

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.737

НЕОБЫЧНАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА
ФТОРИДА ТРИС(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)АММОНИЯМ.Г. Воронков^{1,4}, А.А. Корлюков², Т.А. Кочина¹, Э.А. Зельбст³¹Институт химии силикатов им. А.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва³Восточносибирская государственная академия образования, Иркутск

E-mail: zelbst@rambler.ru

⁴Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

Статья поступила 19 марта 2012 г.

С доработки — 25 июля 2012 г.

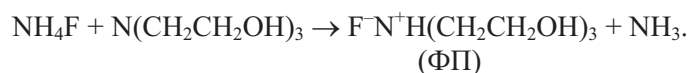
По данным рентгеновской дифракции кристаллическая и молекулярная структура фторида *трис*(2-гидроксиэтил)аммония ($F^-N^+H(CH_2CH_2OH)_3$), фторпротатрана, существенно отличается от других галогенпротатранов $X^-N^+H(CH_2CH_2OH)_3$ ($X = Cl, Br$ и I). При $X = F$ к эндомолекулярной НЭП атома азота присоединяется молекула HF, имеющая в ряду анионов X^- минимальный ионный радиус. Проанализирована геометрия фторпротатрана и упаковка катионов в кристалле.

Ключевые слова: галогениды *трис*(2-гидроксиэтил)аммония, протатраны, молекулярная структура, рентгеноструктурный анализ.

Молекулярная структура галогенпротатранов (галогенидов *трис*(2-гидроксиэтил)аммония — $X^-N^+H(CH_2CH_2OH)_3$) с $X = Cl, Br$ и I хорошо изучена методом рентгеновской дифракции [1–4]. Уникальность их структуры заключается в том, что связь $N-H_N$ обрамлена тремя фрагментами (CH_2CH_2OH), а катион по своей форме напоминает абажур. В протатранах $X = Cl, Br$ и I эндоциклический атом водорода в катионе $X^-N^+H(CH_2CH_2OH)_3$ объединен с тремя кислородными атомами групп OH трифуркационными водородными связями, за что они и получили свое название. В то же время анионы X^- в упаковке кристалла расположены среди протатрановых катионов и объединены с ними водородными связями.

Кристаллы этих галогенпротатранов с $X = Cl, Br$ и I относятся к тригональной сингонии, а катионы отвечают точечной группе симметрии C_3 . Мы задались целью восполнить пробел в ряду галогенпротатранов и изучить методом рентгеновской дифракции кристаллическую структуру фторпротатрана с $X = F$ (ФП).

Экспериментальная часть. Фторпротатран синтезирован по разработанной ранее методике [2] взаимодействием фторида аммония с триэтаноломином (ТЭА):



ФП — бесцветные кристаллы (0,20×0,20×0,16 мм) призматического габитуса. Измерение интенсивности дифракционных максимумов проведено на автоматическом дифрактометре Bruker Smart 1000 при 100 К. Поправка на поглощение введена полуэмпирически с использованием интенсивностей эквивалентных отражений. Структура расшифрована прямым методом и уточнена в полноматричном анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода метиленовых групп рассчитаны исходя из геометрических соображений и уточнены

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные данные и параметры уточнения структуры ФП при 100 К

Дифрактометр	Bruker Smart 1000
Программы расчета	SHELXTL ver.5.1
Температура, К	100(2)
Брутто-формула	C ₆ H ₁₆ NO ₃ , F
Пространств. группа, Z	P2 ₁ /c, 4
2θ _{max} , град.	61,0
a, b, c, Å; β, град.	7,9537(4), 7,2967(10), 13,7447(8); 91,814(1)
V, Å ³	797,28(8)
d, г·см ⁻³	1,410
μ, мм ⁻¹	0,124
Всего измерено / независ. отражений	9831 / 2320
Число отражений с I > 2σ(I)	1989
Пределы по h, k, l	-11 ≤ h ≤ 11, -10 ≤ k ≤ 10, -19 ≤ l ≤ 19
Весовое уточнение по F ²	w = [σ ² F ₀ ² + (0,0246P) ² + 3,6403P] ⁻¹ , где P = (F ₀ ² + 2F _c ²)/3
Число уточняемых параметров	100
R ₁ [F ₀ > 4σ(F ₀)] / по всем	0,0371 / 0,0744
wR ₂	0,0455
GOOF	1,017

с наложением ограничений на длину связи С—Н (0,99 Å) и эквивалентный тепловой параметр ($U_{eq}(H) = 1,2U_{eq}(C)$, где С и Н — атомы углерода и водорода). Анализ разностных Фурье-синтезов электронной плотности позволил обнаружить максимум вблизи ожидаемого положения атомов водорода групп NH и OH. Для уточнения использовано стандартное значение для связей этого типа длины связей N—H и O—H (0,90 и 0,85 Å) и ограничения на эквивалентный тепловой параметр, аналогичные атомам водорода метиленовых групп. Все расчеты выполнены с помощью программного комплекса APEX II. Экспериментальные данные и параметры уточнения структуры ФП приведены в табл. 1.

CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонирован в CCDC, № 821634 (www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif). Длины связей в ФП приведены в табл. 2, нумерация атомов указана на рис. 1.

Т а б л и ц а 2

Длины связей (Å) в молекулах галогенида протатрана R(НОСН₂СН₂)₃N*

Соединение, X ⁻	Длина связи, Å									Рефкод, № CCDC
	N—C1	N—C2	N—C3	C1—C4	C2—C5	C3—C6	O1—C4	O2—C5	O3—C6	
ТЭА	1,467	1,467	1,467	1,520	1,520	1,520	1,430	1,430	1,430	BAFTAD
F	1,504	1,509	1,503	1,513	1,517	1,520	1,415	1,424	1,422	821634
Cl	1,505	1,505	1,505	1,511	1,511	1,511	1,420	1,420	1,420	VENZIR
Br	1,508	1,508	1,508	1,498	1,498	1,498	1,416	1,416	1,416	PIKTIM
I, 120 К	1,517	1,517	1,517	1,514	1,514	1,514	1,422	1,422	1,422	825959
I, 293 К	1,518	1,518	1,518	1,510	1,510	1,510	1,410	1,410	1,410	819950

* Погрешности длин связей не превышают 0,002 Å.

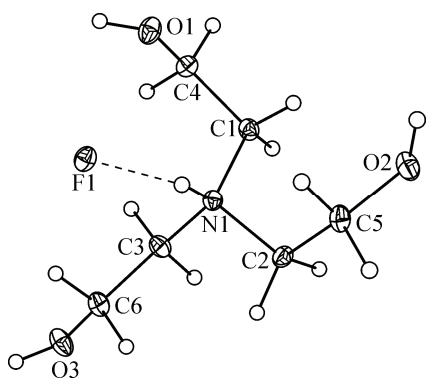


Рис. 1. Фторпротатран

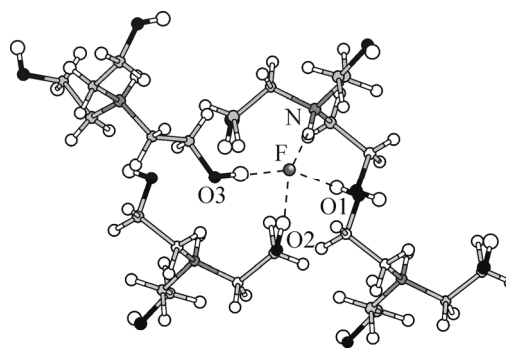


Рис. 2. Фрагмент упаковки молекул ФП в кристалле. Штриховыми линиями показаны водородные связи аниона фтора

Обсуждение результатов. Как известно, соли триалкиламмония образуются при взаимодействии протонных кислот с легкодоступной неподеленной электронной парой (НЭП) атома азота в триалкиламинах. В отличие от этого, НЭП атома азота в ТЭА, имеющая эндоконфигурацию, стерически недоступна для такой атаки, так как запрятана среди трех связанных с атомом азота групп $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Поэтому образованию солей триэтаноламмония предшествует диссоциация кислоты. Свободный протон легко проникает внутрь абажура из трех гидроксильных групп, окружающих атом азота, что и приводит к образованию протатрана. Оставшийся анион при этом внедряется между катионами в упаковке кристалла.

Однако реакция ТЭА с HF протекает по другому механизму, и образующийся фторид триэтанолламмония приобретает необычную для протатранов структуру. Мы именуем его фторпротатраном (ФП) и остановимся теперь на изученной нами его необычной молекулярной структуре.

Как и во всех протатранах, катион $\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ в ФП имеет эндоконфигурацию. Тетраэдрический атом азота находится ниже плоскости трех окружающих его атомов углерода на $\Delta N = 0,47 \text{ \AA}$; длины связи N—C практически одинаковы (см. табл. 2). Примечательно, что в катионе ФП в одном из трех фрагментов NC1C4O1 все межатомные расстояния немного меньше, чем в двух остальных.

Необычной особенностью структуры ФП является проникновение молекулы HF внутрь эндоструктуры ТЭА. При этом расстояние N—H = $0,95 \text{ \AA}$ обычно для протатранов и соответствует этому расстоянию в свободной молекуле HF [5], а $\text{H}_N \dots \text{F} = 1,78 \text{ \AA}$, как в [7], гораздо меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов H и F ($2,45 \text{ \AA}$) [6]. Это указывает на ее ионный характер. Итак, при образовании ФП с НЭП атома азота реагирует молекула HF, а не свободный протон. Этому способствует существенно меньший, чем в других галогенпротатранах HX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ и $\text{I} — 1,81, 1,96$ и $2,20 \text{ \AA}$ соответственно), радиус аниона F^- ($1,33 \text{ \AA}$).

Симметрия катиона $\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ понижена (точечная группа C_1) по сравнению с таковой в структуре хлорпротатрана $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{HCl}^-$ (точечная группа C_3) [4]. Атомы O2 и O3 сдвинуты в сторону C_α -атомов катиона и находятся в плоскости трех C_α -атомов, таким образом атомы C1, C2, C3, O2 и O3 лежат практически в одной плоскости, а отклонение атома O1 от нее составляет $2,11 \text{ \AA}$. Внутримолекулярные расстояния между атомом азота и тремя атомами кислорода сильно различаются ($2,904(1), 3,231(1), 3,715(1) \text{ \AA}$). Это указывает на асимметрию протатранового скелета и, как следствие, индуктивное взаимодействие атома азота лишь с одним атомом кислорода.

Примечательно, что анион F^- объединен водородными связями не с гидроксильными группами собственного катиона, а с OH-группами трех соседних катионов ФП и ближайшим атомом водорода H_{N_1} , упаковка молекул показана на рис. 2. Соответствующие межатомные расстояния $\text{F} \dots \text{H}—\text{O} — 1,761, 1,799$ и $1,795 \text{ \AA}$ — значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов F и H ($2,45 \text{ \AA}$ [6]). Три атома водорода гидроксильных групп ближайших молекул ФП и атом H_{N_1} собственного катиона образуют тригональную пирамиду с основанием

$\text{H}_N\text{H}_{\text{O}1}\text{H}_{\text{O}3}$, в центре которой расположен анион F^- . Углы $\text{FHO}1$, $\text{FHO}2$ и $\text{FHO}3$ — 175,5, 170,1 и 173,8° соответственно; больше других от линейного отклоняется угол FHN , равный 164,9(1)°.

В отличие от триэтаноламина и галогенпротатранов с $\text{X} = \text{Cl}$, Br и I фторпротатран кристаллизуется в более низкой сингонии и не имеет оси третьего порядка. Такое неординарное положение молекулы HF в кристалле ФП достигается, очевидно, компромиссом между стремлением ее внедриться внутрь абажура, образованного из трех групп $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, и возможностью аниона F^- объединиться водородными связями $\text{F}\dots\text{H}\text{—O}$ с соседними молекулами. Эти связи, в свою очередь, искажают геометрию ФП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vercade J.G.* // *Coord. Chem. Rev.* – 1994. – **137**. – P. 233.
2. *Воронков М.Г., Албанов А.И., Аксаментова Т.Н., Адамович С.Н., Чипанина Н.Н., Вразнов Д.В., Литвинов М.Ю.* // *Журн. общей химии.* – 2009. – **79**, № 11. – С. 1817–1824.
3. *Parkanyi L., Hencsei P., Nyulaszi* // *J. Mol. Struct.* – 1996. – **377**. – P. 27.
4. *Mootz D., Brodalla D., Wiebcke M.* // *Acta. Crystallogr., C.* – 1990. – **46**. – P. 797–799.
5. *Burtmann K, Mootz D.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1991. – **601**. – P. 31.
6. *Зефирюв Ю.В., Зоркий П.М.* // *Журн. структур. химии.* – 1976. – **17**, № 6. – С. 994.
7. *Dunkelberg O., Haas A., Klappdor M.F., Mootz D.* // *Chem. Ber.* – 1994. – **127**. – S. 1871.