

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548

СТРУКТУРА МОНОГИДРАТА БИС(ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИН)ГЕКСАФТОРОТИТАНАТА(IV)
ГЕКСААКВАНИКЕЛЯ(II) — $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6][\text{TiF}_6](\text{Ur})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Э.Б. Миминошвили, Т.Н. Сакварелидзе, К.Э. Миминошвили

Грузинский технический университет, Тбилиси, e-mail: mimino@gtu.edu.ge

Статья поступила 17 октября 2011 г.

Проведено рентгеноструктурное исследование монокристалла состава $\text{NiTiF}_6(\text{Ur})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Ur} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ — молекула уротропина (гексаметилентетрамин). Соединение кристаллизуется в пространственной группе $P-1$ триклинной сингонии: $a = 8,7220(5)$, $b = 9,1004(5)$, $c = 17,533(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 75,074(1)$, $\beta = 88,530(1)$, $\gamma = 62,558(1)^\circ$, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 1,756 \text{ г/см}^3$, $\mu = 1,228 \text{ мм}^{-1}$, $R = 0,0351$. Кристаллическое соединение относится к ионным. В структурную единицу входят ионы $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ и $[\text{TiF}_6]^{2-}$, молекулы Ur и H_2O . Структурная формула соединения $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6][\text{TiF}_6](\text{Ur})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Изучены и проанализованы существующие в соединении водородные связи.

Ключевые слова: комплексные соединения, синтез, структурный анализ, титан, никель, гексаметилентетрамин.

Исследования, проведенные с целью получения нанокристаллического карбида титана [1], показали, что наличие связи $\text{Ti}-\text{O}$ в реагенте *априори* не способствует образованию карбида титана при низкотемпературной термической обработке. Исходя из этого для термохимического синтеза (Н.В. Джалабадзе, Р.В. Чедиа) была использована шихта состава $(\text{NH}_4)_2 \cdot [\text{TiF}_6]$ и уротропин ($\text{Ur} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$).

Термохимическая обработка показала, что из соединения, полученного прямым синтезом на основе $(\text{NH}_4)_2 \cdot [\text{TiF}_6]$ и уротропина, карбид титана не образуется, а при добавлении хлорида $\text{Ni}(\text{II})$ или $\text{Co}(\text{II})$ и затем после термохимической обработки формируется TiC . Мы решили выяснить, что способствует образованию TiC при добавлении хлорида никеля (кобальта); возможно ли получение TiC без указанных добавок. Для решения этих вопросов сочли нужным исследовать и сравнить между собой строение составных компонентов системы и полученных соединений.

Ввиду того, что невозможно непосредственно изучить структуру соединения в виде нанокристаллического порошка, мы решили создать модельные системы в растворах.

Синтез соединения. $(\text{NH}_4)_2 \cdot [\text{TiF}_6]$ (0,99 г) и $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,12 г) при 20°C растворяли в 10 мл воды. Отдельно в 5 мл воды растворяли 0,7 г уротропина. Раствор уротропина по каплям добавляли к раствору $(\text{NH}_4)_2 \cdot [\text{TiF}_6]$ и $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при перемешивании. Полученную систему ставили для кристаллизации при комнатной температуре. Спустя семь суток из раствора выделились бесформенные кристаллы зеленого цвета размером 1—3 мм и рентгеноаморфная белая масса.

Аналитические данные. Найдено, %: С 23,47, Н 5,52, N 17,26. По составу соединения $\text{C}_{12}\text{H}_{38}\text{F}_6\text{N}_8\text{NiO}_7\text{Ti}$ вычислено, %: С 22,98, Н 6,11, N 17,87.

Рентгеновские дифрактограммы модельных соединений, выделенных из растворов, и соединений, полученных прямым синтезом, идентичны (РФА проведено на автоматическом дифрактометре HZG-4, λCuK_α , β -фильтр, $2\theta/\theta$ непрерывная съемка, $2\theta = 15\text{—}65^\circ$).

Рентгеноструктурный анализ. Интенсивности рентгеновских дифракционных отражений от монокристалла были измерены при низкой температуре (~153 К) на дифрактометре Bruker AXS SMART CCD с использованием монохроматизированного рентгеновского излучения ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Метод съемки $\theta/2\theta$ -сканирование ($\theta = 1,21\text{—}37,57^\circ$, из 11727 измеренных отражений в уточнении использовали 8859 ($I \geq 2\sigma(I)$) независимых, наблюдаемых. Модель структуры неводородных атомов определена прямым статистическим методом. Положения атомов водорода найдены из разностного синтеза. Уточнение структуры проведено полноматричным МНК в анизотропном приближении тепловых колебаний неводородных атомов и в изотропном — для атомов Н. В расчетах использован комплекс программ SHELXL97 [2]. Экспериментальный материал получен в Кристаллографическом центре Университета Западной Австралии.

Кристаллографические данные. Валовый состав $\text{C}_{12}\text{H}_{38}\text{F}_6\text{N}_8\text{NiO}_7\text{Ti}$, формульный вес $M_r = 627,034$, симметрия триклинная, пр. гр. $P-1$, $a = 8,7220(5)$, $b = 9,1004(5)$, $c = 17,533(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 75,074(1)$, $\beta = 88,530(1)$, $\gamma = 62,558(1)^\circ$, $V = 1186,35(12) \text{ \AA}^3$, $T = 153(2) \text{ К}$, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 1,756 \text{ г/см}^3$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 1,228 \text{ мм}^{-1}$. Окончательное значение R -фактора 0,0351. Координаты и температурные факторы U_{eq} и U_{H} приведены в табл. 1, распределение и нумерация атомов независимой части структуры $\text{NiTiF}_6(\text{Ur})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ даны на рисунке, а линейные и угловые параметры в структуре приведены в табл. 2.

Описание структуры. Соединение $\text{NiTiF}_6(\text{Ur})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ относится к типу островных ионных структур, где как катион (аквакомплекс), так и анион являются комплексными. Структурную единицу составляют два centrosимметричных катиона $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (ионы никеля находятся в частном положении), анион $[\text{TiF}_6]^{2-}$, молекулы Ur и H_2O .

Структурная формула соединения $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6][\text{TiF}_6](\text{Ur})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

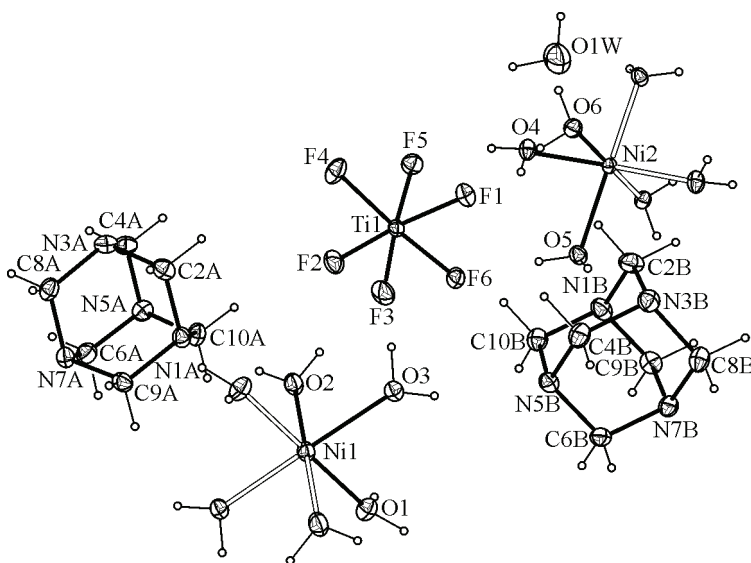
Исходя из того, что оба иона никеля расположены в центре симметрии, дополнение координационной сферы каждого иона осуществляется атомами кислорода трех независимых молекул воды: Ni(1) — O(1), O(2), O(3), а Ni(2) — O(4), O(5), O(6). В аквакомплексе расстояния Ni—O в пределах 2,0269(9)—2,0743(9) \AA , что находится в хорошем соответствии с длиной связи Ni—O в аквакомплексах Ni(II) [3, 4].

Заполнение координационной сферы титана осуществляется шестью ионами фтора. В анионе $[\text{TiF}_6]^{2-}$ расстояния, соответствующие связи Ti—F, находятся в пределах 1,8105(8)—1,8917(8) \AA и незначительно короче известных расстояний Ti—F в аналогичном соединении $2\text{N}_2\text{H}_5 [\text{TiF}_6]$ (1,825(2)—1,925(2) \AA) [5].

Ионы Ni(II) и Ti(IV) осуществляют октаэдрически направленные связи, и соответствующие полиэдры являются в разной степени искаженными октаэдрами.

В кристаллическом соединении уротропин выступает в роли внешнесферных молекул. Длина связи C—N незначительно отличается от длины ординарной связи (1,47 \AA [6]) и находится в пределах 1,4684(17)—1,4814(17) \AA . Тетраэдрические углы N—C—N колеблются в пределах 111,34(10)—112,38(10)°, а углы C—N—C меняются в пределах 107,63(10)—108,94(10)°.

Распределение и нумерация атомов независимой части структуры $\text{NiTiF}_6(\text{Ur})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$



Координаты ($\times 10^4$ для неводородных атомов и $\times 10^3$ для атомов H) и тепловые факторы атомов ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) в структуре $\text{NiTiF}_6(\text{Ur})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}	Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{H}
Ni(1)	5000	5000	0	9,64(4)	H(11)	498(1)	719(2)	71,6(9)	23
O(1)	5688(1)	6414(1)	525,0(6)	15,1(2)	H(12)	659(1)	604(2)	82,7(8)	23
O(2)	2520(1)	6390(1)	217,6(5)	16,4(2)	H(21)	212(2)	611(2)	63,7(5)	25
O(3)	5420(1)	3193(1)	1076,9(5)	15,6(2)	H(22)	161(1)	702(2)	-9,0(7)	25
Ni(2)	0	5000	5000	9,74(4)	H(31)	567(2)	328(2)	151,4(5)	23
O(4)	-2276(1)	6858(1)	4288,4(5)	14,1(2)	H(32)	472(2)	280(2)	120,1(8)	23
O(5)	1467(1)	5804(1)	4229,0(5)	13,4(2)	H(41)	-258(2)	790,1(8)	422,7(8)	21
O(6)	308(1)	3216(1)	4426,6(5)	13,4(2)	H(42)	-254(2)	688(2)	383,1(4)	21
Ti	-706,2(3)	6502,3(3)	2135,3(1)	11,37(4)	H(51)	240(1)	501(2)	415,5(8)	20
F(1)	504(1)	4367(1)	2916,1(4)	16,2(1)	H(52)	101(2)	633(2)	376,2(4)	20
F(2)	-1750(1)	8565(1)	1391,9(5)	24,5(2)	H(61)	-49(2)	295(2)	440,3(8)	20
F(3)	1290(1)	5824(1)	1616,3(5)	21,5(2)	H(62)	44(2)	349(2)	394,6(4)	20
F(4)	-1590(1)	5511(1)	15863(5)	21,5(2)	H(1W)	202(3)	-89(2)	334,9(4)	49
F(5)	-2629(1)	7033(1)	2721,7(5)	18,1(2)	H(2W)	217(3)	-217(2)	393(1)	49
F(6)	144(1)	7447(1)	2743,5(5)	17,7(2)	H(21A)	-68,2	619,6	-92,0	20
O(1W)	2387(2)	-1340(2)	3830,4(7)	32,4(3)	H(22A)	-166,5	687,2	-20,0	20
N(1A)	-507(1)	8264(1)	-781,2(6)	13,9(2)	H(41A)	-442,3	943,9	-46,7	22
C(2A)	-1432(2)	7243(2)	-753,3(8)	16,4(2)	H(42A)	-527,8	1047,3	-136,3	22
N(3A)	-3086(1)	8235(1)	-1272,6(7)	15,8(2)	H(61A)	-402,4	1205,0	-222,7	20
C(4A)	-4162(2)	9786(2)	-10175(9)	18,0(2)	H(62A)	-233,7	1207,5	-190,6	20
N(5A)	-3303(1)	10865(1)	-1048,7(7)	15,3(2)	H(81A)	-194,8	775,0	-226,7	22
C(6A)	-2920(2)	11353(2)	-1872,9(8)	16,8(2)	H(82A)	-378,9	945,5	-245,0	22
N(7A)	-1802(2)	9839(1)	-2148,0(6)	15,5(2)	H(91A)	44,2	950,4	-163,9	19
C(8A)	-2692(2)	8784(2)	-2089,9(8)	18,2(2)	H(92A)	59,1	778,0	-178,7	19
C(9A)	-172(2)	8811(2)	-1611,4(7)	15,6(2)	H(11A)	-186,1	949,3	1,8	20
C(10A)	-1637(2)	9827(2)	-540,3(8)	17,0(2)	H(12A)	-103,4	1053,1	-57,1	20
N(1B)	4557(1)	3416(1)	3882,4(6)	14,9(2)	H(21B)	495,4	128,7	476,3	20
C(2B)	4988(2)	1582(2)	4180,5(8)	17,0(2)	H(22B)	410,2	139,5	393,9	20
N(3B)	6717(1)	438(1)	3995,5(6)	14,6(2)	H(41B)	590,8	69,4	287,2	19
C(4B)	6758(2)	906(2)	3127,4(8)	16,0(2)	H(42B)	792,7	16,0	299,9	19
N(5B)	6348(1)	2727(1)	2801,1(6)	14,5(2)	H(61B)	738,6	420,8	298,3	19
C(6B)	7641(2)	2989(2)	3188,7(7)	16,2(2)	H(62B)	880,9	226,1	305,3	19
N(7B)	7646(1)	2557(1)	4061,2(6)	14,3(2)	H(81B)	918,3	-1,7	424,6	18
C(8B)	8007(2)	744(2)	4361,9(8)	15,3(2)	H(82B)	798,9	45,2	494,5	18
C(9B)	5899(2)	3659(2)	4245,7(8)	16,2(2)	H(91B)	563,6	488,1	404,8	19
C(10B)	4625(2)	3816(2)	3011,8(8)	17,0(2)	H(92B)	587,5	338,4	482,9	19
					H(11B)	374,0	364,1	276,2	20
					H(12B)	433,9	504,2	280,0	20

В структуре наблюдаются как внутримолекулярные, так и межмолекулярные водородные связи трехмерного распределения типа $\text{OH}\dots\text{N}$, $\text{OH}\dots\text{F}$, $\text{OH}\dots\text{O}$. Линейные и угловые параметры, подтверждающие наличие водородных связей, приведены в табл. 3.

Как видно из таблицы, все молекулы воды, входящие в состав соединения, принимают участие в образовании водородных связей как с молекулами уротропина, так и с фтор-ионами. Об-

Т а б л и ц а 2

Межатомные расстояния d , Å и валентные углы ω , град. в полиэдрах

Связь	d	Угол	ω	Угол	ω
Ni(1)—O(1)	2,0525(9)	O(1)—Ni(1)—O(1) ¹	180,00	F(1)—Ti—F(2)	176,51(4)
Ni(1)—O(2)	2,0269(9)	O(1)—Ni(1)—O(2)	88,23(4)	F(1)—Ti—F(3)	86,63(4)
Ni(1)—O(3)	2,0699(9)	O(1)—Ni(1)—O(3)	91,65(4)	F(1)—Ti—F(4)	90,26(4)
Ni(2)—O(4)	2,0743(9)	O(2)—Ni(1)—O(2) ¹	180,00	F(1)—Ti—F(5)	89,03(4)
Ni(2)—O(5)	2,0649(9)	O(2)—Ni(1)—O(3)	89,27(4)	F(1)—Ti—F(6)	87,58(3)
Ni(2)—O(6)	2,0355(9)	O(3)—Ni(1)—O(3) ¹	180,00	F(2)—Ti—F(3)	91,04(4)
Ti—F(1)	1,8917(8)	O(4)—Ni(2)—O(4) ²	180,00	F(2)—Ti—F(4)	92,40(4)
Ti—F(2)	1,8105(8)	O(4)—Ni(2)—O(5)	91,12(4)	F(2)—Ti—F(5)	93,27(4)
Ti—F(3)	1,8594(8)	O(4)—Ni(2)—O(6)	92,75(4)	F(2)—Ti—F(6)	89,87(4)
Ti—F(4)	1,8602(8)	O(5)—Ni(2)—O(5) ²	180,00	F(3)—Ti—F(4)	91,23(4)
Ti—F(5)	1,8772(8)	O(5)—Ni(2)—O(6)	90,26(4)	F(3)—Ti—F(5)	175,66(4)
Ti—F(6)	1,8777(8)	O(6)—Ni(2)—O(6) ²	180,00	F(3)—Ti—F(6)	91,17(4)
				F(4)—Ti—F(5)	89,08(4)
				F(4)—Ti—F(6)	176,67(4)
				F(5)—Ti—F(6)	88,35(4)

Операторы симметрических преобразований генерации эквивалентных положений атомов: ¹ $-x+1, -y+1, -z$, ² $-x, +y+1, -z+1$.

Т а б л и ц а 3

Параметры водородных связей в структуре NiTiF₆(Ur)₂·7H₂O

D—H...A	$d(D—H)$, Å	$d(H...A)$, Å	$d(D...A)$, Å	Угол (DHA), град.
O(1)—H(11)...N(5A) ¹	0,836(16)	1,93(1)	2,762(1)	174,0(17)
O(1)—H(12)...F(4) ²	0,836(16)	1,90(1)	2,723(1)	170,0(14)
O(2)—H(21)...F(3)	0,836(16)	1,850(6)	2,675(1)	168,7(18)
O(2)—H(22)...N(1A)	0,836(16)	1,91(1)	2,738(1)	174,0(18)
O(3)—H(31)...N(5B)	0,836(16)	2,22(1)	3,020(1)	161,9(15)
O(3)—H(32)...N(3A) ³	0,836(16)	2,03(2)	2,850(1)	168,0(14)
O(4)—H(41)...N(3B) ⁴	0,836(16)	2,02(1)	2,859(1)	175,8(15)
O(4)—H(42)...F(5)	0,836(16)	1,91(1)	2,728(1)	164,4(17)
O(5)—H(51)...N(1B)	0,836(16)	1,92(1)	2,749(1)	172,8(16)
O(5)—H(52)...F(6)	0,836(16)	1,80(1)	2,628(1)	176,4(17)
O(6)—H(61)...N(7B) ⁵	0,836(16)	1,96(2)	2,778(1)	165,7(14)
O(6)—H(62)...F(1)	0,836(16)	1,79(1)	2,618(1)	172,0(18)
O(1W)—H(1W)...N(7A) ³	0,836(17)	2,05(1)	2,861(2)	164(2)
O(1W)—H(2W)...O(5) ⁶	0,836(17)	2,14(2)	2,974(2)	176(2)

Операторы симметрических преобразований генерации эквивалентных положений атомов: ¹ $-x, -y+2, -z$, ² $x+1, y, z$, ³ $-x, -y+1, -z$, ⁴ $x-1, y+1, z$, ⁵ $x-1, y, z$, ⁶ $x, y-1, z$.

разование сильных водородных связей вызывает, в определенной мере, деформацию геометрических форм структурных элементов. Так, в анионе [TiF₆]²⁻ самая слабая (длиннейшая) соответствует Ti—F(1). Атом F(1) связан самой сильной водородной связью с атомом кислорода

O(6) координированной воды O(6)—H(62)...F(1) (H(62)...F(1) 1,79(1) Å, O(6)...F(1) 2,618(1) Å, O(6)H(62)F(1) 172,0(18°). А сильнейшая (наикратчайшая) соответствует Ti—F(2), где F(2) вообще не принимает участие в образовании водородной связи.

Деформация в определенной мере наблюдается и в молекуле уротропина. Длина связи C—N отличается от литературных данных: 1,462 Å — Ur в свободной молекуле уротропина [7]; 1,4469(17)—1,5149(14) Å — в катионе Ur^+ соединения $UrCl$ [8]; 1,4719(17)—1,4797(16) Å и 1,4684(17)—1,4814(17) Å — в $[M(OH_2)_6]Cl_2(Ur)_2 \cdot 4H_2O$ ($M(II) = Ni, Co$) [9, 10] и в молекуле Ur рассматриваемого соединения соответственно, что должно быть обусловлено различной схемой распределения водородных связей и интенсивностью. Последнее отражено также понижением симметрии в ряду: $Ur^0 \rightarrow Ur^+ (UrCl) \rightarrow Ur^0 ([Ni(OH_2)_6][TiF_6](Ur)_2 \cdot H_2O)$.

Полученные результаты дают возможность высказать мнение о некоторых механизмах образования карбида титана.

В шихте из $(NH_4)_2 \cdot [TiF_6]$ и уротропина между анионом $[TiF_6]^{2-}$ и уротропином не происходит образования водородных связей, и до начала термохимического синтеза происходит выпаривание уротропина, поэтому образование TiC не происходит. При добавлении к исходной шихте хлоридов никеля (кобальта) аквакомплексы никеля (кобальта) захватывают уротропин с образованием достаточно сильных водородных связей, что повышает температуру выпаривания уротропина и создаются условия получения TiC термохимическим синтезом. Получение TiC без добавления хлоридов никеля (кобальта), вероятно, возможно замещением иона $(NH_4)^+$ уротропином в соединении $(NH_4)_2 \cdot [TiF_6]$ или же использованием лиганда со способностью образования водородной связи с ионом $[TiF_6]^{2-}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jalabadze N.V., Miminoshvili E.B., Sakvarelidze T.N., Chedia R.V., Mikeladze A.G. // Georgian Engineer. News. – 2003. – 1. – P. 73 – 75.
2. Sheldrick G.M., SHELXL97. Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany, 1997.
3. Kuratieva N.V., Naumova M.I., Naumov D.Yu., Podberezskaya N.V. // Acta Crystallogr. – 2003. – E59. – P. i1 – i3.
4. Zhao Y.-J., Li X.-H., Wang S. // Acta Crystallogr. – 2005. – E61. – P. m671 – m672.
5. Leban I., Jesin A., Rahten A. // Acta Crystallogr. – 1994. – C50. – P. 842 – 843.
6. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. – М.: Мир, 1987. – Т. 2. – С. 566.
7. Terpstra M., Craven B.M., Stewart R.F. // Acta Crystallogr. – 1993. – A49. – P. 685 – 692.
8. Миминошвили Э.Б., Вардосанидзе Т.О., Миминошвили К.Э. // Georgian Engineer. News. – 2007. – 3. – С. 116 – 117.
9. Миминошвили Э.Б., Вардосанидзе Т.О., Беридзе Л.А., Миминошвили К.Э. // Georgian Engineer. News. – 2007. – 4. – С. 61 – 63.
10. Миминошвили Э.Б., Вардосанидзе Т.О., Эдиберидзе Д.А., Беридзе Л.А. // Georgian Engineer. News. – 2008. – 2. – С. 120 – 122.