramolecular Chemistry / Ed. G.V. Gokel. – Pergamon, 1996. – **1**. – P. 733 – 753.
3. *Herber R.H., Snelkinson A.E.* // Inorg. Chem. – 1978. – **17**. – P. 1023 – 1029.
4. *Herber R.H., Carrasquillo G.* // Ibid. – 1981. – **20**. – P. 3693 – 3697.
5. *Гурьянова Е.Н., Ганюшин Л.А., Ромм И.П. и др.* // Журн. общ. химии. – 1981. – **51**. – С. 437 – 442.
6. *Cusack P.A., Patel B.N., Smith P.J.* // Inorg. Chim. Acta. – 1983. – **76**. – P. L21 – L23.
7. *Smith P.J., Patel B.N.* // J. Organomet. Chem. – 1983. – **243**. – P. 73 – 78.
8. *Hough E., Nicholson D.G., Vasudevan A.K.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1986. – P. 2335 – 2337.
9. *Valle G., Cassol A., Russo U.* // Inorg. Chimica Acta. – 1984. – **82**. – P. 81 – 84.
10. *Amini M.M., Rheingold A.L., Taylor R.W., Zuckerman J.J.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1984. – **106**. – P. 7289 – 7291.
11. *Cusack P.A., Patel B.N., Smith P.J. et al.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1984. – P. 1239 – 1243.
12. *Barnes J.C., Sampson H.A., Weakley T.J.R.* // Ibid. – 1980. – P. 949 – 953.
13. *Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Guagliardi A.* // J. Appl. Crystallogr. – 1993. – **26**. – P. 343 – 353.
14. *Sheldrick G.M.* SHELXL-93. Program for crystal structure refinement. Univ. of Göttingen, Germany.
15. *Гельмбольдт В.О., Ганин Эд.В., Симонов Ю.А. и др.* // Координац. химия. – 1995. – **21**, № 3. – С. 183 – 190.
16. *Gelmboldt V.O., Ganin Ed.V., Ostapchuk L.V. et al.* // J. Inclusion Phenom. – 1996. – **24**. – P. 287 – 299.

Институт прикладной физики  
АН Республики Молдова,  
МД2028 Кишинев, ул. Академий, 5, Молдова  
xray@cc.acad.md  
simonov.xray@phys.asm.md  
Центр структурно-дифрактометрических  
исследований  
Парма, Италия  
Физико-химический институт защиты  
окружающей среды и человека  
Минобразования и НА Н Украины  
Одесса, Украина

Статья поступила  
9 декабря 1997 г.