

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.737

ВТОРАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ДИХЛОРИДА 1,10-ДИАЗОНИА-18-КРАУН-6

© 2007 А. Н. Чехлов*

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

Статья поступила 1 августа 2006 г.

С доработки — 22 мая 2007 г.

Методом РСА изучена вторая кристаллическая модификация (II) дихлорида 1,10-диазониа-18-краун-6, $[\text{H}_2\text{ДА18К6}]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$, где $[\text{H}_2\text{ДА18К6}]^{2+}$ — дикатион 1,10-диаза-18-краун-6 (ДА18К6) с двумя протонированными атомами азота. Моноклинная модификация II (пр. гр. $P2_1/n$, $a = 9,600$, $b = 5,689$, $c = 15,749$ Å, $\beta = 91,03^\circ$, $Z = 2$) расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении до $R = 0,032$ по всем 2494 независимым измеренным рефлексам (автодифрактометр САD-4, λMoK_α). В модификации II конформация дикатиона ДА18К6 и ионная упаковка существенно иные, чем в ранее изученной триклинной модификации I.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ монокристаллов, кристаллические модификации, соли 1,10-диаза-18-краун-6, хлориды.

Ранее нами методом РСА была изучена триклинная кристаллическая структура (модификация I) дихлорида 1,10-диазониа-18-краун-6 [1]. В настоящем сообщении излагаются результаты РСА его моноклинной кристаллической структуры (модификации II) того же состава $[\text{H}_2\text{ДА18К6}]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$, где $[\text{H}_2\text{ДА18К6}]^{2+}$ — дикатион азкараун-эфира 1,10-диаза-18-краун-6 (ДА18К6) с двумя протонированными атомами азота. Следует отметить, что в Кембриджском банке структурных данных [2] (версия 5.28 за 2006 г.) содержатся сведения о 45 структурах солей ДА18К6 с различными кислотами, и среди них данная соль — единственная, для которой была найдена и изучена ее вторая кристаллическая модификация.

Бесцветные прозрачные кристаллы триклинной I и моноклинной II модификаций могут быть выращены перекристаллизацией из водно-спиртового раствора при несколько различающихся условиях, во многом — это дело случая.

Параметры элементарной ячейки кристаллов II и трехмерный набор интенсивностей рефлексов для РСА получены на рентгеновском автодифрактометре Enraf-Nonius САD-4 (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор). Кристаллы II — моноклинные: $[\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$, $M = 335,26$; $a = 9,600(2)$, $b = 5,689(1)$, $c = 15,749(2)$ Å, $\beta = 91,03(1)^\circ$, $V = 860,0(3)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 1,295$ г/см³, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 3,91$ см⁻¹, пространственная группа $P2_1/n$.

Интенсивности 2886 рефлексов измерены в квадранте обратного пространства ($2\theta \leq 60^\circ$) методом $\omega/2\theta$ -сканирования с монокристалла размерами $0,20 \times 0,38 \times 0,75$ мм. Интенсивности рефлексов потом скорректировали на поглощение полуэмпирическим методом [3]. И после исключения систематически погашенных рефлексов и усреднения интенсивностей 139 пар эквивалентных рефлексов $0kl$ и $0k\bar{l}$ ($R_{\text{int}} = 0,015$) рабочий массив измеренных $F^2(hkl)$ и $\sigma(F^2)$ составили 2494 независимых рефлекса.

Кристаллическая структура II расшифрована прямым методом по программе SHELXS-97 [4] и уточнена полноматричным МНК (относительно F^2) по программе SHELXL-97 [4] в приближении анизотропных тепловых колебаний для неводородных атомов. В уточнении исполь-

* E-mail: anche@icp.ac.ru

Т а б л и ц а 1

Координаты ($\times 10^4$, $\times 10^3$ для Н) и изотропные тепловые параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) базисных атомов в кристаллической структуре II

Атом	x	y	z	U	Атом	x	y	z	U
Cl	756,7(2)	6072,8(4)	3164,8(1)	41,50(9)	H _{2a}	266(1)	718(2)	129,8(8)	59(4)
N ₁	1643,3(7)	4136(1)	1409,0(5)	33,3(2)	H _{2b}	134(1)	701(2)	69,8(7)	48(3)
C ₂	2167(1)	6186(1)	908,9(6)	40,3(2)	H _{3a}	353(1)	680(2)	-4,7(8)	54(3)
C ₃	3091(1)	5457(2)	193,9(6)	41,6(2)	H _{3b}	385(1)	441(2)	41,1(8)	50(3)
O ₄	2280,5(6)	4281(1)	-434,6(4)	38,7(1)	H _{5a}	364(1)	177(2)	-63,0(9)	64(4)
C ₅	3065(1)	2794(2)	-961,8(8)	44,6(2)	H _{5b}	374(2)	369(2)	-128,8(9)	64(4)
C ₆	2083(1)	1541(2)	-1560,2(7)	45,0(2)	H _{6a}	155(1)	267(2)	-190,6(9)	57(4)
O ₇	1169,0(7)	138(1)	-1073,2(4)	44,1(2)	H _{6b}	264(1)	57(2)	-193,4(9)	61(4)
C ₈	247,5(9)	-1220(2)	-1584,1(6)	39,1(2)	H _{8a}	76(1)	-219(2)	-196,6(8)	56(4)
C ₉	-538,6(9)	-2725(2)	-971,3(5)	36,1(2)	H _{8b}	-38(1)	-24(2)	-191,1(8)	59(4)
H _{1a}	133(1)	462(2)	187,8(7)	48(3)	H _{9a}	8(1)	-380(2)	-70,3(8)	49(3)
H _{1b}	232(1)	323(2)	155,4(7)	38(3)	H _{9b}	-93(1)	-174(2)	-55,1(8)	61(4)

Примечание. Для неводородных атомов приведены эквивалентные изотропные тепловые параметры $U_{\text{эkv}}$, вычисленные как одна треть следа ортогонализированного тензора U_{ij} .

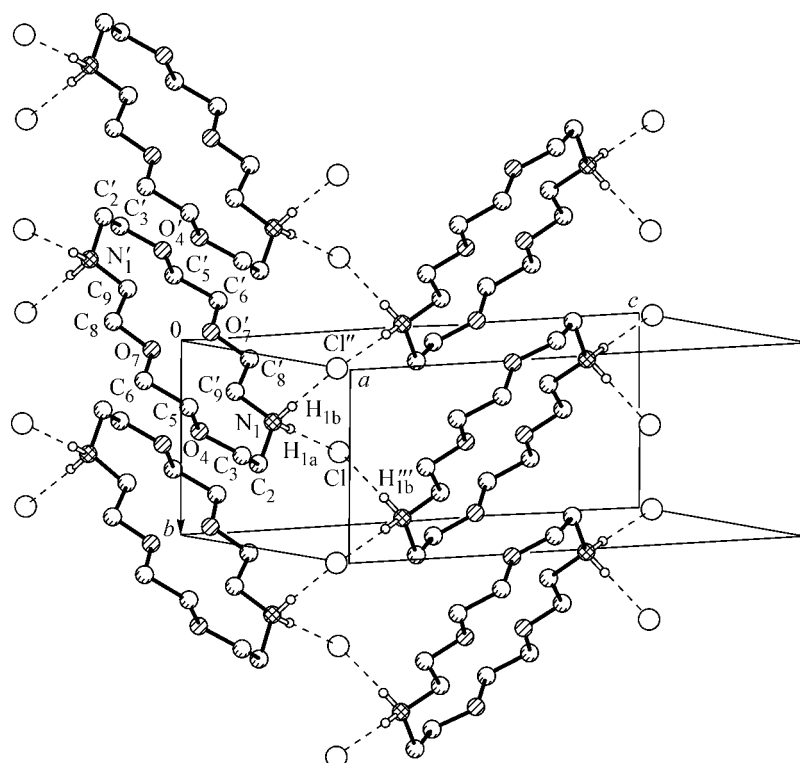
зовали почти все рефлексы из рабочего массива (в том числе и очень слабые с $I < 2\sigma(I)$), за исключением нескольких рефлексов с плохо согласующимися измеренными и вычисленными величинами F^2 .

На промежуточной стадии анизотропного уточнения структуры II в разностном синтезе Фурье объективно выявили позиции всех атомов Н ее дикатиона ДА18К6. Далее у всех атомов Н их координаты и индивидуальные изотропные тепловые параметры $U_{\text{изо}}$ уточняли МНК. Для экспонированного кристалла II уточняли МНК и коэффициент изотропной экстинкции: $g = 0,013(2)$ [4]. В последнем цикле полноматричного уточнения у всех 148 варьируемых параметров структуры II их абсолютные сдвиги были меньше $0,001\sigma$. Заключительные координаты и тепловые параметры атомов приведены в табл. 1.

Конечные R-факторы: $R = 0,026$ и $wR_2 = 0,068$ — по 2125 наблюдаемым рефлексам с $I \geq 2\sigma(I)$; $R = 0,032$ и $wR_2 = 0,081$ — по всем 2494 независимым измеренным рефлексам; добротность "подгонки" $S = 1,02$ (определение величин wR_2 и S дано в [4]). В финальном разностном синтезе Фурье: $-0,13 < \Delta\rho < 0,17 \text{ e\AA}^{-3}$. Фрагмент ионной упаковки в кристаллической структуре II показан на рисунке. В II дикатион ДА18К6 — центросимметричный, расположен вокруг кристаллографического центра инверсии $i(000)$. Его длины ковалентных связей, валентные и торсионные углы даны в табл. 2.

В модификации II дикатион ДА18К6 имеет следующие средние длины ковалентных связей: $\text{N}^+ - \text{C}$ 1,494, $\text{O} - \text{C}$ 1,416 и $\text{C} - \text{C}$ 1,503 \AA , которые весьма близки к найденным в кристаллической модификации I [1]. Его средняя длина связей $\text{N}^+ - \text{C}$ совпадает со среднестатистической, а средние длины связей $\text{O} - \text{C}$ и $\text{C} - \text{C}$ немного и заметно меньше соответствующих среднестатистических длин связей: 1,494(16) \AA — для фрагментов $\text{H}_2\text{N}^+[-\text{C}(\text{sp}^3)]_2$, 1,426(11) \AA — для фрагментов $\text{C}(\text{sp}^3) - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}(\text{sp}^3)$ и 1,524(14) \AA — для фрагментов $\text{C}(\text{sp}^3) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{sp}^3)$ [5]. Похожее эффективное сокращение внутрициклических связей хорошо известно для молекулы 18-краун-6 [6, 7]. Укажем также, что у дикатиона ДА18К6 в II все валентные углы $\text{C} - \text{O} - \text{C}$ и $\text{C} - \text{N} - \text{C}$ на $3 - 5^\circ$ больше идеального тетраэдрического угла $109,5^\circ$.

В модификации II центросимметричный дикатион ДА18К6 имеет конформацию, которая значительно отличается от его двуугловой конформации в кристаллической модификации I [1] и которая похожа на конформацию молекулы 18-краун-6 в кристаллической фазе [6] и на конформации дикатиона ДА18К6 в кристаллических структурах дитрополоната 1,10-диазония-18-



Фрагмент ионной упаковки в кристаллической структуре II.

У дикатионов ДА18К6 атомы Н при атомах углерода не показаны. Штриховыми линиями указаны межионные водородные связи

краун-6 [8] и дигидрата сульфата 1,10-диазония-18-краун-6 [9] (в последней структуре похожую конформацию имеет только один из двух независимых дикатионов ДА18К6).

Конформация дикатиона ДА18К6 в II детально характеризуется торсионными углами τ в табл. 2. Как видно, все его углы τ двух видов: синклиальные (типа *gou*) находятся в диапазоне $\pm(62—74)^\circ$, и анти-*пер*-планарные (типа *trans*) — находятся в диапазоне $180 \pm 18^\circ$. При такой конформации 6 гетероатомов этого дикатиона ($2N + 4O$) поочередно отклоняются в разные стороны от их среднеквадратичной плоскости в среднем на $\pm 0,234 \text{ \AA}$. Два атома

Т а б л и ц а 2

Длины связей d (Å), валентные φ и торсионные τ углы (град.) у дикатиона ДА18К6 в структуре II

Связь	d	Связь	d	Связь	d	Связь	d
$N_1—C'_9$	1,489(1)	$C_2—C_3$	1,504(2)	$O_4—C_5$	1,413(1)	$C_6—O_7$	1,421(1)
$N_1—C_2$	1,499(1)	$C_3—O_4$	1,416(1)	$C_5—C_6$	1,501(2)	$O_7—C_8$	1,415(1)
						$C_8—C_9$	1,503(1)
Угол	φ	Угол	φ	Угол	τ	Угол	τ
$C'_9N_1C_2$	114,78(7)	$C_5C_6O_7$	108,36(9)	$C'_9N_1C_2C_3$	-73,9(1)	$C_5C_6O_7C_8$	-176,7(1)
$N_1C_2C_3$	112,75(7)	$C_6O_7C_8$	112,69(8)	$N_1C_2C_3O_4$	68,9(1)	$C_6O_7C_8C_9$	175,2(1)
$C_2C_3O_4$	109,22(7)	$O_7C_8C_9$	105,18(7)	$C_2C_3O_4C_5$	-157,8(1)	$O_7C_8C_9N'_1$	175,4(1)
$C_3O_4C_5$	113,67(8)	$C_8C_9N'_1$	111,81(7)	$C_3O_4C_5C_6$	176,4(1)	$C_8C_9N'_1C'_2$	162,0(1)
$O_4C_5C_6$	108,53(8)			$O_4C_5C_6O_7$	-62,0(1)		

Примечание. Штрихом отмечены атомы, центросимметричные ($-x$, $-y$, $-z$) базисным.

Т а б л и ц а 3

Геометрические параметры водородных связей в кристаллической структуре II

Н-связь N—H...Cl	$d(\text{N—H}), \text{Å}$	$d(\text{H...Cl}), \text{Å}$	$d(\text{N...Cl}), \text{Å}$	Угол N—H...Cl, град.
N ₁ —H _{1a} ...Cl	0,85(1)	2,27(1)	3,109(1)	173(1)
N ₁ —H _{1b} ...Cl''	0,85(1)	2,26(1)	3,108(1)	173(1)

Пр и м е ч а н и е. Межатомный угол H_{1a}...Cl...H_{1b}''' равен 99,4(4)°; симметрические преобразования атомов: (') 1/2-x, y-1/2, 1/2-z; (')' 1/2-x, y+1/2, 1/2-z.

водорода H_{1a} и H_{1b} при атоме N₁ отклоняются от указанной среднеквадратичной плоскости на -0,02(1) и 1,03(1) Å соответственно, т.е. атом H_{1a} — экваториальный, а атом H_{1b} — аксиальный. У дикатиона ДА18К6 в II так называемые *транс*-аннулярные межатомные расстояния таковы: N₁...N₁' 7,162(2), O₄...O₄' 6,707(2) и O₇...O₇' 4,094(1) Å.

Как установлено данным исследованием, ионные упаковки в кристаллических модификациях I и II различаются коренным образом. В модификации I центросимметричный дикатион ДА18К6 и два соседних с ним аниона Cl⁻, расположенные сверху и снизу от центра его полости, соединены с ним каждый двумя прочными водородными связями (Н-связями) N⁺—H...Cl⁻, образуя индивидуальные ионные комплексы [H₂ДА18К6]²⁺·2Cl⁻ (см. рис. 2 в статье [1]), Н-связи между которыми отсутствуют.

В модификации же II дикатионы ДА18К6 сгруппированы в скошенные стопки, бесконечные вдоль оси *b*, и между этими стопками находятся анионы Cl⁻, соединенные с ними каждый двумя межйонными Н-связями типа N⁺—H...Cl⁻ (см. рисунок и табл. 3). Между двумя такими соседними стопками можно выделить образованную этими Н-связями зигзагообразную спираль ...Н—N⁺—H...Cl⁻...Н—N⁺—H...Cl⁻...Н—N⁺—H...Cl⁻..., бесконечную вдоль оси *y*. Посредством таких спиралей указанные стопки из дикатионов ДА18К6 в II "сшиваются" в объемные двумерные слои, бесконечные вдоль оси *b* и вдоль диагонали между осями *a* и *c*.

В кристаллической модификации II, исключая вышеуказанные межйонные Н-связи, все другие короткие межйонные контакты близки или немного меньше сумм соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов атомов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чехлов А.Н., Юртанов А.И., Мартынов И.В. // Докл. АН СССР. — 1991. — **320**, № 5. — С. 1179 — 1183.
2. Allen F.H. // Acta Crystallogr. — 2002. — **B58**, N 3/1. — P. 380 — 388.
3. North A.C.T., Phillips D.C., Mathews F.S. // Ibid. — 1968. — **A24**, N 3. — P. 351 — 359.
4. Sheldrick G.M. The SHELX-97 manual. — Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
5. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. — 1987. — N 12. — P. S1 — S19.
6. Maverick E., Seiler P., Schweizer W.B., Dunitz J.D. // Acta Crystallogr. — 1980. — **B36**, N 3. — P. 615 — 620.
7. Van Eerden J., Harkema S., Feil D. // Ibid. — 1990. — **B46**, N 2. — P. 222 — 229.
8. Watson W.H., Vögtle F., Müller W.H. // Ibid. — 1988. — **C44**, N 1. — P. 141 — 145.
9. Чехлов А.Н. // Кристаллография. — 1996. — **41**, № 1. — С. 78 — 83.