

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.49:546.273'161-328:547.89

СТРОЕНИЕ БИС(ТЕТРАФТОРОБОРАТА) 1,10-ДИАЗОНИЙ-18-КРАУН-6

В. О. Гельмбольдт¹, Э. В. Ганин², Я. Липковский³, М. С. Фонарь⁴¹Одесский национальный медицинский университет, Украина

E-mail: vgelmboldt@te.net.ua

²Одесский государственный экологический университет, Украина³Институт физической химии ПАН, Варшава, Польша⁴Институт прикладной физики АН Республики Молдова, Кишинев

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

Статья поступила 4 октября 2013 г.

Взаимодействие 1,10-диаза-18-краун-6 (L) с эфиром трифторида бора приводит к образованию комплекса состава $(LH_2)[BF_4]_2$, строение которого установлено методом РСА. Супрамолекулярная структура комплекса типа "насед" стабилизирована межионными Н-связями $NH \cdots F$ ($N \cdots F$ 2,715(11)—2,964(9) Å).

Ключевые слова: краун-эфир, комплекс хозяин—гость, водородные связи, кристаллическая структура.

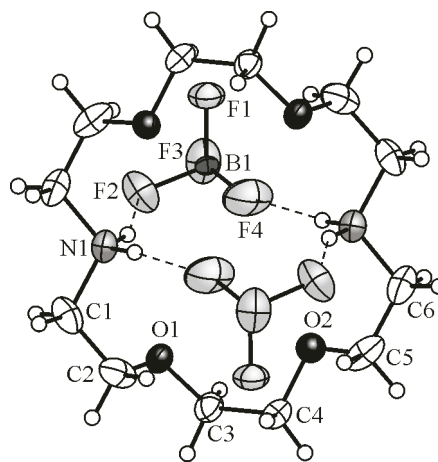
Как известно [1, 2], протонированные формы азакраун-эфиров являются распространенными рецепторами в супрамолекулярной химии анионов. Специфика строения макроциклических катионов на основе азакраун-эфиров заключается в наличии смешанной NH^+ (донорной) и O (акцепторной) функции, что, по-видимому, является одной из причин стабилизации в кристаллических солях с указанными катионами таких малоустойчивых и склонных к гидролитическим превращениям в водных растворах аквафторидных анионов, как, например, $[SiF_5(H_2O)]^-$ [3] и $[GeF_5(H_2O)]^-$ [4]. Процессы гидролиза трифторида бора и молекулярных комплексов $BF_3 \cdot L$ (L = N и O — донорные лиганды) [5] приводят к образованию аквакомплекса $BF_3 \cdot H_2O$, тетрафтороборатного аниона, а также неустойчивых гидроксифтороборатов $[BF_{4-n}(OH)_n]^-$, причем димерный анион $[B_2F_6(OH)]^-$ удается стабилизировать в составе солей с гетероциклическими катионами — производными 4-оксопиперидиния [6]. Ранее было показано [7, 8], что взаимодействие эфира трифторида бора с *N,N'*-диалкильными производными 1,10-диаза-18-краун-6 в незащищенной от влаги атмосфере сопровождается образованием бис(тетрафтороборатов) соответствующих "ониевых" дикатионов, строение которых установлено методом РСА. В развитие исследований [7, 8] в настоящей работе осуществлен синтез и изучено строение нового соединения — бис(тетрафторобората) 1,10-диазоний-краун-6 (I).

Экспериментальная часть. Синтез. 77 мг (0,3 ммоль) 1,10-диаза-18-краун-6 растворяли в 10 мл метанола, добавляли 1 мл эфира трифторида бора и оставляли кристаллизоваться при комнатной температуре и самопроизвольном испарении растворителя. Выпавшие кристаллы перекристаллизовывали из смеси метанол—этилацетат (1:2). Продукт реакции — бесцветные прозрачные кристаллы, $T_{пл}$ 182—184 °С.

Рентгеноструктурный анализ. Для РСА отобран бесцветный монокристалл призматического габитуса, с линейными размерами 0,30×0,25×0,2 мм. Интенсивности 3098 отражений для кристалла I измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре KUMA KM4 с то-

Строение комплекса I

чечным детектором ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 140^\circ$) и 1970 наблюдаемых отражений использовали в дальнейших расчетах. Кристаллы состава $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_4$ моноклинные: $a = 9,055(3)$, $b = 10,129(3)$, $c = 12,259(3)$ Å, $\beta = 111,55(3)^\circ$, $V = 1045,8(6)$ Å³, пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 1,391$ г/см³. Структура расшифрована прямыми методами и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении по комплексу программ SHELX97 [9]. Тетрафтороборат-анион статистически разупорядочен по двум позициям с заселенностями 0,602(11) и 0,398(11). Этиленовый фрагмент краун-эфира C(1)—C(6) разупорядочен по двум позициям с заселенностями 0,572(19) и 0,428(19). Позиции атомов водорода при атоме азота найдены из разностного синтеза Фурье, все остальные атомы водорода рассчитаны геометрически и включены в уточнение в модели жесткой группы. Добротность уточнения $S = 1,054$. Заключительный R -фактор составил 0,0731 по 1123 рефлексам с $I > 2\sigma(I)$. Кристаллографические данные для I депонированы в Кембриджской базе структурных данных (CCDC № 913685).



Результаты и их обсуждение. Строение комплекса I показано на рисунке. Комплекс хозяин—гость [10] со стехиометрией 1:2, в котором два тетрафтороборат-аниона расположены симметрично по обеим сторонам макроциклического дикатиона и связаны с ним Н-связями $\text{NH}\cdots\text{F}$ ($\text{H}\cdots\text{F}$ 1,83(2)—2,12(2), $\text{N}\cdots\text{F}$ 2,715(11)—2,927(9) Å, $\angle\text{NHF}$ 156(3)—171(4)°), относится к типу "наесст". Тетрафтороборат-анион отстоит от средней плоскости, проведенной через гетероатомы макроцикла, на 3,23 Å. Тетрафтороборат-анион имеет геометрию искаженного тетраэдра, длины связей B—F для позиции с большей заселенностью находятся в интервале 1,319(11)—1,386(10) Å. Конформация макроцикла фиксирована хелатно-мостиковым способом координирования тетрафтороборат-анионов и характеризуется *транс*-анулярными расстояниями $\text{O}\cdots\text{O}$, равными 5,931 и 5,977 Å; существенно сокращенное расстояние $\text{N}\cdots\text{N}$ равно 4,735 Å. Торсионные углы вдоль связей C—C находятся в *gauche*-конформации, торсионные углы вдоль связей C—X (X = O, N) — в *gauche*- и *транс*-конформациях. Таким образом, аналогично ранее опубликованным данным [7, 8], продуктом взаимодействия эфирата трифторида бора с 1,10-диаза-18-краун-6 в присутствии влаги воздуха является тетрафтороборатный комплекс I, особенностью строения которого является прямой тип взаимодействия в системе анион—макроциклический катион. Комплекс изоморфен аналогам, содержащим перхлорат- [11], гексафторофосфат- [12] и иодид-анионы [13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bianchi A., Bowman-James K., Garcia-Espana E. (Eds.). Supramolecular Chemistry of Anions. – New York: Wiley-VCH, 1997.
2. Ariga K., Kunitake T. Supramolecular Chemistry – Fundamentals and Applications. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006.
3. Gelmboldt V.O., Ganin Ed.V., Fonari M.S. et al. // Dalton Trans. – 2007. – N 27. – P. 2915 – 2924.
4. Gelmboldt V.O., Ganin Ed.V., Ostapchuk L.V. et al. // J. Incl. Phenom. – 1996. – 24. – P. 287 – 299.
5. Плахотник В.Н., Буслаев Ю.А. // Координац. химия. – 1979. – 5, № 11. – С. 1587 – 1613.
6. Fonari A., Leonova E.S., Makarov M.V. et al. // J. Mol. Struct. – 2011. – 1001. – P. 68 – 77.
7. Basok S.S., Croitoru L., Fonari M.S. et al. // Acta Crystallogr. – 2005. – C61. – P. o188 – o192.
8. Fonari M.S., Ganin Ed.V., Chumakov Yu.M. et al. // New J. Chem. – 2009. – 33. – P. 1646 – 1656.
9. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – A64. – P. 112 – 122.
10. Химия комплексов гость—хозяин. Синтез, структуры, применение / Ред. Ф. Фегтле, Э.М. Вебера. – М.: Мир, 1988.
11. Чехлов А.Н., Мартынов И.В. // Докл. РАН. – 1997. – 356, № 3. – С. 357 – 361.
12. Janzen D.E., Botros M.E., Helton G.P. et al. // Acta Crystallogr. – 2006. – E62. – P. o1550 – o1552.
13. Чехлов А.Н., Юртанов А.И. // Кристаллография. – 1994. – 39, № 5. – С. 832 – 836.