

УДК 541.272:548.737

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ГЕКСАФТОРСИЛИКАТА
N-МЕТИЛБИС(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)АММОНИЯ ПРИ 100 И 298 К© 2010 М.Г. Воронков¹, А.А. Корлюков², В.С. Фундаменский¹, Э.А. Зельбст^{3*},
М.Ю. Антипин²¹Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва³Восточно-Сибирская государственная академия образования, Иркутск

Статья поступила 22 мая 2009 г.

С доработки — 14 августа 2009 г.

Две полиморфные модификации гексафторсиликата N-метилбис(2-гидроксиэтил)аммония (ГФСА) кристаллизуются в моноклинной сингонии. В независимой части элементарной ячейки низкотемпературной модификации находятся два катиона и анион. В высокотемпературной модификации объем ячейки вдвое меньше, причем анион $[\text{SiF}_6]^{2-}$ разупорядочен. В обеих модификациях гексафторсиликата метилбис(2-гидроксиэтил)аммония $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{HN}^+[\text{SiF}_6]^{2-}$ анион $[\text{SiF}_6]^{2-}$ и катион $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{HN}^+\text{CH}_3$ объединены водородными связями $\text{F}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$. Полиэдр атома кремния в анионе — тетрагональная бипирамида, координационный полиэдр атома азота в катионе — тетраэдр.

Ключевые слова: молекулярная структура, гексафторсиликаты, аммониевые катионы, сокращенные межмолекулярные контакты, РСА, квантово-химические расчеты.

Методом РСА ранее определена кристаллическая структура металлических солей кремнефтористоводородной кислоты $(\text{H}_2\text{SiF}_6)\text{—Na}_2\text{SiF}_6$ и CaSiF_6 , а также гексафторсиликатов органических аминов $(\text{R}_3\text{N}^+\text{H})_2[\text{SiF}_6]^{2-}$ и $(\text{R}_2\text{N}^+\text{HYN}^+\text{H R}'_2)[\text{SiF}_6]^{2-}$ ($\text{Y} = (\text{CH}_2)_n$), содержащих однозарядный аммониевый катион или двузарядный диаммониевый катион [1]. Соли бис(2-гидроксиэтил)аммония методом рентгеновской дифракции до сих пор почти не изучены. Определена молекулярная структура лишь двух солей этого типа, содержащих громоздкий сложный анион [2, 3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дифракционные измерения монокристалла гексафторсиликата N-метилбис(2-гидроксиэтил)аммония $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{HN}^+\text{Me}[\text{SiF}_6]^{2-}$ (ГФСА) при 100 К проведены на автоматическом дифрактометре Smart APEX II (MoK $_{\alpha}$ -излучение, 9341 рефлекс, графитовый монохроматор, ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$, коэффициент поглощения $\mu = 2,27 \text{ см}^{-1}$). Параметры элементарной ячейки $a = 12,241(2)$, $b = 11,865(2)$, $c = 11,436(2) \text{ \AA}$, $\beta = 102,7(1)^\circ$, $V = 1620,5(5) \text{ \AA}^3$, пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 4$, $d_x = 1,568 \text{ г/см}^3$. Структура решена прямым методом, комплекс программ SHELX-97 [19], уточнение позиционных и температурных параметров неводородных атомов проведено полноматричным МНК по 1249 отражениям с $I > 2\sigma(I)$, окончательное значение факторов достоверности $R_1 = 0,0589$. Поглощение учтено полуэмпирически по эквивалентным отражениям, коэффициенты пропускания 0,9350 и 0,9776. Атомы водорода метиленовых групп рассчитаны геометрически. Атомы Н при атомах О и N выявлены из разностных Фурье-синтезов электрон-

* E-mail: zelbst@rambler.ru

Т а б л и ц а 1

Длины связей (d , Å) и валентные углы (ω , град.) в двух независимых катионах метилбис(2-гидроксиэтил)аммония 1 и 1' при температуре 100 К

Связь	d	Угол	ω	Связь	d	Угол	ω
Молекула 1				Молекула 1'			
N ₁ —C ₃	1,501(3)	C ₃ N ₁ C ₄	113,0(2)	N ₁ '—C ₃ '	1,509(3)	C ₃ 'N ₁ 'C ₄ '	112,4(2)
N ₁ —C ₄	1,507(3)	C ₃ N ₁ C ₅	111,3(2)	N ₁ '—C ₄ '	1,510(3)	C ₃ 'N ₁ 'C ₅ '	111,1(2)
N ₁ —C ₅	1,499(3)	C ₄ N ₁ C ₅	109,9(2)	N ₁ '—C ₅ '	1,493(3)	C ₄ 'N ₁ 'C ₅ '	110,1(2)
N ₁ —H ₁	0,9200	C ₃ N ₁ H ₁	107	N ₁ '—H ₁ '	0,9200	C ₃ 'N ₁ H ₁ '	109
O ₁ —C ₁	1,418(3)	C ₄ N ₁ H ₁	111	O ₁ '—C ₁ '	1,424(3)	C ₄ 'N ₁ H ₁ '	109
O ₂ —C ₂	1,428(3)	C ₅ N ₁ H ₁	104	O ₂ '—C ₂ '	1,428(3)	C ₅ 'N ₁ H ₁ '	106
C ₁ —C ₃	1,519(3)	N ₁ C ₃ C ₁	111,8(2)	C ₁ '—C ₃ '	1,519(3)	N ₁ C ₃ 'C ₁ '	111,4(2)
C ₂ —C ₄	1,511(4)	C ₃ C ₁ O ₁	111,7(2)	C ₂ '—C ₄ '	1,511(4)	C ₃ 'C ₁ 'O ₁ '	111,6(2)
O ₁ —H ₁	0,8500	C ₁ O ₁ H ₁	111,9(2)	O ₁ '—H ₁ '	0,8500	C ₁ 'O ₁ H ₁ '	110
O ₂ —H ₂	0,8500	N ₁ C ₂ C ₄	111,2(2)	O ₂ '—H ₂ '	0,8500	N ₁ 'C ₂ 'C ₄ '	110,8(2)
—	—	C ₄ C ₂ O ₂	108,4(2)	—	—	C ₄ 'C ₂ 'O ₂ '	107,9(2)
—	—	C ₂ O ₂ H ₂	109	—	—	C ₂ 'O ₂ 'H ₂ '	108

ной плотности. Уточнение атомов Н провели в изотропном приближении. Для уточнения позиций атомов F на длины связей Si—F накладывали ограничения. Все длины Si—F полагаем одинаковыми с отклонениями не более 0,005 Å (инструкция SADI).

Дифракционные измерения кристалла ГФСА при 298 К проведены на автоматическом дифрактометре Enraf Nonius Карра CCD (MoK α -излучение, 3278 рефлексов, графитовый монохроматор, ω -сканирование, $2\theta_{\max} = 55,3^\circ$, коэффициент поглощения $\mu = 2,21 \text{ см}^{-1}$). Параметры элементарной ячейки $a = 7,4680(6)$, $b = 11,9730(9)$, $c = 11,6120(18)$ Å, $\beta = 126,58^\circ$, $V = 833,78(16)$ Å³, пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 2$, $d_x = 1,523 \text{ г/см}^3$. Структура решена прямым методом на комплексе программ SIR-2004 [20] в пространственной группе $P2_1/c$, уточнение позиционных и температурных параметров неводородных атомов проведено полноматричным МНК по 1249 отражениям с $I > 2\sigma(I)$, окончательное значение фактора достоверности $R = 0,052$.

Длины связей и валентные углы в катионе ГФСА для низко- и высокотемпературной модификаций приведены в табл. 1 и 2, нумерация атомов в комплексе указана на рис. 1.

CIF-файлы, содержащие полную информацию об исследованных структурах, депонированы в CCDC под номерами 731712 и 731713 и могут быть получены на интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Т а б л и ц а 2

Длины связей (d , Å) и валентные углы (ω , град.) в катионе метилбис(2-гидроксиэтил)аммония при температуре 298 К

Связь	d	Связь	d	Угол	ω	Угол	ω
N ₁ —C ₃	1,512(3)	C ₁ —C ₃	1,505(4)	C ₃ N ₁ C ₄	113,01(19)	N ₁ C ₃ C ₁	112,1(2)
N ₁ —C ₄	1,495(3)	C ₂ —C ₄	1,512(4)	C ₃ N ₁ C ₅	110,6(2)	C ₃ C ₁ O ₁	108,1(2)
N ₁ —C ₅	1,494(3)	O ₁ —H ₁	0,85	C ₄ N ₁ C ₅	110,8(2)	C ₁ O ₁ H _{1A}	104,9
N ₁ —H ₁	0,88	O ₂ —H ₂	0,85	C ₃ N ₁ H ₁	107	N ₁ C ₂ C ₄	111,8(2)
O ₁ —C ₁	1,422(3)	—	—	C ₄ N ₁ H ₁	109	C ₄ C ₂ O ₂	111,7(2)
O ₂ —C ₂	1,412(3)	—	—	C ₅ N ₁ H ₁	110	C ₂ O ₂ H _{2A}	108,1

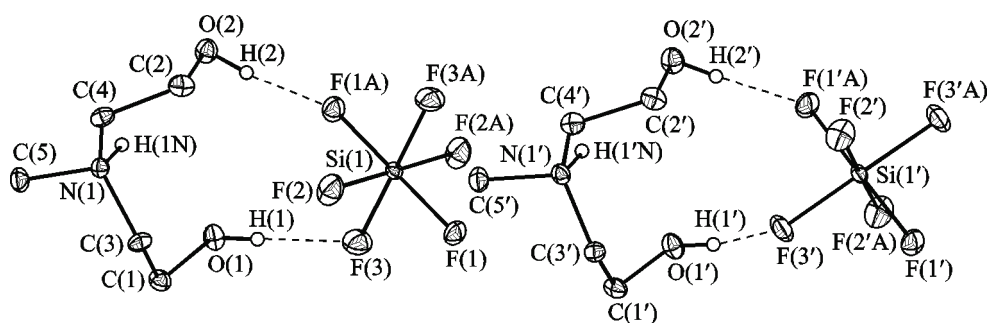


Рис. 1. Катионы и анионы гексафторсиликата N-метилбис(2-гидроксиэтил)аммония в независимой части элементарной ячейки (100 К). Атомы, обозначенные буквой А, образованы из базовых операциями симметрии $-x+1$, $-y$, $-z+1$ и $-x$, $-y$, $-z$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нами установлена кристаллическая структура гексафторсиликата метилбис(2-гидроксиэтил)аммония $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{HN}^+\text{Me}[\text{SiF}_6]^{2-}$. Эта соль выделена из продуктов гидролиза (1,1-дифтор-5-метил)квасисилатрана $(\text{N} \rightarrow \text{Si})\text{F}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ [4] во влажном диметилформамиде. В дальнейшем оказалось, что ГФСА легко образуется при взаимодействии метилбис(2-гидроксиэтил)амин с H_2SiF_6 . Как известно, амины (В) образуют с H_2SiF_6 гексафторсиликаты состава 2:1 — $\text{B}_2 \cdot \text{H}_2\text{SiF}_6$ [5, 6]. Неудивительно, что ГФСА также является комплексом состава 2:1 — $2(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}^+\text{HCH}_3 \cdot [\text{SiF}_6]^{2-}$.

Из структур более двух десятков органических аммониевых гексафторсиликатов для сравнения с ГФСА мы выбрали четыре, содержащие однозарядные катионы — MeN^+H_3 [7], $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{N}^+\text{H}_2$ [8], $(\text{CH}_2)_2\text{N}^+\text{H}_2$ [9] и двузарядный катион $\text{H}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}^+\text{H}_2$ [10].

Методом рентгеновской дифракции кристаллы ГФСА изучены при 100 и 298 К.

При 100 К в независимой части ячейки ГФСА находятся две половинки аниона $[\text{SiF}_6]^{2-}$ и два соответствующих аммониевых катиона $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{HN}^+\text{CH}_3$ (см. рис. 1). В этой модификации ГФСА анион $[\text{SiF}_6]^{2-}$ — искаженный октаэдр, а точнее тетрагональная бипирамида с попарно симметричными аксиальными и экваториальными связями $\text{Si}-\text{F}$. При этом одинаковая длина двух аксиальных связей $\text{Si}-\text{F}$ (1,698(2) Å) больше четырех попарно одинаковых экваториальных связей $\text{Si}-\text{F}$ (1,689(2) и 1,671(2) Å).

Два атома фтора в анионе $[\text{SiF}_6]^{2-}$ (аксиальный F_1 и экваториальный F_3) объединены водородными связями с гидроксильными группами катиона — $\text{F}_1 \dots \text{H}_2 - \text{O}_2$ 1,82 Å и $\text{F}_3 \dots \text{H}_1 - \text{O}_1$ 1,85 Å. При этом характерные для водородных связей углы FHO близки к линейным -171° (см. рис. 1).

Катион в ГФСА по структуре аналогичен катиону, содержащемуся в ферроцен-нил(трифтор)борате N,N'-бисметил(2-гидроксиэтил)аммония [3]. Валентные углы и длины связей в последнем отличаются от одноименных значений в ГФСА незначительно, длины связей — на сотые доли ангстрема, а валентные углы — на $1-3^\circ$. Координационный полиэдр атома азота в обоих симметрично не связанных в ячейке катионах (1 и 1') $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{HN}^+\text{CH}_3$ представляет собой тетраэдр, в вершинах которого находятся три атома углерода и атом водорода. Атом Н в полиэдре N направлен внутрь группировки $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ и связан бифуркационными связями с двумя атомами кислорода. При этом валентные углы атома азота находятся в пределах $107-112^\circ$ (см. табл. 1), что обычно для тетраэдрических полиэдров. Межатомные расстояния в молекулах катионов 1 и 1' приведены в табл. 1.

В упаковке молекул ГФСА низко- и высокотемпературной модификаций в элементарной ячейке кристалла анионы $[\text{SiF}_6]^{2-}$ и катионы метилбис(2-гидроксиэтил)аммония образуют цепи за счет водородных связей $\text{F} \dots \text{H}-\text{O}$. Согласно опубликованным данным [1] анион $[\text{SiF}_6]^{2-}$ нередко образует прочные водородные связи $\text{F} \dots \text{H}-\text{O}$ с сольватными и координационными молекулами воды (42 структуры). Подобные водородные связи со спиртами и карбоновыми ки-

Т а б л и ц а 3

Топологические параметры* и прочность водородных связей для Н-связанного катион-анионного комплекса, рассчитанного методом M05-2X/6-311++G(d,p)

СВЯЗЬ	$\rho(r)$, $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	$\nabla^2 \rho(r)$, $\text{e} \cdot \text{Å}^{-5}$	$E^c(r)$, $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	$V^c(r)$, $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	$E_{\text{H...F}}$, ккал/моль
F ₁ ...H ₁	0,145	2,119	-0,008	-0,133	12,8
F ₁ ...H _{1N}	0,247	3,547	-0,00001	-0,248	23,1
F ₂ ...H _{1A}	0,090	1,222	-0,009	-0,068	6,3
F ₂ ...H _{4A}	0,116	1,610	-0,011	-0,090	8,4
F ₂ ...H _{3A}	0,073	1,141	-0,009	-0,061	5,7
F ₃ ...H ₂	0,227	3,484	-0,005	-0,233	21,7

* Данные приведены для независимой части комплекса (точечная группа C_i).

слотами наблюдали достаточно редко. К немногочисленным примерам относятся связи O—H...F в комплексах с SiF₄ [11], пирокатехином [12], 2-пиридинкарбоновой кислотой [13], N-карбоксиметил-N-пиперидинием [14] и протонированной мочевиной [15]. Очевидно, что кислотность гидроксильных групп в этих комплексах заметно выше, чем в случае катиона в ГФСА. Однако геометрические параметры Н-связей в структуре ГФСА сопоставимы с выше-приведенными примерами [11—15]. Для объяснения этого нами выполнены квантово-химические расчеты (см. ниже).

В высокотемпературной модификации (298 К) объем элементарной ячейки уменьшен в 2 раза по сравнению с низкотемпературной модификацией. При этом в анионе [SiF₆]²⁻ экваториальные атомы фтора становятся разупорядоченными по двум позициям (уточненное соотношение 1:1). Это эквивалентно развороту половины группировки вокруг аксиальной линии F—Si—F примерно на 45°. Тепловые параметры экваториальных атомов фтора различаются незначительно, а все разупорядоченные атомы фтора участвуют в образовании водородных связей. Очевидно, что их разупорядоченность имеет статическую природу. Длины связей и валентные углы в высокотемпературной и низкотемпературной модификации ГФСА различаются незначительно (см. табл. 2).

Квантово-химические расчеты проведены с использованием обменно-корреляционного функционала M05-2x и базисного набора 6-311++G(d,p) с помощью программы GAUSSIAN03W. Принадлежность оптимизированной геометрии к минимуму доказана расчетом матрицы гесссиана. Для оценки влияния водородных связей на анион [SiF₆]²⁻ и оценки прочности Н-связей использован топологический анализ в рамках теории "Атомы в молекулах" Р. Бэйдера [16] (программа AIMALL [17]) и корреляционная схема, ранее предложенная Эспинозой, Молинзом и Леконтом (ЭМЛ) [18].

Согласно этой схеме энергия Н-связи (E_{H...F}) взаимозависима с величиной плотности кинетической энергии в критической точке (КТ) (3,-1). E_{H...F} = 627,5095 · (-1/2V^c(r)), ккал/моль. Топологические характеристики водородных связей приведены в табл. 3.

Количественные характеристики прочности Н-связей в ГФСА, основанные на модели низкотемпературной модификации, рассчитаны квантово-химическим методом. В кристалле ГФСА анионы и катионы за счет многих водородных связей и межмолекулярных контактов образуют трехмерный каркас, квантово-химический расчет такой структуры требует периодических граничных условий, поэтому выделение вклада отдельных связей затруднительно. Для более наглядного описания использована упрощенная модель, включающая один анион [SiF₆]²⁻ и два симметричных катиона.

Общий вид модельного Н-связанного катион-анионного комплекса представлен на рис. 2. Связи Si—F во всех расчетных комплексах длиннее, чем в кристалле, на 0,02 Å и варьируются в интервале 1,690—1,724 Å. При этом различия между аксиальными и экваториальными атома-

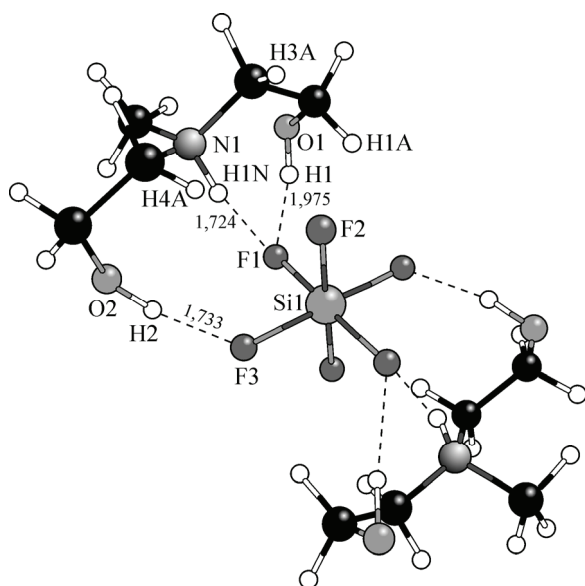


Рис. 2. Общий вид катион-анионного Н-связанного комплекса, рассчитанного методом M05-2X/6-311++G(d,p). Обозначения указаны только для независимой части комплекса (точечная группа C_i). Обозначены только атомы Н, участвующие в катион-анионных взаимодействиях. Указаны также наиболее короткие межатомные расстояния Н...F, Å

ми F достигают 0,03 Å, что хорошо согласуется с экспериментом. Рассчитанные межатомные расстояния Н...F сопоставимы с экспериментальными (см. рис. 2). Единственным заметным различием между этими величинами является образование атомом Н1N связи с атомом F1, чего не наблюдается в кристалле ГФСА. Рисунок 2 позволяет предположить, что число взаимодействий Н...F достаточно велико. Действительно, по данным топологического анализа

локализовано 12 КТ (3,-1), соответствующих, согласно теории "Атомы в молекулах", межатомным взаимодействиям Н...F. Величины электронной плотности ($\rho(r)$), ее лапласиана ($\nabla^2\rho(r)$), плотности локальной энергии ($E^c(r)$) и плотности потенциальной энергии ($V(r)$) в рассчитанных КТ (3,-1) представлены в табл. 3. Все КТ (3,-1) взаимодействий Н...F характеризуются положительными величинами $\nabla^2\rho(r)$ и отрицательными значениями $E^c(r)$, что позволяет их охарактеризовать как межатомные взаимодействия промежуточного типа.

Прочность водородных связей в рассчитанном комплексе ГФСА существенна и варьирует в интервале 6,3—23,1 ккал/моль. Как и ожидалось, связи С—Н...F заметно слабее, чем N—Н...F и O—Н...F. Однако их совокупный вклад в прочность катион-анионного связывания весьма значителен и составляет примерно треть от суммарной энергии Н-связей. По рентгенодифракционным данным в кристалле ГФСА связь N—Н...F отсутствует, а вместо нее реализована прочная связь O—Н...F с соседним катионом. Анализ величин $E_{\text{H...F}}$ позволяет сделать вывод, что причиной такого прочного катион-анионного связывания в кристалле являются не только прочные Н-связи с группами OH и NH, а скорее, кооперативное связывание с участием атомов водорода метиленовых групп.

Благодаря дополнительному связыванию за счет взаимодействий С—Н...F геометрические параметры связей O—Н...F в кристаллической структуре ГФСА и в комплексах $[\text{SiF}_6]^{2-}$ с метанолом и карбоновыми кислотами сопоставимы, несмотря на меньшую кислотность гидроксильных атомов водорода в катионе бисметил(2-гидроксиэтил)аммония [3].

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (гранты 09-03-00669 и 07-03-01018) за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cambridge Structural Database System. – 5.29. – 2007.
2. Cody V., Hazel J., Langs D.A., Duax W.L. // J. Med. Chem. – 1977. – **20**. – P. 1628.
3. Bresner C., Aldridge S., Fallis I.A. et al. // *Angev. Chem., Int. Ed.* – 2005. – **44**. – P. 3606.
4. Воронков М.Г., Корлюков А.А., Зельбст Э.А. и др. // Докл. АН. – 2008. – **418**, № 4. – С. 486 – 488.
5. Долгов Б.Н. Химия кремнеорганических соединений. – Л.: Госхимиздат, 1933. – С. 168 – 169.
6. Voronkov M.G., Gubanova L.I. // *Main Group Metal. Chem.* – 1987. – **10**, N 4. – P. 209 – 286.
7. Graulich J., Babel D. // *Z. Naturforsch. B.: Chem. Sci.* – 2002. – **57**. – S. 1003.
8. Reiss G.J. // *Acta Crystallogr. C.* – 1998. – **54**. – P. 1489.
9. Conley B.D., Yearwood B.C., Parkin S., Atwood D.A. // *J. Fluor. Chem.* – 2002. – **115**. – P. 155.
10. Tang Z.Q., Dadachov M.S., Lau X.D. // *Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct.* – 2001. – **216**. – S. 391.

11. (a) *Casellas H., Pevec A., Kozlevcar B. et al.* // *Polyhedron*. – 2005. – **24**. – P. 1549; (b) *Casellas H., Pevec A., Kozlevcar B. et al.* // *Acta Crystallogr., Sect.* – 2005. – **E61**. – m1120; (c) *Gamez P., Steensma R.H., Driesen W.L., Reedijk J.* // *Inorg. Chim. Acta*. – 2002. – **333**. – P. 51.
12. *Gelmboldt V.O., Ganin E.V., Domasevitch K.V.* // *Acta Crystallogr.* – 2007. – **C63**. – o530.
13. *Szafran M., Dega-Szafran Z., Addlagatta A., Jaskolski M.* // *J. Mol. Struct.* – 2001. – **598**. – P. 267.
14. *Gubin A.I., Buranbaev M.Zh., Nurakhmetov N.N. et al.* // *Kristallografiya (Russ.) (Crystallogr. Rep.)*. – 1988. – **33**. – P. 509.
15. *Sun Shouheng, Carpenter G.B., Sweigar D.A.* // *J. Organomet. Chem.* – 1996. – **511**. – P. 257.
16. *Бейдер Р.* Атомы в молекулах. Квантовая теория. – М.: Мир, 2001. [Bader R.F.W., *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. – Oxford: Clarendon Press, 1990].
17. *AIMAll* (Version 09.02.01), Todd A. Keith, 2009 (aim.tkgristmill.com)
18. *Espinosa E., Molins E., Lecomte C.* // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – **285**. – P. 170.
19. *SHELX97* [Includes SHELXS97, SHELXL97, CIFTAB] – Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2). *Sheldrick G.M.*, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany, 1998.
20. *Burla M.C., Kaliandro R., Camalli M. et al.* Web site: <http://www.ic.cnr.it/>