

УДК 548.736.547.89.541.49:546.273'16

М.С. ФОНАРЬ, В.Х. КРАВЦОВ, Ю.А. СИМОНОВ, Э.В. ГАНИН, В.О. ГЕЛЬМБОЛЬДТ

**КОМПЛЕКСЫ ТИПА ХОЗЯИН—ГОСТЬ [(H<sub>4</sub>L)(SiF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O] И [(H<sub>4</sub>L)(GeF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O] (L = мезо-5,7,7,12,12,14-ГЕКСАМЕТИЛ-1,4,8,11-ТЕТРААЗАЦИКЛОТЕТРАДЕКАН)**

Проведены синтез и рентгеноструктурный анализ комплексов типа хозяин—гость [(H<sub>4</sub>L)(SiF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O] (I) и [(H<sub>4</sub>L)(GeF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O] (II) (L = мезо-5,7,7,12,12,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадекан). Кристаллы обоих соединений триклинные с близкими параметрами элементарных ячеек. I:  $a = 9,576(3)$ ,  $b = 9,217(3)$ ,  $c = 8,334(2)$  Å,  $\alpha = 105,66(2)$ ,  $\beta = 83,68(2)$ ,  $\gamma = 105,38(2)^\circ$ ; II:  $a = 9,627(3)$ ,  $b = 9,358(3)$ ,  $c = 8,497(4)$  Å,  $\alpha = 106,02(2)$ ,  $\beta = 83,74(2)$ ,  $\gamma = 106,06(2)^\circ$ . Структурными единицами кристаллов комплексов являются катионы (H<sub>4</sub>L)<sup>4+</sup>, гексафторосиликат (или гексафторогерманат)-анионы и молекулы воды, объединенные системой Н-связей. Макроцикл в комплексах имеет симметрию C<sub>i</sub>. В неорганических анионах атомы кремния и германия окружены по октаэдру шестью атомами фтора.

Термин "клатраты", введенный Пауэлом [ 1 ] 50 лет назад, первоначально понимался как синоним соединений включения одной нейтральной молекулы в матрицу, образованную другой. "Гидраты", "сольваты" и т.п. рассматривались как самостоятельные классы химических соединений. База, созданная рентгеноструктурным анализом, расширила границы понятий "клатраты" и "соединения включения". Как соединения включения стали рассматриваться комплексы типа хозяин—гость, различные по составу, топологии и характеру взаимодействия. Одна из классификаций таких комплексов предложена Эд. Вебером с сотрудниками [ 2 ] и рассматривает широкий круг как двух-, так и многокомпонентных соединений хозяин—гость. При этом компонентами могут быть как нейтральные молекулы, так и заряженные частицы.

Нами проводится систематическое изучение соединений включения неорганических фторидов кремния и германия в матрицу, образованную макроциклами разной природы (краун-эфир, N,O-аналоги краун-эфиров, азамacroциклы) [ 3 ]. Их строение хорошо интерпретируется в терминах молекулярных (или ионных) комплексов типа хозяин—гость. Неорганические фториды входят в матрицу, образованную макроциклами, и, как правило, связаны с ними системой Н-связей. При этом отсутствует прямой контакт ядра неорганического гостя с донорными группами макроцикла и образуются комплексы второй координационной сферы с внедрением в комплекс мостиковых молекул воды [ 4 ].

В продолжение этих исследований проведены синтез и рентгеноструктурный анализ кристаллических соединений, полученных в результате взаимодействия 14-членного макроциклического лиганда, 5,7,7,12,12,14-гексаметил-1,4,8,11-тетрааза

циклотетрадекана (L) с кремнийфтористоводородной кислотой (I) или ее германиевым аналогом (II).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**С и н т е з I и II.** К раствору 300 мг (1 ммоль) гидрата 5,7,7,12,12,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадекана (L), tet a в 10 мл метанола добавляют 0,45 мл (ок. 4,5 моль) 46%-й кремнийфтористоводородной (германийфтористоводородной) кислоты. Выделившийся кристаллический осадок отфильтровывают. Кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, выделяют перекристаллизацией полученного осадка из 10 мл воды при ее самопроизвольном испарении при комнатной температуре.

Бесцветные, прозрачные кристаллы растворимы в воде, не растворимы в метаноле, ацетоне, бензоле, гексане,  $T_{\text{разл}} > 70^\circ\text{C}$ .

Результаты химического анализа для I:

	C	H	F	N
Найдено, %:	27,35	7,08	40,76	8,10
Для $C_{16}H_{48}F_{12}N_4O_4Si_2$ вычислено, %:	27,66	6,96	40,01	8,06

Результаты химического анализа для II:

	C	H	F	N
Найдено, %:	24,39	6,28	40,76	8,10
Для $C_{16}H_{48}F_{12}N_4O_4Ge_2$ вычислено, %:	24,53	6,17	35,48	7,15

**Р е н т г е н о с т р у к т у р н о е и с с л е д о в а н и е.** Кристаллы соединений I и II бесцветные, прозрачные, призматического габитуса. Рентгеноструктурный эксперимент для обоих соединений проведен на дифрактометре ДАР-УМБ ( $CuK_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, комнатная температура). Основные рентгенографические характеристики комплексов приведены в табл. 1. Обе структуры решены прямыми методами по программе SHELXS-86 [ 5 ] и уточнены МНК полноматрично, в анизотропном приближении для неводородных атомов по программе SHELXL-97 [ 6 ]. В I и II атом углерода метильной группы в пятом положении макроцикла разупорядочен и статистически занимает две позиции (C(51a) и C(51b)) с кратностью заселенности этих позиций 0,62(2) и 0,38(2) соответственно. На разностном синтезе электронной плотности локализованы все атомы водорода. В дальнейшем при уточнении структуры для метильных групп из разностного синтеза определялась только ориентация Н-атомов для соответствующей идеализированной  $CH_3$ -группы, которая затем уточнялась МНК. Атомы водорода метиленовых групп помещались в вычисленные идеальные позиции и уточнялись как жесткосвязанные с соответствующим атомом углерода. Атомы водорода молекул воды и  $>NH_2$ -групп, найденные из разностного Фурье-синтеза, уточнялись изотропно. Изотропные тепловые параметры для атомов водорода  $CH_3$ -групп и молекул воды принимали равными величине, в 1,5 раза превышающей эквивалентный изотропный тепловой параметр  $U_{\text{экр}}$  связанных с атомами Н неводородных атомов, и  $1,2U_{\text{экр}}$  — для остальных атомов водорода соответственно. Координаты базисных атомов комплексов приведены в табл. 2, межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 3.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и параметры уточнения структур комплексов I и II

	I	II
Брутто-формула	$C_{16}H_{48}F_{12}N_4O_4Si_2$	$C_{16}H_{48}F_{12}N_4O_4Ge_2$
М.в.	644,76	733,76
Сингония	Триклинная	Триклинная
Температура, К	293(2)	293(2)
Излучение	$CuK_{\alpha}$ ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ )	$CuK_{\alpha}$ ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ )
Пр.гр.	$P-1$	$P-1$
Параметры ячейки		
$a, \text{ \AA}$	9,576(3)	9,627(3)
$b, \text{ \AA}$	9,217(3)	9,358(3)
$c, \text{ \AA}$	8,334(2)	8,497(4)
$\alpha$ , град	105,66(2)	106,02(2)
$\beta$ , град	83,68(2)	83,74(2)
$\gamma$ , град	105,38(2)	106,06(2)
$V, \text{ \AA}^3$	682,3(3)	706,6(5)
$Z$	1	1
$d_{\text{выч}}, \text{ г/см}^3$	1,569	1,724
$\mu, \text{ см}^{-1}$	2,241	3,642
$F(000)$	340	376
Размеры кристалла, мм	0,25 × 0,30 × 0,30	0,30 × 0,20 × 0,20
Диапазон эксперимента по $\theta$ , град	4,79—67,67	4,78—67,60
Диапазон индексов собранных данных	$-11 < h < 11, -11 < k < 10, 0 < l < 9$	$-11 < h < 11, -11 < k < 10, 0 < l < 8$
Дифрактометр	ДАР-УМБ	ДАР-УМБ
Метод съемки	$\omega$ - $\theta/2\theta$	$\omega$ - $\theta/2\theta$
Измерено отражений	1979	2119
Независимых отражений [ $R_{\text{int}}$ ]	1842 [0,0665]	2015 [0,0499]
Параметр качества уточнения $S$ на основе $F^2$	1,068	1,051
Метод уточнения	Полноматричный на основе $F^2$	
Заключительные $R$ -факторы	0,0753	0,0800
$\Delta\rho_{\text{мин}}, \text{ e} \cdot \text{ \AA}^{-3}$	-0,643	-1,456
$\Delta\rho_{\text{макс}}, \text{ e} \cdot \text{ \AA}^{-3}$	0,922	1,561

Т а б л и ц а 2

Координаты базисных неводородных атомов ( $\times 10^4$ ) и эквивалентные изотропные температурные параметры  $U_{\text{экв}}$  ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )  
в структурах комплексов I и II

Атом	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{экв}}$	Атом	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{экв}}$
Si(1)	1523(1)	2521(1)	2297(2)	32(1)	Ge(1)	1509(1)	2488(1)	2280(1)	31(1)
F(1)	2603(3)	3114(4)	3930(4)	58(1)	F(1)	2631(5)	3112(5)	4004(6)	56(1)
F(2)	392(5)	1903(5)	711(4)	72(1)	F(2)	327(6)	1839(6)	619(6)	67(2)
F(3)	338(4)	3509(4)	3476(4)	52(1)	F(3)	270(5)	3518(5)	3506(6)	52(1)
F(4)	635(4)	982(4)	3015(5)	64(1)	F(4)	576(5)	863(5)	3018(7)	62(1)
F(5)	2663(4)	1497(5)	1210(4)	69(1)	F(5)	2720(6)	1424(7)	1167(6)	67(2)
F(6)	2348(6)	4046(5)	1624(7)	103(2)	F(6)	2397(8)	4113(7)	1623(10)	101(2)
N(1)	1412(4)	4583(5)	6823(5)	35(1)	N(1)	1431(6)	4582(7)	6840(7)	33(1)
C(2)	579(4)	3223(7)	7486(7)	49(1)	C(2)	586(8)	3243(10)	7478(11)	48(2)
C(3)	-948(6)	2717(7)	6951(7)	44(1)	C(3)	-929(8)	2751(8)	6985(10)	46(2)
N(4)	-1893(6)	1656(5)	7919(7)	57(1)	N(4)	-1858(8)	1695(7)	7953(9)	52(2)
C(5)	-2876(6)	2345(6)	9320(7)	53(2)	C(5)	-2866(9)	2359(9)	9291(10)	53(2)
C(51a)	-4125(9)	2429(12)	8602(12)	52(3)	C(51a)	-4097(12)	2383(15)	8481(16)	50(4)
C(51b)	-4265(12)	1191(15)	9420(18)	47(4)	C(51b)	-4225(17)	1230(2)	9470(3)	49(6)
C(6)	-2011(6)	3551(9)	10551(7)	65(2)	C(6)	-2009(9)	3586(13)	10547(11)	66(3)
C(7)	-2722(5)	4315(7)	12214(6)	40(1)	C(7)	-2723(7)	4294(9)	12161(9)	40(2)
C(71)	-3408(6)	3228(7)	13289(8)	51(1)	C(71)	-3422(9)	3219(9)	13233(12)	55(2)
C(72)	-3739(6)	5267(8)	12022(7)	52(2)	C(72)	-3747(8)	5196(10)	11978(10)	49(2)
O(1w)	-2250(4)	-370(5)	2255(5)	56(1)	O(1w)	-2315(6)	-402(7)	2310(7)	57(2)
O(2w)	-3539(7)	-441(8)	5310(7)	117(3)	O(2w)	-3501(10)	-492(10)	5377(9)	98(3)

Т а б л и ц а 3

Межатомные расстояния  $d$  (Å) и валентные углы  $\omega$  (град) в комплексах I и II

Гексафторосиликат (гексафторогерманат)-анион			
Связь	$d$	Связь	$d$
Si(1)—F(1)	1,682(3)	Ge(1)—F(1)	1,783(5)
Si(1)—F(2)	1,681(4)	Ge(1)—F(2)	1,775(6)
Si(1)—F(3)	1,703(3)	Ge(1)—F(3)	1,802(4)
Si(1)—F(4)	1,674(3)	Ge(1)—F(4)	1,777(4)
Si(1)—F(5)	1,664(3)	Ge(1)—F(5)	1,768(4)
Si(1)—F(6)	1,629(4)	Ge(1)—F(6)	1,732(5)
Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
F(1)—Si(1)—F(2)	177,9(2)	F(1)—Ge(1)—F(2)	177,6(2)
F(1)—Si(1)—F(3)	89,2(2)	F(1)—Ge(1)—F(3)	88,6(2)
F(1)—Si(1)—F(4)	89,0(2)	F(1)—Ge(1)—F(4)	88,1(2)
F(1)—Si(1)—F(5)	89,5(2)	F(1)—Ge(1)—F(5)	89,4(2)
F(1)—Si(1)—F(6)	91,2(3)	F(1)—Ge(1)—F(6)	91,0(3)
F(2)—Si(1)—F(3)	89,5(2)	F(2)—Ge(1)—F(3)	89,9(2)
F(2)—Si(1)—F(4)	89,2(2)	F(2)—Ge(1)—F(4)	90,0(3)
F(2)—Si(1)—F(5)	91,7(2)	F(2)—Ge(1)—F(5)	92,0(2)
F(2)—Si(1)—F(6)	90,5(3)	F(2)—Ge(1)—F(6)	90,9(4)
F(3)—Si(1)—F(4)	88,0(2)	F(3)—Ge(1)—F(4)	88,5(2)
F(3)—Si(1)—F(5)	177,1(2)	F(3)—Ge(1)—F(5)	176,7(2)
F(3)—Si(1)—F(6)	90,3(2)	F(3)—Ge(1)—F(6)	89,7(3)
F(4)—Si(1)—F(5)	89,4(2)	F(4)—Ge(1)—F(5)	88,8(3)
F(4)—Si(1)—F(6)	178,3(2)	F(4)—Ge(1)—F(6)	178,0(3)
F(5)—Si(1)—F(6)	92,3(2)	F(5)—Ge(1)—F(6)	92,9(3)
Макроцикл			
Связь	$d$		
	I	II	
N(1)—C(2)	1,503(6)	1,497(8)	
N(1)—C(7)#1	1,534(6)	1,545(9)	
C(2)—C(3)	1,492(7)	1,473(11)	
C(3)—N(4)	1,490(6)	1,501(8)	
N(4)—C(5)	1,525(6)	1,524(8)	
C(5)—C(51a)	1,424(9)	1,442(13)	
C(5)—C(51b)	1,477(11)	1,459(14)	
C(5)—C(6)	1,434(8)	1,459(12)	
C(6)—C(7)	1,549(7)	1,529(10)	
C(7)—C(71)	1,498(8)	1,514(11)	
C(7)—C(72)	1,519(7)	1,508(10)	

## О к о н ч а н и е т а б л . 3

Угол	$\omega$	
	I	II
C(2)—N(1)—C(7)#1	117,7(4)	117,5(6)
C(3)—C(2)—N(1)	110,6(4)	111,3(6)
N(4)—C(3)—C(2)	111,8(5)	111,3(7)
C(3)—N(4)—C(5)	117,5(4)	117,3(5)
C(51a)—C(5)—C(6)	126,5(6)	128,2(9)
C(6)—C(5)—C(51b)	133,0(7)	129,3(11)
C(51a)—C(5)—C(51b)	60,0(8)	62,7(11)
C(51a)—C(5)—N(4)	108,4(6)	106,6(8)
C(51b)—C(5)—N(4)	110,1(7)	112,6(10)
C(6)—C(5)—N(4)	109,6(5)	109,4(7)
C(5)—C(6)—C(7)	120,4(5)	120,7(7)
C(71)—C(7)—C(72)	111,4(4)	110,1(6)
C(71)—C(7)—N(1)#1	104,5(4)	103,5(6)
C(72)—C(7)—N(1)#1	108,6(5)	108,5(6)
C(71)—C(7)—C(6)	114,5(5)	116,2(7)
C(72)—C(7)—C(6)	114,2(5)	114,0(7)
N(1)#1—C(7)—C(6)	102,6(4)	103,4(6)

П р и м е ч а н и е. Атомы, связанные с базисным преобразованием симметрии, #1  $-x, -y + 1, -z + 2$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Четырнадцатичленный тетраазамакроцикл (5,7,7,12,12,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадекан) известен в виде двух изомеров, tet a (мезо-форма) и tet b (рацемическая форма), которые кристаллизуются в форме ди- [ 7 ] и моногидрата [ 8 ] соответственно. Хорошо изучены соединения обоих изомеров и их производных с различными металлами Ni(II) [ 9, 10 ], Co(III) [ 11 ], Co(II) [ 12 ], Zn(II) [ 13 ], в то время как их комплексы типа хозяин—гость с нейтральными молекулами и неорганическими кислотами описаны в меньшей степени [ 7, 8, 14, 15 ]. В настоящем исследовании в качестве макроцикла (хозяина) использована его мезо-форма (tet a).

Из табл. 1 видно, что монокристаллы I и II являются изоструктурными. Некоторое увеличение линейных параметров элементарной ячейки при переходе от I к II связано с большим атомным радиусом германия по сравнению с кремнием. Их состав подобен, и структурными единицами кристаллов являются катионы макроцикла  $(H_4L)^{4+}$ , гексафторосиликат (или гексафторогерманат)-анионы и молекулы воды в композиции  $[(H_4L)(SiF_6)_2 \cdot 4H_2O]$  и  $[(H_4L)(GeF_6)_2 \cdot 4H_2O]$ . Следуя Эд. Веберу [ 2 ], эти системы можно рассматривать как трехкомпонентные ионные комплексы хозяин—гость. Между собой компоненты взаимодействуют как по ион-ионному типу, так и посредством водородных связей. Соотношение в системе X :  $\Gamma'$  :  $\Gamma''$  = 1:2:4. В дальнейшем, если специально не оговаривается, все рассуждения будут относиться к обоим комплексам.

Тетраазамакроциклический лиганд в виде катиона  $(H_4L)^{4+}$  занимает положение вокруг центра инверсии (рис. 1). Все атомы водорода  $>NH_2$ -групп направлены экзодентатно от макроциклической полости и участвуют в межмолекулярных водородных связях двух типов: N—H...F и N—H...Ow, их геометрические парамет-

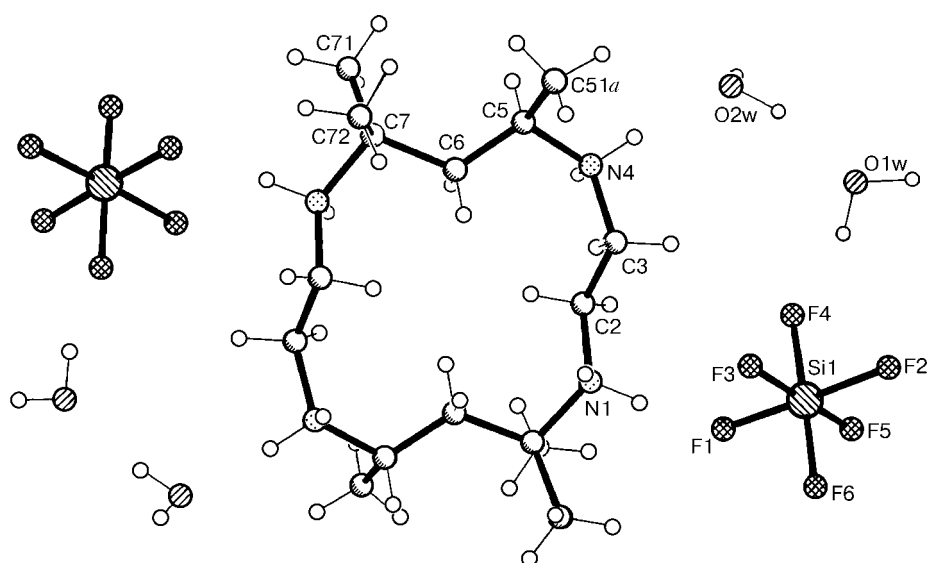


Рис. 1. Содержимое элементарной ячейки для комплекса I с нумерацией базисных атомов

ры приведены в табл. 4. Фрагмент кристаллической структуры комплекса I представлен на рис. 2. Атомы водорода при атоме азота N(1) участвуют в водородных связях с атомами фтора двух связанных центром инверсии анионов. При этом атом H(1a) образует классическую водородную связь с атомом фтора F(3), расстояние  $N(1)\cdots F(3)(-x, -y + 1, -z + 1)$  2,803(5) Å (2,817(7) Å) (здесь и далее в скобках приведены соответствующие значения для комплекса II). Атом H(1b) участвует в двух коротких контактах с соседними атомами фтора (F(1) и F(3)) одного аниона. Соответствующие расстояния  $N(1)\cdots F(1)$  2,720(5) Å (2,734(7) Å) и  $N(1)\cdots F(3)$  2,904(5) Å (2,963(8) Å). Как видно из рисунка, образуется циклическая centrosимметричная система, включающая атомы F(3) и F(3)\* и объединяющая водородными связями типа N—H...F два макроцикла и два неорганических аниона. Атом азота N(4) участвует в двух различных по природе H-связях: атом водорода H(4a) образует вилочковую водородную связь с двумя атомами фтора F(4) и F(2) анионов, связанных центром инверсии с расстояниями  $N(4)\cdots F(4)(-x, -y, -z + 1)$  2,880(6) Å (2,874(7) Å) и  $N(4)\cdots F(2)(x, y, z + 1)$  3,290(7) Å (3,208(10) Å) соответственно. Атом водорода H(4b) образует H-связь с неподеленной электронной парой молекулы воды, расстояние  $N(4)\cdots O(2w)$  2,797(8) Å (2,823(11) Å). В результате, макроцикл координирует вокруг себя шесть неорганических анионов. Два из них, связанные центром инверсии в центре макроцикла, координированы к нему хелатным способом при участии атомов F(2) и F(3). При этом формируется несимметричный 10-членный цикл, включающий атомы —N(1a)—H(1a)...F(3)—Si(1)—F(2)...H(4a)\*—N(4)—C(5)—C(6)—C(7)—.

Гости второго типа (молекулы воды O(1w) и O(2w)) различаются своим ближайшим окружением. Как отмечалось выше, молекула O(2w) своей неподеленной электронной парой участвует в водородной связи типа N—H...Ow и входит в первую координационную сферу хозяина. Молекула воды O(1w) предоставляет свою

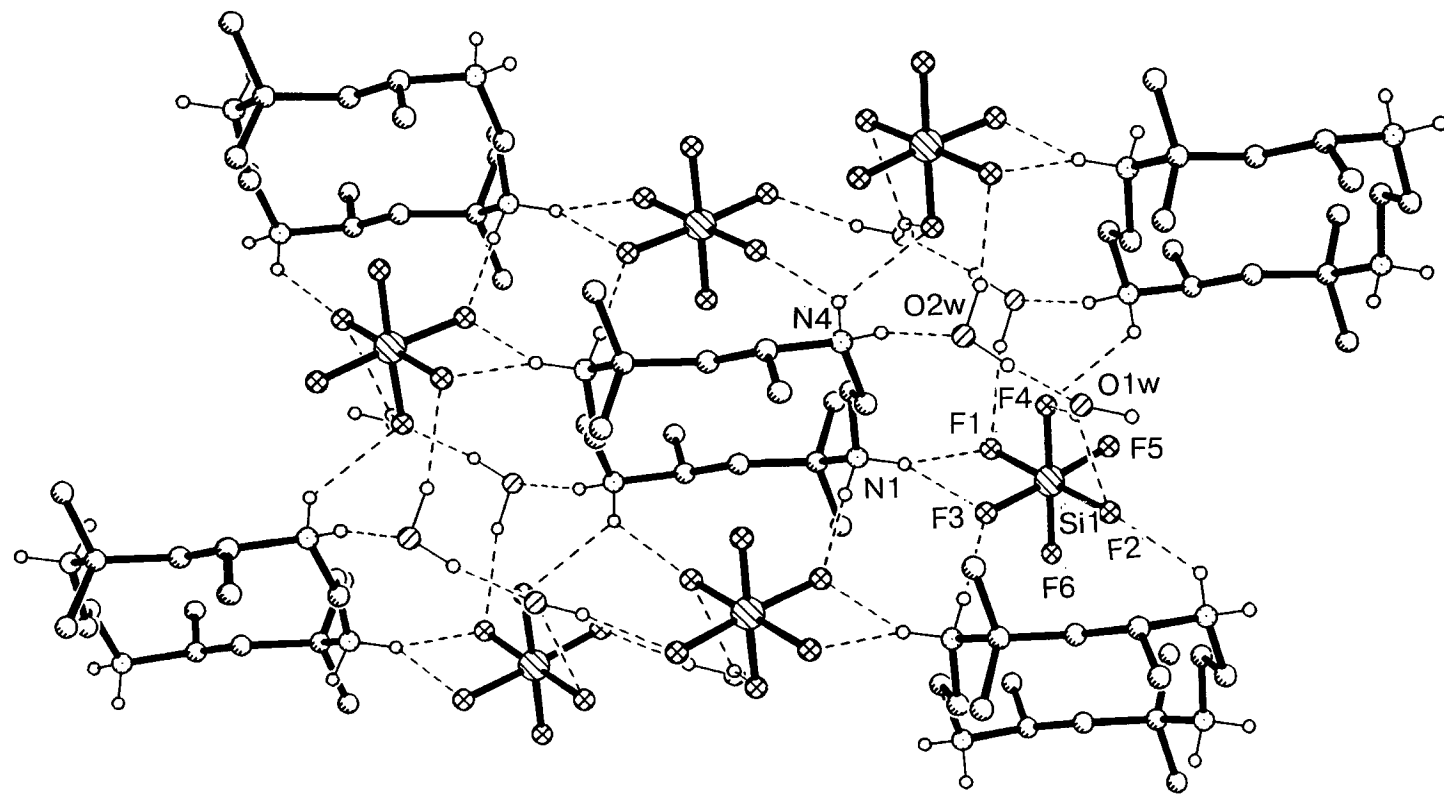


Рис. 2. Фрагмент упаковки в I (атомы водорода, связанные с атомами углерода, опущены для ясности)



Т а б л и ц а 4

## Водородные связи в I и II

(Донор) D—H...A (Акцептор)	$d(D-H), \text{Å}$	$d(H...A), \text{Å}$	$d(D...A), \text{Å}$	Угол при H, град
I				
N(1)—H(1a)...F(3)#2	0,938(19)	1,87(2)	2,803(5)	172(5)
N(1)—H(1b)...F(1)	0,939(19)	1,81(2)	2,720(5)	162(4)
N(1)—H(1b)...F(3)	0,939(19)	2,29(2)	2,902(5)	123(4)
N(4)—H(4a)...F(4)#3	0,94(2)	2,25(5)	2,880(6)	124(4)
N(4)—H(4a)...F(2)#4	0,94(2)	2,52(4)	3,290(7)	140(5)
N(4)—H(4b)...O(2w)	0,94(2)	1,87(2)	2,797(8)	168(5)
O(1w)—H(1w1)...F(5)#5	0,946(11)	1,89(2)	2,827(5)	171(6)
O(1w)—H(2w1)...F(4)	0,946(11)	1,87(2)	2,778(5)	160(6)
O(2w)—H(1w2)...O(1w)	0,945(19)	1,80(3)	2,714(7)	161(8)
O(2w)—H(2w2)...F(1)#3	0,978(19)	2,11(2)	3,068(10)	167(9)
II				
N(1)—H(1a)...F(3)#2	0,95(2)	1,87(2)	2,817(7)	176(7)
N(1)—H(1b)...F(3)	0,94(2)	2,40(2)	2,963(8)	121(5)
N(1)—H(1b)...F(1)	0,94(2)	1,81(2)	2,734(7)	165(6)
N(4)—H(4a)...F(4)#3	0,95(2)	2,44(8)	2,874(7)	108(5)
N(4)—H(4a)...F(2)#4	0,95(2)	2,30(3)	3,208(10)	160(7)
N(4)—H(4b)...O(2w)	0,94(2)	1,97(4)	2,823(11)	149(7)
O(1w)—H(1w1)...F(5)#5	0,95(1)	2,10(8)	2,878(8)	138(9)
O(1w)—H(2w1)...F(4)	0,95(1)	1,87(4)	2,767(8)	157(9)
O(2w)—H(1w2)...O(1w)	0,96(2)	1,82(3)	2,743(9)	162(9)
O(2w)—H(2w2)...F(1)#3	0,97(2)	2,04(3)	2,988(12)	166(11)

П р и м е ч а н и е. Атомы, связанные с базисными преобразованиями симметрии, #2  $-x, -y + 1, -z + 1$ ; #3  $-x, -y, -z + 1$ ; #4  $x, y, z + 1$ ; #5  $-x, -y, -z$ .

электронную пару в качестве акцептора для атома Н молекулы воды O(2w); расстояние O(1w)...O(2w) 2,714(7) Å (2,743(9) Å) и находится, таким образом, во второй координационной сфере хозяина. Сходное ступенчатое вовлечение молекул воды в координацию к тому же макроциклу отмечено в комплексе [NiLF<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O] [16], в котором три из пяти молекул воды формируют короткие межмолекулярные контакты типа NH...Ow, в то время как две другие являются внешнесферными, что подтверждается данными термогравиметрии. Помимо упомянутых выше контактов, все молекулы воды донируют свои Н-атомы в водородные связи с атомами фтора как классические, так и вилочковые. Если анионы не достраивают координационный полиэдр металла в дополнение к атомам азота макроцикла, как, например, в комплексе [NiL·Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O] [17], то они и молекулы воды выступают конкурентами при образовании водородных связей с >NH- или >NH<sub>2</sub>-группами.

Таким образом, комплексы хозяин—гость I и II стабилизированы водородными связями трех типов: N—H...F, N—H...Ow и Ow—H...F, объединяющими молекулы хозяина и гостей в каркас. Молекулы воды и гексафторосиликат (гек-

сафторогерманат)-анионы объединены водородными связями в гидрофильные слои, между которыми, соединяя их, находятся макроциклы  $(H_4L)^{4+}$ .

Геометрия гексафторосиликат (гексафторогерманат)-анионов. Гексафторосиликат (гексафторогерманат)-анионы характеризуются сходной геометрией искаженного октаэдра. Межатомные расстояния Si—F находятся в интервале 1,629(4)—1,703(3), Ge—F 1,732(5)—1,802(4) Å. Максимальные отклонения углов F—Si—F и F—Ge—F от прямого составляют 2,3 и 2,9°, а от развернутого — 2,93 и 2,4° соответственно. В обоих анионах ( $SiF_6^{2-}$  и  $GeF_6^{2-}$ ) прослеживается корреляция между длиной валентного расстояния X—F (X = Si, Ge) и степенью вовлеченности соответствующего атома фтора в систему водородных связей, отмеченная ранее для гексафторосиликат-аниона в комплексах  $[(NH_2)_2COH]_2[SiF_6]$  [18],  $[(H_4циклам)_2 \cdot (SiF_6)_4 \cdot 7H_2O]$  [19] или  $[(H_2-диаза-15-краун-5)(SiF_6)]$  [20]. В I и II валентные расстояния X—F в анионе располагаются по степени убывания следующим образом: X—F(3) (2 контакта  $NH \cdots F$ ),  $>X-F(1)$  (1  $NH \cdots F$  и 1  $OH \cdots F$ )  $> X-F(2) \approx X-F(4)$  (инвертированные в II), (1  $NH \cdots F$  и 1 очень слабый  $OH \cdots F$ )  $> X-F(5)$  (1  $OH \cdots F$ )  $> X-F(6)$ . Минимальное расстояние X—F(6) соответствует атому фтора, не участвующему в водородных связях.

Конформация макроцикла в комплексах. Макроцикл в I и II занимает положение вокруг центра инверсии и имеет собственную симметрию  $C_i$ . В нем реализована конформация [21], обеспечивающая максимальное удаление друг от друга атомов азота, несущих одинаковый положительный заряд. Значения торсионных углов для кристаллографически независимой части гетероциклического остова молекулы приведены в табл. 5, из которой видно, что все C—C-связи находятся в *транс*-, а все, за исключением одной C—N-связи, в *гош*-конфигурации. В табл. 5 приведены также значения торсионных углов для нейтральной молекулы *мезо*-L в комплексе  $[L \cdot 2H_2O]$  [7], дважды протонированного цикла в комплексе  $[(H_2L) \cdot (SCN)_2]$  [22], четырежды протонированного цикла в комплексе  $(H_4L)[Mo(OH)Cl_4(H_2O)]Cl_3(OH)$  [23], а также в его метилированном аналоге, цикламе в комплексе  $[(H_4циклам) \cdot (NO_3)_4 \cdot 2H_2O]$  [24]. Из таблицы видно, что в нейтральной молекуле все C—C-связи находятся в *гош*-, а все C—N-связи — в *транс*-конфигурации, т.е., по [7], макроцикл принимает конформацию, характерную для краун-эфира. Авторы [7] отмечают также наличие в цикле двух центросимметричных N-связей типа  $NH \cdots N$  между химически неэквивалентными атомами азота. Дополнительное в сравнении с нейтральной формой протонирование двух атомов азота в комплексе  $[(H_2L) \cdot (SCN)_2]$  [22] не приводит к какому-либо изменению в конформации макроцикла: сохраняется последовательность и значения торсионных углов по циклу, а также и обе внутримолекулярные N-связи. В комплексах  $[Mo(CO)_3(L-мезо)]$  [24],  $[(H_2L') \cdot (ClO_4)_2 \cdot 2H_2O]$  (где L' — N-ацетат L) [25] сохраняется лишь одна внутримолекулярная  $NH \cdots N$  водородная связь. В комплексе  $(H_4L)[Mo(OH)Cl_4(H_2O)]Cl_3(OH)$  [23], как и в I и II, макроцикл присутствует в виде четырежды протонированного лиганда. Однако наблюдается следующее, отличное от I и II, распределение *гош*- и *транс*-конформеров по C—C- и C—N-связям: в этиленовом фрагменте торсионный угол по C—C-связи отвечает обычной, наиболее энергетически выгодной *гош*-конформации. В пропиленовом фрагменте одна из связей C—C характеризуется *гош*-конформацией, другая ближе к *транс*-конформации. На каждом атоме азота сходятся связи в *гош*- и *транс*-конформации. В комплексе  $(H_4L)[Mo(OH)Cl_4(H_2O)]Cl_3(OH)$  лишь по одному атому

Т а б л и ц а 5

Некоторые торсионные углы  $\varphi$  (град) в макроцикле  $(H_4L)^{4+}$  в структурах I, II и некоторых родственных соединениях

Угол	$\varphi$					
	I	II	[24]	[23]	[7]	[22]
N(1)—C(2)—C(3)—N(4)	-165,6(4)	-165,7(6)	-173,6	-85,6	66,3	67,0
C(2)—C(3)—N(4)—C(5)	101,8(7)	105,1(8)	68,0	-172,6	-171,3	-168,8
C(3)—N(4)—C(5)—C(6)	-61,3(8)	-63,5(11)	59,3	-52,1	-164,2	-166,3
N(4)—C(5)—C(6)—C(7)	-172,7(6)	-170,7(8)	174,9	-63,5	68,5	57,9
C(5)—C(6)—C(7)—N(1)#1	175,8(6)	175,3(9)	-171,0	148,1	-72,5	-71,3
C(6)—C(7)—N(1)#1—C(2)#1	67,0(6)	64,8(8)	54,6	160,3	-176,0	179,4
C(7)—N(1)#1—C(2)#1—C(3)#1	-154,3(4)	-151,4(6)	59,1	-74,6	-171,3	-168,8

П р и м е ч а н и е. Атомы, связанные с базисными преобразованием симметрии, #1  $-x$ ,  $-y+1$ ,  $-z+2$ ; [7] —  $[L \cdot 2H_2O]$ , [22] —  $[(H_2L) \cdot (SCN)_2]$ , [23] —  $(H_4L)[Mo(OH) \cdot Cl_4(H_2O)]Cl_3(OH)$ , [24] —  $[(H_4\text{циклам}) \cdot (NO_3)_4 \cdot 2H_2O]$ .

водорода от каждого атома азота направлены наружу от цикла и связаны с экваториально расположенными хлорид-анионами. Четыре другие атома водорода ориентированы внутрь цикла и направлены попарно на два аксиально расположенных хлорид-аниона и образуют два эквивалентных 7-членных цикла с двумя N—H...Cl водородными связями каждый. Этим, по-видимому, и фиксируется *gosh*-конформация C—C-связи в этиленовом фрагменте. Как видно из табл. 5, по мере увеличения степени протонирования макроцикла происходят его существенная конформационная перестройка и разрыв слабых внутримолекулярных водородных связей. Таким образом, в I и II в отличие от всех упомянутых выше соединений происходит полное изменение конформации макроцикла с переходом всех C—C-связей из энергетически более выгодной *gosh*- в энергетически менее выгодную *trans*-конформацию и шести из восьми C—N-связей из энергетически выгодной *trans*- в энергетически невыгодную *gosh*-конформацию. В комплексе  $(H_4L)[Mo(OH)Cl_4(H_2O)]Cl_3(OH)$  этому препятствуют два 7-членных цикла, включающих N—H...Cl водородные связи. В I и II подобные 10-членные циклы достаточно подвижны, чтобы позволить атомам азота занять более удаленное друг от друга положение, описываемое таким необычным набором торсионных углов. Наиболее близкой к описываемой в I и II является конформация остова молекулы циклама в виде четырехжды заряженного катиона в комплексе  $[(H_4\text{циклам})(NO_3)_4 \cdot 2H_2O]$  [24]. В нем все C—C-связи находятся в *trans*-, а все C—N-связи — в *gosh*-конформации, все атомы водорода на атомах азота ориентированы экзодентатно относительно макроцикла и участвуют в водородных связях с внешнесферными нитрат-анионами. Аналогичная экзодентатная ориентация атомов водорода в цикламе отмечена в сообщении [27] для полностью протонированного цикла в форме гидрохлорида.

И з о с т р у к т у р н о с т ь к о м п л е к с о в. Приведенный выше материал касается двух изоструктурных комплексов. Начиная с основополагающих работ А.И. Китайгородского [28] это явление считалось достаточно тривиальным. К настоящему времени известны многочисленные примеры изоструктурных как мономолекулярных, так и гетеромолекулярных, иными словами, супрамолекулярных

Т а б л и ц а 6

## Параметры элементарных ячеек некоторых изоструктурных комплексов

Соединение	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	$\alpha$ , град	$\beta$ , град	$\gamma$ , град	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	Ссылка
[(H <sub>2</sub> L)·(SiF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O]	9,576(3)	9,217(3)	8,334(2)	105,66(2)	83,68(2)	105,38(2)	682	[Наст. работа]
[(H <sub>2</sub> L)·(GeF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O]	9,627(3)	9,358(3)	8,497(4)	106,02(2)	83,74(2)	106,06(2)	707	[Наст. работа]
[(18K6·SiF <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O)·2H <sub>2</sub> O]	9,596(4)	7,737(4)	13,245(5)	90	96,62(4)	90	977	[30]
[(18K6·GeF <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O)·2H <sub>2</sub> O]	9,687(2)	7,771(1)	13,344(3)	90	96,33(3)	90	998	[31]
[(18K6·SnF <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O)·2H <sub>2</sub> O]	9,892(2)	7,806(2)	13,497(3)	90	95,57(3)	90	1037	[32]
[(H <sub>2</sub> ДА18К6)·(SiF <sub>5</sub> ·H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	8,185(3)	8,943(2)	9,599(3)	89,51(2)	74,44(2)	58,71(2)	571	[33]
[(H <sub>2</sub> ДА18К6)·(GeF <sub>5</sub> ·H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	8,242(7)	8,928(1)	9,171(2)	115,91(2)	105,81(5)	91,04(4)	577	[31]
[(ДЦГ-6А·H <sub>3</sub> O)(BF <sub>4</sub> )]	12,795(6)	10,288(3)	19,189(11)	90	102,45(4)	90	2467	[34]
[(ДЦГ-6А·H <sub>3</sub> O)(ClO <sub>4</sub> )]	12,679(3)	10,300(2)	19,322(3)	90	102,32(2)	90	2472	[35]
[(ДЦГ-6А·H <sub>3</sub> O)(SiF <sub>5</sub> )]	12,476(1)	10,761(1)	19,840(5)	90	102,83(1)	90	2597	[36]
[(H <sub>2</sub> tet b)·(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O]	11,231(5)	8,715(4)	25,570(7)	90	97,32(3)	90	2482	[14]
[(H <sub>2</sub> tet b)·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O]	11,198(2)	8,836(6)	25,795(7)	90	98,34(2)	90	2525	[15]

П р и м е ч а н и е. Принятые сокращения: 18К6 — 18-краун-6, ДА18К6 — 1,10-диаза-18-краун-6, ДЦГ-6А — *цис-син-цис*-изомер дициклогексано-18-краун-6.

соединений. Мы считаем, что для образования изоструктурных кристаллов супрамолекулярных соединений принципиальным является формирование матрицы молекулами хозяина. В табл. 6 приведены параметры элементарных ячеек изученных нами ранее комплексов фторидов элементов IV группы с краун-эфирами и их аналогами. В ней можно выделить пять групп соединений, отличающихся по природе макроцикла — хозяина. Естественным является сохранение в первых трех группах изоструктурности комплексов при использовании монотонно возрастающего по размеру центрального атома неорганического гостя в ряду кремний—германий—олово. Подобное явление описано ранее [29] для мономолекулярных соединений в ряду тетрафенилметана и его Si-, Ge-, Sn- и Pb-производных. Таким образом, даже если замещение происходит не внутри одной молекулы, как в этом ряду, а в трехкомпонентном комплексе типа хозяин—гость, каковыми являются I и II, это не препятствует сохранению изоструктурности комплексов. Другой пример, характерный для супрамолекулярных соединений, — комплексы близкого состава, а именно пара  $[(H_2tet\ b)\cdot(BF_4)_2\cdot H_2O]$  и  $[(H_2tet\ b)\cdot(ClO_4)_2\cdot H_2O]$ , а также ряд  $[(ДЦГ-6A\cdot H_3O)\cdot(ClO_4)]$ ,  $[(ДЦГ-6A\cdot H_3O)\cdot(BF_4)]$ ,  $[(ДЦГ-6A\cdot H_3O)\cdot(SiF_5)]$ . В них одинаковым (или близким) сохраняется общее число атомов в ячейке при одновременном изменении сортности двух атомов. Однако размеры перхлорат-, тетрафтороборат- или пентафторосиликат-анионов являются сопоставимыми. Это позволяет центроидам анионов занимать одни и те же места в ячейке с сохранением изоструктурности комплексов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Powell H.M. // J. Chem. Soc. — 1948. — P. 61 — 73.
2. Weber E., Josel H.-P. // J. Inclusion Phenom. — 1983. — **1**, N 1. — P. 79 — 85.
3. Simonov Yu.A., Fonari M.S., Lipkowski J. et al. // Ibid. — 1996. — **24**. — P. 149 — 161.
4. Loeb S.J. Comprehensive Supramolecular Chemistry. Pergamon. / Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, J.-M. Lehn. — 1996. — **1**. — P. 733 — 753.
5. Sheldrick G.M. SHELXS-86. Program for crystal structure determination. — Univ. Of Göttingen, Germany.
6. Sheldrick G.M. SHELXL-97. Program for crystal structure refinement. — Univ. Of Göttingen, Germany.
7. Gluzinski P., Krajewski J.W., Urbanczyk-Lipkowska Z. // Acta Crystallogr. — 1980. — **B36**. — P. 1695 — 1698.
8. Krajewski J.W., Urbanczyk-Lipkowska Z., Gluzinski P. // Cryst. Struct. Commun. — 1977. — **N 6**. — P. 817 — 822.
9. Munoz M.C., Cano J., Ruiz R. et al. // Acta Crystallogr. — 1995. — **C51**. — P. 873 — 876.
10. Jide X., Shisheng N., Yujuan L. // Inorg. Chem. — 1988. — **27**. — P. 4651 — 4657.
11. Lu T.-H., Chen B.-H., Chung C.-S. // Acta Crystallogr. — 1993. — **C49**. — P. 1912 — 1914.
12. Bakac A., Espenson J.H. // Inorg. Chem. — 1990. — **29**. — P. 2062 — 2067.
13. Hu H.-M., Sun H.-S., You X.-Z., Huang X.-Y. // Acta Crystallogr. — 1996. — **C52**. — P. 1946 — 1948.
14. Фонарь М.С., Симонов Ю.А., Мазус М.Д. и др. // Журн. структур. химии. — 1999. — **40**, № 5. — С. 1027 — 1036.
15. Hu H.-M., Sun H.-S., Huang X.-Y. et al. // Acta Crystallogr. — 1997. — **C53**. — P. 588 — 590.
16. Toriumi K., Ito T. // Ibid. — 1981. — **B37**. — P. 240 — 243.
17. Ito T., Toriumi K. // Ibid. — P. 88 — 92.
18. Губин А.И., Буранбаев М.Ж., Нурахметов Н.Н. и др. // Кристаллография. — 1988. — **33**, № 2. — С. 509 — 510.
19. Fonari M.S., Simonov Yu.A., Kravtsov V.Ch. et al. // J. Inclusion Phenom. — 1998. — **30**. — P. 197 — 213.
20. Гельмбольдт В.О., Ганин Э.В., Остапчук Л.В. и др. // Журн. неорганич. химии. — 1996. — **41**, № 6. — С. 1041 — 1046.
21. Dale J. // Isr. J. Chem. — 1980. — **20**. — P. 3 — 11.
22. Drew M.G.B., Mok K.F. // Acta Crystallogr. — 1987. — **C43**. — P. 773 — 775.

23. Миначева Л.Х., Сергиенко В.С., Аиурова Н.Х. и др. // Журн. неорган. химии. – 1994. – **39**, № 9. – С. 1473 – 1477.
24. Harrowfield J.M., Miyatake H., Shand T.M. et al. // Aust. J. Chem. – 1996. – **49**. – P. 1051 – 1066.
25. Hay R.W., Fraser I. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1989. – **11**. – P. 2183 – 2185.
26. Чуйко А.А., Бельский В.К., Кольчинский А.Г., Сильченко С.С. // Химия гетероцикл. соед. – 1992. – № 11. – С. 1572 – 1575.
27. Subramanian S., Zaworotko M.J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1993. – P. 952 – 954.
28. Kitaigorodskii A.J. Organic Chemical Crystallography. Consultants N.Y.: Bureau, 1961. – P. 222 – 231.
29. Kalman A., Parkanyi L. Advanced in Molecular Structure Research. JAI. – 1997. – **3**. – P. 189 – 226.
30. Гельмбольдт В.О., Ганин Эд.В., Симонов Ю.А. и др. // Координац. химия. – 1995. – **21**, № 3. – С. 183 – 190.
31. Gelmboldt V.O., Ganin Ed.V., Ostapchuk L.V. et al. // J. Inclusion Phenom. – 1996. – **24**. – P. 287 – 299.
32. Фонарь М.С., Симонов Ю.А., Бочелли Г. и др. // Журн. структур. химии. – 1999. – **40**, № 5. – С. 1037 – 1042.
33. Гельмбольдт В.О., Симонов Ю.А., Ганин Эд.В. и др. // Координац. химия. – 1996. – **22**, № 1. – С. 21 – 32.
34. Гельмбольдт В.О., Ганин Эд.В., Симонов Ю.А. и др. // Журн. неорган. химии. – 1995. – **40**, № 4. – С. 594 – 600.
35. Симонов Ю.А., Краснова Н.Ф., Дворкин А.А. и др. // Докл. АН СССР. Сер. Кристаллография. – 1983. – **272**, № 5. – С. 1129 – 1133.
36. Гельмбольдт В.О., Ганин Эд.В., Остапчук Л.В. и др. // Журн. неорган. химии. – 1999. – **44**, № 7. – С. 1139 – 1146.

Институт прикладной физики  
АН Республики Молдова  
Кишинев, Молдова  
E-mail: xray@cc.acad.md

E-mail: simonov.xray@phys.asm.md

Физико-химический институт защиты  
окружающей среды и человека  
Минобразования и НАН Украины,  
Одесса, Украина

Статья поступила  
8 декабря 1998 г.