

УДК 548.736.547.89.541.49:546.273'16

М.С. ФОНАРЬ, Ю.А. СИМОНОВ, М.Д. МАЗУС, Э.В. ГАНИН, В.О. ГЕЛЬМБОЛЬДТ

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПЛЕКСА ТИПА ХОЗЯИН—ГОСТЬ [(LH₂)(BF₄)₂·H₂O] (L—РАЦЕМАТ-5,7,7,12,12, 14-ГЕКСАМЕТИЛ-1,4,8,11-ТЕТРААЗАЦИКЛОТЕТРАДЕКАНА)

Взаимодействие BF₃·(C₂H₅)₂O с рацематом 5,7,7,12,12,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадекана (L) в присутствии влаги воздуха приводит к комплексу [(LH₂)(BF₄)₂·H₂O] (I), структура которого определена методом рентгеноструктурного анализа и подтверждена данными термогравиметрии. Кристаллы моноклинные, пр.гр *P*2₁/*n*, *a* = 25,570(7), *b* = 11,231(5), *c* = 8,715(4) Å, γ = 97,32(3)°, *Z* = 4 для состава C₁₆H₄₀B₂F₈N₄O, заключительный *R*-фактор 0,0753 по 2800 независимым рефлексам. Структура построена из двухзарядных органических катионов тетраазамакроцикла, тетрафтороборат-анионов и молекул воды в соотношении 1:2:1, объединенных системой водородных связей типа NH...F, NH...O, OH...F, в которых все четыре атома азота макроцикла выполняют функцию доноров протонов. Макроцикл в комплексе принимает симметрию, близкую к C₂.

Вопрос стабилизации высокореакционноспособных соединений типа кислот Льюиса по-прежнему привлекает внимание исследователей. Трифторид бора (BF₃), являясь одной из сильнейших льюисовых кислот, образует с водой крайне нестабильные аддукты. К настоящему времени синтезирован и структурно охарактеризован ряд соединений типа хозяин — гость (X—Г) различных фторокомплексов бора (Г) с кислородсодержащими краун-эфирами (X) [1]. Известно, что органические и неорганические кислоты формируют с краун-эфирами комплексы одним из двух способов: в виде H₂O·HX или [H₃O⁺][X⁻]. Авторы [2] получили комплекс тетрафторобората гидроксония с 18-краун-6 (18К6) состава [(18К6·H₃O)·(BF₄)]. При этом данные ¹H ЯМР и колебательной спектроскопии указывали на ионное строение выделенного соединения. Результаты рентгеноструктурного анализа (РСА) подтвердили ионное строение комплекса [(18К6·H₃O)(BF₄)] [3]. Согласно [4], взаимодействие 18К6 с HBF₄·OEt₂ приводит к кристаллическому продукту [18К6(HBF₄·H₂O)₂], строение которого с H-связями между молекулами HBF₄, 18К6 и воды установлено методом РСА. В работах [5, 6] приведены данные о синтезе и строении молекулярных комплексов [18К6·(BF₃·H₂O)] [5] и [18К6·(BF₃·H₂O)₂·2H₂O] [6] соответственно. По данным РСА стабилизация малоустойчивого моногидрата трифторида бора в обоих X—Г комплексах обеспечивается OH...O водородными связями.

Предложенный нами простой путь синтеза X—Г комплексов взаимодействия BF₃·OEt₂ с краун-эфирами в незащищенной от влаги атмосфере привел к получению соединений [18К6·(BF₃·H₂O)₂·2H₂O] [7], [(ДЦГ-6В)·(BF₃·H₂O)₂] [8], [(ДЦГ-6А·H₃O)·(BF₄)] [9], [15К5·(BF₃·H₂O)₂] [10] (ДЦГ-6В, ДЦГ-6А = *цис-анти-цис-* и

цис-син-цис-изомеры дициклогексано-18-краун-6; 15K5=15-краун-5). Согласно данным РСА [4—8], в структурах изученных комплексов компоненты объединены ОН...О водородными связями с участием О-атомов краун-эфиров в качестве акцепторов атомов водорода.

В табл. 1 приведены некоторые характеристики комплексов трифторида бора с краун-эфирами, строение которых определено методом РСА. В соединениях **1**, **3**, **4** молекула воды координирована к атому бора электронной парой, а ее атомы водорода участвуют в Н-связях с атомами кислорода краун-эфира. В комплексах **2** и **3** сольватная молекула воды выполняет мостиковую функцию между неорганическим гостем и краун-эфиром. Комплексы **5** и **6** построены по ионному типу. В них ион гидроксония центрирует полость макроцикла, образуя три сильные водородные связи с каждым вторым атомом кислорода молекулы хозяина, а тетрафтороборат-анион формирует внешнюю сферу, компенсируя положительный заряд комплексного катиона (18K6·H₃O)⁺ или (ДЦГ-6А·H₃O)⁺. Как видно из табл. 1, комплексообразующим фактором являются О—Н...О водородные связи. Только в комплексе **2** авторы [3] подчеркивают наличие сильной водородной связи типа О—Н...F (О...F = 2,474(5) Å, угол О—Н...F = 175°); в остальных структурах контакты подобного типа не обнаружены.

Из приведенных выше данных видно, что в плане стехиометрии и особенностей координации хозяин—гость система краун-эфир — гидрат трифторида бора достаточно мобильна. Поэтому представляет интерес исследовать поведение трифторида бора во взаимодействии с другими, например, азотсодержащими макроциклами. Последние, имея в цикле NH-группы, обладающие большим сродством к атому водорода, чем эфирные атомы кислорода, открывают новые возможности стабилизации неустойчивых или промежуточных продуктов, что показано в [11, 12] на примере (SiF₅·H₂O)⁻ и (SiF₅)⁻.

В настоящем исследовании в качестве макроцикла-хозяина использована рацемическая форма 5,7,7,12,12,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазамаклотетрадекана [13]. Предметом публикации является описание синтеза, кристаллической

Т а б л и ц а 1

Некоторые характеристики комплексов краун-эфиров с гостями BF₃ / BF₄⁻

Комплекс	Состав	Пр.гр.	$d_{\text{выч}}$, г/см ³	V , Å ³	Z	Число водородных связей	Ссылка
1	[18K6·(BF ₃ ·H ₂ O)]	<i>C2/c</i>	1,27	4138	8	2 связи ОН...О 2,76 и 2,80 Å	[5]
2	[18K6·(HBF ₃ ·H ₂ O) ₂]	<i>P-1</i>	1,44	549	1	4 связи ОН...О 2,834—2,841 Å и 2 связи FH...О 2,474 Å	[4]
3	[18K6·(BF ₃ ·H ₂ O) ₂ ·2H ₂ O]	<i>P-1</i>	1,361	534	1	6 связей ОН...О 2,65—2,85 Å	[6, 7]
4	[ДЦГ-6В (BF ₃ ·H ₂ O) ₂]	<i>P2₁/n</i>	1,363	1326	2	4 связи ОН...О 2,589—2,642 Å	[8]
5	[(ДЦГ-6А·H ₃ O)(BF ₄)]	<i>P2₁/n</i>	1,288	2467	4	3 связи ОН...О 2,624—2,650 Å	[9]
6	[(18K6·H ₃ O)(BF ₄)]	<i>P4₁2₁2</i>	1,33	1842	4	3 связи ОН...О 2,68—2,73 Å	[6]

структуры и термодимических превращений комплекса, образованного этим 14-членным тетразамакроциклом с продуктами трансформации BF_3 в кислом водном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплекса I. К раствору 141 мг (~6,5 ммоль) L в 10 мл метанола при 40 °С добавляли 1,5 мл эфирата трифторида бора и оставляли кристаллизоваться при 20 °С, затем кристаллическую массу отфильтровывали. Кристаллы комплекса, необходимые для РСА, получены перекристаллизацией из 8—10 мл метанола. Они бесцветные, прозрачные, $T_{\text{разл}} > 50$ °С. Результаты химического анализа: найдено, %: С — 40,03; Н — 8,59; F — 32,06, N — 11,89; для $\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_4\text{O}$ вычислено, %: С — 40,19; Н — 8,43; F — 31,79; N — 11,89.

Термогравиграмма (дериватограф ОД-102, платиновые тигли, скорость нагревания 10 град/мин): эндоэффекты на кривой ДТА при 140—155 °С (плавление с началом разложения, потеря массы $\Delta m = 6$ %) и при 172—200 °С (разложение, $\Delta m = 100$ %).

Т а б л и ц а 2

Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и параметры уточнения структуры соединения (I)

Брутто-формула	$\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_4\text{O}$
М.в.	478,14
Сингония	Моноклинная
Температура, К	293(2)
Излучение	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)
Пространственная группа	$P2_1/n$
Параметры ячейки	
a , Å	25,570(7)
b , Å	11,231(5)
c , Å	8,715(4)
γ , град	97,32(3)
V , Å^3	2482(2)
Z	4
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	1,279
μ , см ⁻¹	1,052
$F(000)$	1016
Размер кристалла, мм	0,25 × 0,35 × 1,0
Диапазон θ для собранных данных, град	3,49—67,59
Диапазон индексов собранных данных	$-30 \leq h \leq 28, 0 \leq k \leq 13, 0 \leq l \leq 9$
Дифрактометр	ДАР-УМБ
Метод съемки	ω - θ /2 θ
Измерено отражений	3048
Независимых отражений [$R(\text{int})$]	2800 [0,0197]
Параметр качества уточнения S на основе F^2	1,041
Метод уточнения	Полноматричный на основе F^2
Заключительные R -факторы по отражениям с [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0753, wR2 = 0,2059$
Заключительные R -факторы по всем отражениям	$R1 = 0,0810, wR2 = 0,2603$
$\Delta\rho_{\text{min}}$, $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	-0,350
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	0,630

Рентгеноструктурное исследование. Кристаллы комплекса бесцветные, призматического габитуса. Экспериментальный материал получен на дифрактометре ДАР-УМБ (CuK α -излучение, графитовый монохроматор, комнатная температура). Основные рентгенографические характеристики комплекса приведены в табл. 2. Структура решена прямым методом по программе SHELXS-86 [14]. Уточнение проведено по программе SHELXL-93 [15] в анизотропном приближении для неводородных атомов и изотропном для C-связанных атомов водорода, заданных геометрически. Атомы водорода молекулы воды и NH_n-групп ($n = 1, 2$) найдены из разностного фурье-синтеза и также уточнялись изотропно. Координаты базисных атомов комплекса приведены в табл. 3, межатомные расстояния, валентные и торсионные углы — в табл. 4.

Т а б л и ц а 3

*Координаты базисных неводородных атомов ($\times 10^4$)
и эквивалентные изотропные температурные параметры
 $U_{\text{эКВ}}$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) в структуре комплекса I*

Атом	x	y	z	$U_{\text{эКВ}}$	Атом	x	y	z	$U_{\text{эКВ}}$
N(1)	1023(1)	998(2)	7967(3)	38(1)	C(121)	1500(2)	-1205(3)	4042(5)	52(1)
C(2)	654(2)	1711(3)	8710(4)	48(1)	C(122)	654(2)	-323(4)	4296(5)	55(1)
C(3)	910(2)	2972(3)	9057(4)	47(1)	C(13)	1137(1)	-904(3)	6676(4)	40(1)
N(4)	1036(1)	3651(2)	7598(3)	39(1)	C(14)	798(1)	-284(3)	7800(4)	40(1)
C(5)	1342(2)	4919(3)	7715(4)	47(1)	C(141)	760(2)	-951(4)	9321(5)	58(1)
C(51)	1084(2)	5626(4)	8923(6)	66(1)	B(1)	2138(2)	1709(4)	11125(5)	44(1)
C(52)	1287(2)	5477(4)	6130(5)	60(1)	F(11)	2518(1)	1325(3)	11999(3)	97(1)
C(6)	1916(2)	4828(3)	8101(4)	47(1)	F(12)	1660(1)	1568(4)	11849(3)	104(1)
C(7)	2250(1)	4224(3)	6959(4)	43(1)	F(13)	2104(1)	1159(4)	9700(3)	99(1)
C(71)	2823(2)	4387(4)	7481(5)	57(1)	F(14)	2264(2)	2883(3)	10791(6)	146(2)
N(8)	2025(1)	2947(2)	6778(3)	37(1)	B(2)	465(2)	3045(4)	3355(6)	56(1)
C(9)	2255(1)	2348(3)	5481(4)	46(1)	F(21)	771(2)	2768(3)	4520(4)	102(1)
C(10)	2043(1)	1025(3)	5435(4)	42(1)	F(22)	395(2)	2106(3)	2324(4)	102(1)
N(11)	1474(1)	860(2)	5065(3)	36(1)	F(23)	653(2)	4092(3)	2626(4)	113(1)
C(12)	1188(1)	-421(3)	5023(4)	39(1)	F(24)	-37(2)	3193(4)	3842(5)	131(2)
					O(1w)	-73(2)	3797(5)	6974(6)	110(2)

Т а б л и ц а 4

Длины связей d (\AA), валентные и торсионные углы ω (град) в комплексе I

Связь	d	Угол	ω
1	2	3	4
Геометрия тетрафтороборат-анионов			
B(1)—F(11)	1,348(5)	F(11)—B(1)—F(12)	111,9(3)
B(1)—F(12)	1,367(5)	F(11)—B(1)—F(13)	111,7(3)
B(1)—F(13)	1,386(5)	F(11)—B(1)—F(14)	110,1(4)
B(1)—F(14)	1,349(6)	F(12)—B(1)—F(13)	111,0(4)
		F(12)—B(1)—F(14)	108,2(4)
		F(13)—B(1)—F(14)	103,7(4)
B(2)—F(21)	1,343(6)	F(21)—B(2)—F(22)	109,8(4)

О к о н ч а н и е т а б л . 4

1	2	3	4
B(2)—F(22)	1,379(6)	F(21)—B(2)—F(23)	113,4(4)
B(2)—F(23)	1,369(6)	F(21)—B(2)—F(24)	111,9(4)
B(2)—F(24)	1,382(6)	F(22)—B(2)—F(23)	110,6(4)
		F(22)—B(2)—F(24)	105,1(4)
		F(23)—B(2)—F(24)	105,6(4)
Геометрия тетраазамакроцикла			
N(1)—C(2)	1,464(4)	C(2)—N(1)—C(14)	112,1(3)
N(1)—C(14)	1,488(4)	N(1)—C(2)—C(3)	111,6(3)
C(2)—C(3)	1,514(5)	N(4)—C(3)—C(2)	110,3(6)
C(3)—N(4)	1,497(5)	C(3)—N(4)—C(5)	117,8(3)
N(4)—C(5)	1,538(4)	C(51)—C(5)—C(6)	111,6(3)
C(5)—C(51)	1,518(6)	C(51)—C(5)—C(52)	110,1(3)
C(5)—C(6)	1,522(6)	C(6)—C(5)—C(52)	111,5(3)
C(5)—C(52)	1,531(5)	C(51)—C(5)—N(4)	109,2(3)
C(6)—C(7)	1,526(5)	C(6)—C(5)—N(4)	109,4(3)
C(7)—N(8)	1,484(4)	C(52)—C(5)—N(4)	104,9(3)
C(7)—C(71)	1,521(5)	C(5)—C(6)—C(7)	119,1(3)
N(8)—C(9)	1,475(4)	N(8)—C(7)—C(71)	113,4(3)
C(9)—C(10)	1,516(5)	N(8)—C(7)—C(6)	109,2(3)
C(10)—N(11)	1,478(4)	C(71)—C(7)—C(6)	109,7(3)
N(11)—C(12)	1,529(4)	C(9)—N(8)—C(7)	113,3(3)
C(12)—C(122)	1,522(5)	N(8)—C(9)—C(10)	110,8(3)
C(12)—C(121)	1,524(5)	N(11)—C(10)—C(9)	110,6(3)
C(12)—C(13)	1,539(5)	C(10)—N(11)—C(12)	117,9(2)
C(13)—C(14)	1,533(5)	C(122)—C(12)—C(121)	110,5(3)
C(14)—C(141)	1,519(5)	C(122)—C(12)—N(11)	105,5(3)
		C(121)—C(12)—N(11)	109,5(3)
		C(122)—C(12)—C(13)	112,2(3)
		C(121)—C(12)—C(13)	110,4(3)
		N(11)—C(12)—C(13)	108,6(3)
		C(14)—C(13)—C(12)	117,8(3)
		N(1)—C(14)—C(141)	112,6(3)
		N(1)—C(14)—C(13)	109,3(3)
		C(141)—C(14)—C(13)	109,7(3)
		C(14)—N(1)—C(2)—C(3)	172,7(3)
		N(1)—C(2)—C(3)—N(4)	67,1(4)
		C(2)—C(3)—N(4)—C(5)	-174,9(3)
		C(3)—N(4)—C(5)—C(6)	74,1(4)
		N(4)—C(5)—C(6)—C(7)	63,2(4)
		C(5)—C(6)—C(7)—N(8)	-62,7(4)
		C(6)—C(7)—N(8)—C(9)	168,7(3)
		C(7)—N(8)—C(9)—C(10)	175,3(3)
		N(8)—C(9)—C(10)—N(11)	66,9(4)
		C(9)—C(10)—N(11)—C(12)	-177,9(3)
		C(10)—N(11)—C(12)—C(13)	71,1(3)
		N(11)—C(12)—C(13)—C(14)	64,6(4)
		C(12)—C(13)—C(14)—N(1)	-60,8(4)
		C(13)—C(14)—N(1)—C(2)	166,0(3)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показан состав независимой части элементарной ячейки, включающий макроцикл — двухзарядный катион, два тетрафторборат-аниона и молекулу воды. Анализ разностных Фурье-синтезов и сформированной системы водородных связей показал, что в кислой среде происходит протонирование двух атомов азота (N(4) и N(11)), которые связаны с атомами углерода C(5) и C(12), несущими геминальные метильные группы. Такая же система протонирования макроциклического лиганда найдена в кристаллических структурах комплексов $[(LH_2) \cdot (Cl)_2 \cdot H_2O] \cdot 2H_2O$ [16] и $[(LH_2) \cdot (ClO_4)_2 \cdot H_2O]$ [17].

Две внутримолекулярные водородные связи типа $NH \cdots N$ между атомами азота N(1) и N(11) и N(4) и N(8) обеспечивают стабилизацию катиона $(H_2L)^{2+}$. При этом образуются два шестичленных псевдоцикла, включающие следующие атомы: N(1)—C(14)—C(13)—C(12)—N(11)—H(11a) и H(4b)—N(4)—C(5)—C(6)—C(7)—N(8). Расстояния N(1)···N(11) 2,835(4) и N(4)···N(8) 2,793(4) Å. Расстояния N(1)···N(4) и N(8)···N(11) между атомами азота, не участвующими в водородных связях, равны 2,992(4) и 2,978(4) Å соответственно. В молекуле макроцикла атомы азота существенно некомпланарны и отклонены от средней плоскости, проведенной через них, на $\pm 0,60$ Å. Четыре метильные группы, определяемые атомами C(52), C(71), C(122) и C(141), занимают аксиальное положение по обе стороны от этой плоскости и отклонены от нее на $-1,877$; $1,730$; $-1,917$ и $1,842$ Å соответственно. Две метильные группы, определяемые атомами C(51) ($-0,360$ Å) и C(121) ($-0,494$ Å), расположены экваториально. Конформация 14-членного остова молекулы описывается следующей последовательностью торсионных углов: $ag + ag + \varepsilon - \varepsilon + aag + ag + \varepsilon - \varepsilon + a$ (a — анти-, ε — gauche-), что соответствует симметрии C_2 с

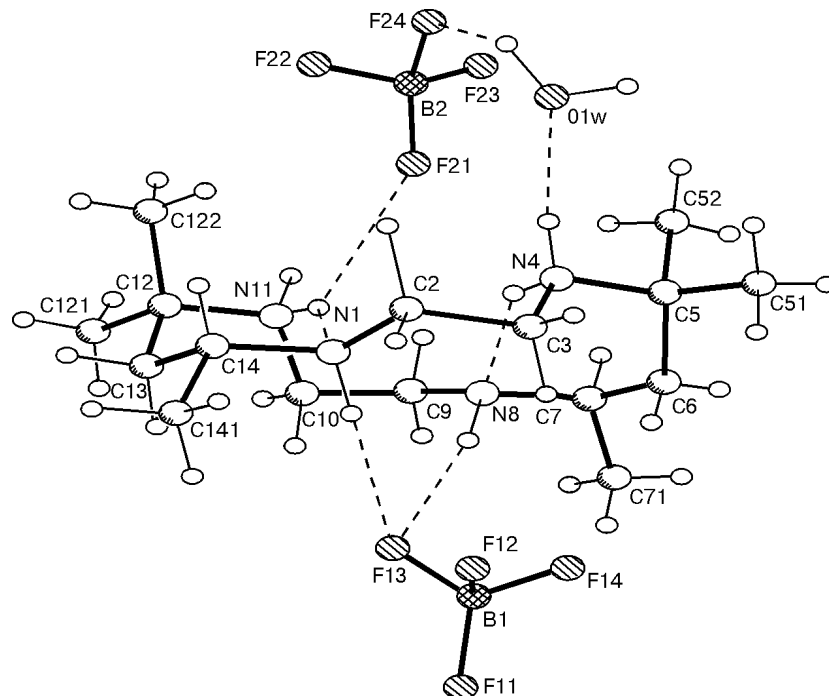


Рис. 1. Строение комплекса I с указанием водородных связей и нумерацией атомов

двойной осью, перпендикулярной плоскости цикла. Все С—С-связи находятся в *gash*-конформации, а все, за исключением двух, С—N-связи — в *анти*-конформации. Значения торсионных углов по этим двум связям равны соответственно: C(3)—N(4)—C(5)—C(6) 74,1(5) и C(10)—N(11)—C(12)—C(13) 71,1(4)°. Вероятно, положительный заряд на атомах азота N(4) и N(11) является причиной как увеличения соответствующих валентных углов до 118°, так и *gash*-конформации по двум С—N-связям (см. табл. 4).

Наличие одного или двух метильных заместителей у атомов углерода обуславливает дифференциацию межатомных расстояний С—С и С—N в молекуле макроцикла. В порядке убывания расстояния С—С располагаются в ряд (в скобках приведены соответствующие средние значения): C(CH₃)₂—C (1,535(6)) > C—CH(CH₃) (1,525(5)) > CH₂—CH₂ (1,515(6) Å). Примерно такая же зависимость наблюдается для расстояний N—C: C(CH₃)₂—N (1,529(5)) > N—CH(CH₃) (1,485(5)) ≈ NH⁺—CH₂ (1,488(5)) > NH—CH₂ (1,468(5) Å).

Два кристаллографически независимых тетрафтороборат-аниона характеризуются сходной геометрией искаженного тетраэдра. Для аниона с индексом *n* = 1 межатомное расстояние В—F находится в интервале 1,348(5)—1,386(5) Å, угол F—В—F принимает значения 103,7(4)—111,9(3)°, для аниона с индексом *n* = 2 межатомное расстояние В—F находится в интервале 1,343(6)—1,382(6) Å, угол F—В—F принимает значения 105,1(4)—113,4(4)°. Максимальное межатомное расстояние В—F в обоих анионах соответствует атомам фтора, вовлеченным в наибольшее число межмолекулярных Н-связей.

Структура построена по ионному типу. Однако в ней наряду с электростатическими взаимодействиями между органическим двухзарядным катионом и неорганическими анионами существенную роль играют водородные связи NH...F, NH...O, OH...F. Их геометрические параметры приведены в табл. 5. Два тетрафтороборат-аниона подходят с двух сторон к 14-членному лиганду и находятся в положении "насед" относительно его средней плоскости. Тетрафтороборат-анион,

Т а б л и ц а 5

Геометрические параметры Н-связей в комплексе I

Донор—Н...Акцептор	Донор—Н, Å	Донор...Акцептор, Å	Н...Акцептор, Å	Угол (град) Донор—Н...Акцептор
N(1)—H(1a)...F(13)	0,93(4)	3,136(4)	2,22(4)	169(3)
N(4)—H(4a)...F(21)	0,88(6)	2,910(5)	2,54(5)	106(4)
N(4)—H(4a)...O(1w)	0,88(6)	2,914(6)	2,07(6)	160(5)
N(4)—H(4b)...N(8)	0,90(4)	2,835(4)	2,06(4)	145(3)
N(4)—H(4b)...F(21)	0,90(4)	2,910(5)	2,60(4)	102(3)
N(8)—H(8a)...F(13)	0,97(4)	3,266(4)	2,33(4)	163(3)
N(11)—H(11a)...N(1)	0,86(4)	2,793(4)	2,09(4)	139(3)
N(11)—H(11a)...F(21)	0,90(4)	3,005(5)	2,59(4)	108(3)
N(11)—H(11b)...F(21)	0,91(4)	3,005(5)	2,59(5)	108(4)
N(11)—H(11b)...F(12) ⁱ	0,91(6)	2,935(4)	2,11(6)	150(4)
O(1w)—H(1w)...F(24)	0,94(5)	2,816(7)	2,21(6)	122(4)
O(1w)—H(2w)...F(23) ⁱⁱ	0,94(5)	2,973(7)	2,41(9)	119(4)

П р и м е ч а н и е. Преобразование симметрии: (i) +*x*, +*y*, +*z* - 1; (ii) -*x*, -*y* + 1, -*z* + 1.

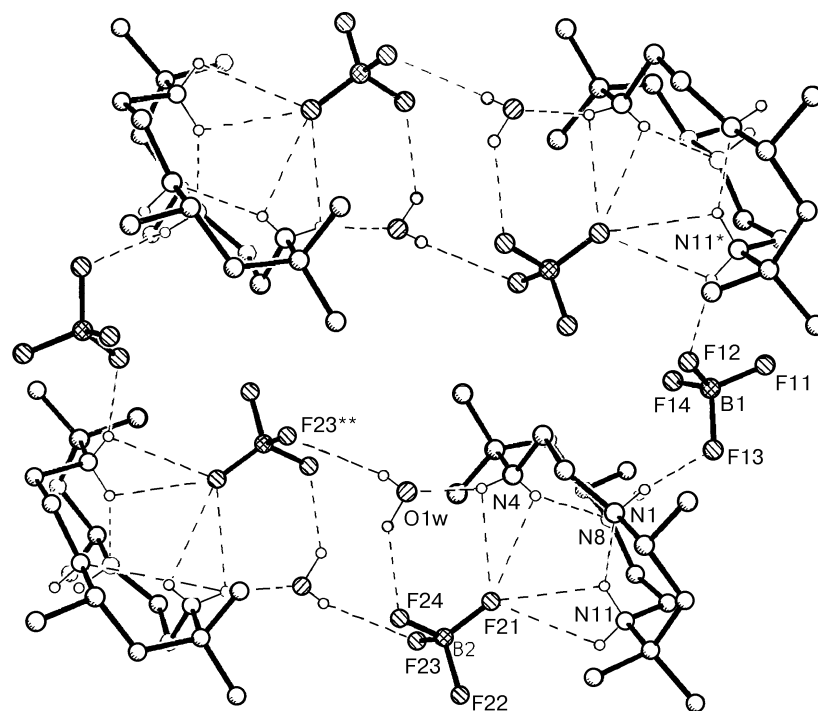
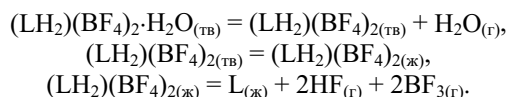


Рис. 2. Фрагмент слоя в I в плоскости xy

определяемый индексом $n = 1$, по хелатному типу одним и тем же атомом фтора F(13) участвует в Н-связях с положительно заряженными атомами азота N(1) и N(8). Соответствующие N...F расстояния равны: N(1)...F(13) 3,136(4), N(8)...F(13) 3,266(4) Å. Другой атом фтора этого же аниона вовлечен в водородную связь с макроциклом, смещенным на трансляцию вдоль оси z от базисного (рис. 2) и выполняет тем самым мостиковую функцию, расстояние N(11)*...F(12) 2,935(4) Å. Атомы азота N(4) и N(11), помимо внутримолекулярных NH...N водородных связей, участвуют также в межмолекулярных водородных связях двух типов: NH...F и NH...Ow, между хозяином и гостями. Положение атома фтора F(21), принадлежащего аниону с индексом $n = 2$, примерно над центром полости хозяина обуславливает его участие в контактах с атомами азота N(4) и N(11) с расстояниями N(4)...F(21) 2,910(5) и N(11)...F(21) 3,005(5) Å. NH₂-группа, определяемая атомом азота N(4), образует классическую водородную связь с неподеленной электронной парой молекулы воды. Расстояние N(4)...O(1w) 2,914(6) Å, угол при атоме водорода близок к развернутому. Оба атома водорода молекулы воды участвуют в O(w)—H...F-контактах с атомами фтора F(23) и F(24) двух тетрафтороборат-анионов, связанных между собой центром инверсии в точке (0; 0,5; 0,5) с расстояниями O(1w)...F, равными O(1w)...F(23)** 2,973(7) Å и O(1w)...F(24) 2,816(7) Å. При этом образуется шестиугольник, объединяющий четыре атома фтора и две молекулы воды.

Таким образом формируются слои, параллельные плоскости xy , с ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между ними.

По данным термогравиметрии комплекс I подвержен дегидратации при 50—80 °С (первый эндоэффект на кривой ДТА, потеря массы $\Delta m = 4,4 \%$), затем плавлению при 225—240 °С (второй эндоэффект на кривой ДТА, $\Delta m = 5,9 \%$) и разложению в интервале температур 270—311 °С (третий эндоэффект, $\Delta m = 38,9 \%$):



Процессам деструкции и окисления азамacroцикла L соответствуют эндо- и экзоэффекты при $t_{\text{max}} = 345, 430 \text{ }^\circ\text{C}$, сопровождаемые практически полной потерей массы на кривой ТГ. Заметно более высокая термическая устойчивость комплекса I по сравнению, например, с солью оксония [(ДЦГ-6А-Н₃О)·(BF₄)] (плавится при 90—130 °С, разлагается при 175—220 °С [9]) является следствием различий в протоноакцепторной способности гетероатомов макроциклов и дополнительной стабилизации структуры I системой Н-связей типа ХН...Г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Simonov Yu.A., Fonari M.S., Lipkowski J. et al. // J. Incl. Phenom. – 1996. – **24**. – P. 149 – 161.
2. Chenevert R., Rodrigue A., Pigeon-Gosselin M., Savoie R. // Can. J. Chem. – 1982. – **60**, N 7. – P. 853 – 861.
3. Selig H., Sheshinski H., Cohen S. et al. // J. Fluor. Chem. – 1991. – **54**. – P. 359 – 361.
4. Atwood J.L., Alvanipour A., Zhang H. // J. Crystallogr. Spectr. Res. – 1992. – **22**, N 3. – P. 349 – 353.
5. Bott S.G., Alvanipour A., Atwood J.L. // J. Inclusion Phenom. – 1991. – **10**. – P. 153 – 158.
6. Feinberg H., Columbus I., Cohen S. et al. // Polyhedron. – 1993. – **12**, N 24. – P. 2913 – 2919.
7. Симонов Ю.А., Гельмбольдт В.О., Ганин Э.В. и др. // Координац. химия. – 1995. – **21**, № 10. – С. 760 – 765.
8. Фонарь М.С., Симонов Ю.А., Мазус М.Д. и др. // Кристаллография. – 1997. – **42**, № 5. – С. 858 – 862.
9. Гельмбольдт В.О., Ганин Э.В., Симонов Ю.А. и др. // Журн. неорган. химии. – 1995. – **40**, № 4. – С. 594 – 600.
10. Гельмбольдт В.О., Ганин Э.В., Остапчук Л.В., Эннан А.А. // Координац. химия. – 1996. – **22**, № 11. – С. 823 – 825.
11. Гельмбольдт В.О., Симонов Ю.А., Ганин Э.В. и др. // Там же. – № 1. – С. 21 – 32.
12. Kravtsov V.Ch., Simonov Yu.A., Fonari M.S. et al. // 10th International Symposium on Organic Crystal Chemistry. – Poznan-Rydzyna, Poland, 17—21 August 1997. – P. 73.
13. Curtis N.F. // J. Chem. Soc. – 1964. – P. 2644 – 2650.
14. Sheldrick G.M. SHELXS-86. Program for crystal structure determination. – Univ. of Göttingen, Germany.
15. Sheldrick G.M. SHELXL-93. Program for crystal structure refinement. – Univ. of Göttingen, Germany.
16. Simonov Yu.A., Bocelli G., Fonari M.S. et al. // Acta Crystallogr. – 1998. – **C54**. – P. 433 – 436.
17. Hu H.-M., Sun H.-S., Huang X.-Y. et al. // Ibid. – 1997. – **C53**. – P. 588 – 590.

Институт прикладной физики

АН Республики Молдова

Кишинев, Молдова

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

Физико-химический институт защиты

окружающей среды и человека

Минобразования и НАН Украины

Одесса, Украина

Статья поступила

28 ноября 1997 г.