

УДК 548.737+546.271:547.495.9:543.423

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
{[(C₆H₅)NH]₂C=NH(C₆H₅)}[B(C₆H₅)₄]·C₂H₅OH**© 2008 Т.М. Полянская*, Е.А. Ильинчик, В.В. Волков, М.К. Дроздова, О.П. Юрьева,
Г.В. Романенко*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск**Статья поступила 27 марта 2007 г.**С доработки — 30 октября 2007 г.*

Выполнен синтез и РСА нового соединения — {[(C₆H₅)NH]₂C=NH(C₆H₅)}[B(C₆H₅)₄]·C₂H₅OH. Кристаллографические данные: C₄₅H₄₄BN₃O, M = 653,64, система моноклиная, пр. гр. P2₁/c, параметры элементарной ячейки: a = 24,375(2), b = 17,5829(15), c = 18,090(1) Å, β = 105,277(2)°, V = 7479,0(11) Å³, Z = 8, d_{выч} = 1,161 г/см³, T = 293 К, R₁ = 0,064. Структура содержит два кристаллографически независимых катиона, два аниона и две сольватные молекулы этанола. Между ними наблюдаются взаимодействия трех типов: межионные N—H(N)···π и N(H)···π···H(C), π-делокализованная система Ph-колец анионов, и взаимодействия ионов с молекулами этанола N—H···O—H(O)···π. Соединение охарактеризовано спектрами ИК и люминесценции. При комнатной температуре интенсивность свечения возрастает с увеличением времени экспозиции образца под УФ.

Ключевые слова: трифенилгуанидиний, тетрафенилборат, молекулярная и кристаллическая структура, межмолекулярные взаимодействия, спектры ИК, люминесценции.

ВВЕДЕНИЕ

Представляемая работа — продолжение наших исследований по выявлению особенностей взаимодействия Ph-колец аниона тетрафенилбората BPh₄⁻ с катионами, включающими ароматические фрагменты различного типа (например, [2,2'-N-Me-Vipy]⁺ и [PhCH₂Pu]⁺) и их влиянию на физико-химические свойства, в частности, люминесценцию образующихся соединений [1—3]. В качестве противоиона выбран катион тетрафенилгуанидиния [(C₆H₅)NH]₂C=NH(C₆H₅)⁺, [Ph₃GH]⁺. Хотя публикации о структурах с BPh₄⁻ весьма многочисленны (в Кембриджской базе кристаллоструктурных данных их число превысило 3000), имеются лишь две о строении соли катиона [Ph₃GH]⁺ с анионом NO₃⁻ (несольватированной и сольватированной ацетоном) [4, 5]. Состав и структура соединения [Ph₃GH]BPh₄ интересны тем, что в его сравнительно простой формульной единице присутствуют семь ароматических фенильных групп с их делокализованными электронами и двойная связь C=N с повышенной межатомной электронной плотностью, между которыми возможны межмолекулярные взаимодействия различного типа [6—8].

Цель настоящего исследования — определение строения и спектроскопических характеристик нового комплексного соединения, полученного при кристаллизации [Ph₃GH]BPh₄ (N,N',N''-трифенилгуанидиний тетрафенилборат этанола), [Ph₃GH]BPh₄·EtOH (1).

* E-mail: polyan@che.nsk.su

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез [Ph₃GH]BPh₄. Навеску [Ph₃GH]Cl·H₂O (**2**) 1,5 г (4,4 ммоль) растворяли в смеси 200 мл H₂O и 50 мл уксусного буферного раствора с pH 4,56 при комнатной температуре с перемешиванием на магнитной мешалке. Соединение **2** предварительно перекристаллизовывали из воды. Навеску 1,6 г NaBPh₄ (**3**) (4,7 ммоль) растворяли в 260 мл H₂O при тех же условиях. Растворы отфильтровывали. Раствор соединения **2** медленно приливали при перемешивании к раствору **3**. Выпавший белый хлопьевидный осадок отфильтровывали и высушивали под вакуумом при комнатной температуре до постоянного веса. Получено 2,43 г вещества. Выход 92 %. По данным ИК спектроскопии состав соединения соответствует формульному — [Ph₃GH]BPh₄. Чтобы получить качественные кристаллы для РСА, провели поиск подходящего растворителя. Вещество растворимо в спирте, ацетоне, хлороформе, ДМФА; плохо растворимо в ацетонитриле и не растворимо в толуоле.

При кристаллизации медленным испарением раствора вещества в смеси этанол—вода образуются кристаллы соединения [Ph₃GH]BPh₄·EtOH (**1**) в виде пластинок. Плотность кристаллов, определенная флотационным методом, составляет 1,19±0,01 г/см³.

Съемку кристаллов соединения **1** осуществляли на автоматическом дифрактометре SMART APEX при комнатной температуре по стандартной методике (λMoK_α, графитовый монохроматор, φ/ω-сканирование). Структура расшифрована комбинацией прямого метода (по программе SIR-97 [9]) и разностных Фурье-синтезов. Уточнение координат и тепловых параметров неводородных атомов и коэффициента изотропной экстинкции проведено по комплексу программ SHELXL-97 [10] сначала в изотропном, затем в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов. Положения части атомов водорода локализованы в разностных синтетах электронной плотности, для остальных — рассчитаны геометрически и включены в уточнение с фиксированными позиционными и тепловыми параметрами, равными $U_{\text{экв}}$ атома углерода, связанного с данным атомом Н. Гидроксильные атомы Н сольватных молекул этанола и атомы Н(N) в гуанидиниевых группировках уточнены в изотропном приближении без наложения ограничений.

Основные кристаллографические характеристики соединения, детали эксперимента, а также параметры определения и уточнения структуры приведены в табл. 1. Координаты и эквивалентные изотропные тепловые параметры неводородных базисных атомов — в табл. 2. Длины связей и валентные углы в катионах — в табл. 3 и 4. Координаты атомов водорода и анизотропные тепловые параметры могут быть получены от авторов.

ИК спектры. Спектрофотометр UR-20 (400—3700 см⁻¹). Образец — таблетки с KBr. Образец десольватированной формы соединения **2**, [Ph₃GH]Cl (**4**), получали прогревом **2** в вакууме при 120 °С.

Спектры люминесценции. Спектрометр ДФС-24 (400—850 нм). Свечение образцов возбуждали выделенным УФ излучением ртутной лампы ПРК-4 (313 нм). Детектор — фотоэлектронный умножитель ФЭУ-79. Вещество измельчали и запрессовывали в тонкостенную трубку диаметром 3 мм и длиной 15 мм из нержавеющей стали. Интенсивность люминесценции приведена относительно салицилата натрия [11]. Для соединения **1** выполнено несколько серий измерений. В интервале температур от комнатной до 77 К положение максимума люминесценции остается неизменным в пределах ±2 нм. ИК спектры образцов до и после УФ облучения идентичны. Все это свидетельствует об отсутствии разложения образца под действием УФ излучения.

ИК спектр соединения 1. Полосы аниона ν, см⁻¹: 1482 ср, 1428 ср, 1150 сл, 1135 сл, 870 сл, 850 сл, 742:737 с, 711 с, 628 сл, 615 ср, 472 сл.

Полосы катиона ν, см⁻¹: (ν(NH)): 3315 пл, 3300 пл, 3290 с/ср, 3250 пл ш), (ν(CH)): 3055 ср/сл, 3045 ср/сл, 3038 ср/сл, 2998 сл, 2989 сл, 2970 сл), 1630 о с, 1620 пл, 1597 пл, 1587 о с, 1576 пл, 1498 с, 1462 сл, 1442 ср, 1350 ср/сл, 1315 сл, 1272 сл, 1258 сл, 1217 сл, 1190:1180* сл, 1163 сл, 1080 сл, 1072 сл, 1038 ср/сл, 1008 о сл, 973 о сл, 920:912 сл, 770 пл, 754 с, 750 пл, 695 с, 675 сл, 573 сл, 536 сл, 503 сл.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и параметры уточнения для структуры $[\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Эмпирическая формула	$\text{C}_{45}\text{H}_{44}\text{BON}_3$
Молекулярный вес	653,64
Температура, К	293(2)
Длина волны, Å	0,71069
Кристаллическая сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$
Параметры элементарной ячейки: a, b, c , Å	$a = 24,375(2), b = 17,5829(15), c = 18,090(1)$
β , град.	$\beta = 105,277(2)$
Объем, Å ³	7479,0(11)
Z	8
Плотность (расчет.)	1,161
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	0,069
$F(000)$	2784
Диапазон θ для собранных данных, град.	1,64—23,27
Диапазон индексов собранных данных	$-26 \leq h \leq 27, -19 \leq k \leq 19, -20 \leq l \leq 14$
Число измерен. / независ. рефлексов	31917 / 10714
Метод уточнения	Полноматричный на основе F^2
Соотношение числа рефлексов и числа параметров	10714 / 932
Добротность уточнения по F^2	0,817
Заключительный R -фактор [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0647, wR2 = 0,1244$
R -фактор (по всему массиву)	$R1 = 0,1743, wR2 = 0,1612$
Коэффициент экстинкции	0,00000(8)
Остаточные пики на разностном синтезе, $e \cdot \text{Å}^{-3}$	0,188 и -0,205

Полоса сольватированной молекулы EtOH $\nu, \text{см}^{-1}$: $\nu(\text{OH})$: 3510 сл ш.

Обозначения полос: с — сильная, ср — средняя, сл — слабая, пл — плечо, ш — широкая, о — очень, * — наложение полос катиона и аниона.

Т а б л и ц а 2

Координаты базисных атомов ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные тепловые параметры $U_{\text{ЭКВ}} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$ ($\times 10^3, \text{Å}^2$) атомов в структуре $[\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4] \cdot \text{EtOH}$

Атом	x	y	z	$U_{\text{ЭКВ}}$	Атом	x	y	z	$U_{\text{ЭКВ}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
N(1)	4453(2)	1840(2)	2519(2)	55(1)	C(44)	6949(2)	3607(2)	2548(3)	53(1)
N(2)	3811(2)	2229(2)	3191(2)	51(1)	C(45)	6035(2)	1992(2)	3199(2)	41(1)
N(3)	4427(2)	3081(2)	2881(2)	52(1)	C(46)	6011(2)	1214(2)	3310(3)	51(1)
C(1)	4227(2)	2374(3)	2875(3)	48(1)	C(47)	5829(2)	886(3)	3895(3)	67(2)
C(2)	4190(2)	1199(2)	2094(2)	46(1)	C(48)	5658(2)	1335(3)	4405(3)	71(2)
C(3)	3610(2)	1163(2)	1803(2)	55(1)	C(49)	5662(2)	2107(3)	4322(3)	63(1)
C(4)	3376(2)	541(3)	1376(3)	69(2)	C(50)	5840(2)	2428(2)	3733(3)	52(1)
C(5)	3710(3)	-33(3)	1229(3)	73(2)	C(51)	6574(2)	1858(2)	2052(2)	39(1)
C(6)	4286(2)	19(3)	1512(3)	67(2)	C(52)	6486(2)	1904(2)	1262(3)	53(1)
C(7)	4528(2)	631(2)	1946(2)	57(1)	C(53)	6758(2)	1436(3)	851(3)	67(2)
C(8)	3693(2)	1528(2)	3521(2)	49(1)	C(54)	7135(2)	899(3)	1229(4)	73(2)
C(9)	3153(2)	1398(3)	3555(3)	92(2)	C(55)	7257(2)	847(3)	2005(4)	67(2)

О к о н ч а н и е т а б л. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C(10)	3026(3)	755(4)	3894(4)	114(2)	C(56)	6984(2)	1327(2)	2412(3)	53(1)
C(11)	3427(3)	223(3)	4189(3)	98(2)	C(57)	5711(2)	2837(2)	1982(2)	40(1)
C(12)	3961(3)	360(3)	4137(3)	84(2)	C(58)	5301(2)	2412(2)	1470(2)	48(1)
C(13)	4107(2)	1012(3)	3811(3)	62(1)	C(59)	4811(2)	2721(3)	1004(3)	64(1)
C(14)	4376(2)	3666(2)	3404(3)	43(1)	C(60)	4712(2)	3484(3)	1028(3)	70(2)
C(15)	4212(2)	4379(3)	3131(3)	59(1)	C(61)	5096(2)	3929(3)	1527(3)	69(2)
C(16)	4169(2)	4953(3)	3630(3)	61(1)	C(62)	5584(2)	3611(2)	2000(3)	55(1)
C(17)	4292(2)	4814(3)	4393(3)	67(2)	B(2)	1504(2)	3121(3)	1012(3)	55(2)
C(18)	4457(2)	4103(3)	4659(3)	76(2)	C(63)	2166(2)	3405(3)	1171(2)	51(1)
C(19)	4499(2)	3524(2)	4168(3)	59(1)	C(64)	2319(2)	4165(3)	1207(3)	73(2)
N(4)	8215(2)	2284(3)	3165(3)	62(1)	C(65)	2854(2)	4421(3)	1246(3)	78(2)
N(5)	8854(2)	2305(2)	2441(2)	60(1)	C(66)	3276(2)	3922(3)	1237(3)	74(2)
N(6)	7902(2)	2640(3)	1902(3)	65(1)	C(67)	3164(2)	3166(3)	1205(3)	75(2)
C(20)	8321(2)	2410(3)	2500(3)	55(1)	C(68)	2617(2)	2916(3)	1174(3)	67(1)
C(21)	8560(2)	1820(3)	3770(3)	58(1)	C(69)	1236(2)	3314(3)	104(3)	66(1)
C(22)	8709(2)	1105(3)	3591(3)	70(2)	C(70)	1457(2)	2981(4)	-435(4)	118(2)
C(23)	9060(2)	678(3)	4148(4)	79(2)	C(71)	1269(3)	3127(5)	-1216(4)	147(3)
C(24)	9251(2)	958(4)	4876(4)	81(2)	C(72)	840(3)	3625(4)	-1481(4)	104(2)
C(25)	9090(2)	1665(4)	5056(3)	84(2)	C(73)	604(3)	3976(3)	-977(4)	87(2)
C(26)	8743(2)	2106(3)	4486(3)	67(1)	C(74)	800(2)	3812(3)	-201(3)	75(2)
C(27)	9006(2)	1938(3)	1817(3)	62(1)	C(75)	1474(2)	2210(3)	1189(3)	62(1)
C(28)	8643(2)	1498(3)	1271(3)	77(2)	C(76)	1220(2)	1670(3)	674(4)	107(2)
C(29)	8839(3)	1076(3)	761(3)	97(2)	C(77)	1192(3)	904(4)	879(5)	134(3)
C(30)	9405(4)	1108(4)	780(4)	113(2)	C(78)	1418(3)	665(4)	1580(5)	106(2)
C(31)	9759(3)	1553(4)	1306(4)	112(2)	C(79)	1675(3)	1166(4)	2104(4)	115(2)
C(32)	9574(2)	1970(3)	1825(3)	85(2)	C(80)	1699(3)	1927(3)	1908(4)	102(2)
C(33)	7939(2)	3214(3)	1373(3)	57(1)	C(81)	1174(2)	3564(3)	1558(3)	61(1)
C(34)	7564(2)	3220(3)	665(3)	74(2)	C(82)	591(2)	3501(3)	1447(3)	75(2)
C(35)	7560(3)	3801(4)	170(3)	95(2)	C(83)	295(2)	3882(3)	1882(4)	94(2)
C(36)	7939(3)	4383(4)	371(4)	96(2)	C(84)	565(3)	4336(4)	2488(4)	101(2)
C(37)	8319(3)	4383(3)	1081(4)	94(2)	C(85)	1138(3)	4400(4)	2637(3)	104(2)
C(38)	8317(2)	3799(3)	1590(3)	78(2)	C(86)	1428(2)	4018(3)	2179(3)	86(2)
B(1)	6271(2)	2424(3)	2544(3)	41(1)	O(1)	9789(2)	2566(3)	3655(3)	112(2)
C(39)	6772(2)	3031(2)	2963(2)	40(1)	C(87)	9971(3)	3266(4)	4018(4)	130(3)
C(40)	7064(2)	2989(2)	3730(3)	49(1)	C(88)	9539(3)	3846(3)	3706(4)	134(3)
C(41)	7497(2)	3480(3)	4072(3)	60(1)	C(90)	2857(5)	3380(5)	4414(5)	253(6)
C(42)	7655(2)	4046(3)	3649(4)	68(2)	C(89)	2775(4)	3652(5)	3741(5)	182(4)
C(43)	7390(2)	4104(2)	2888(3)	66(1)	O(2)	2957(2)	3286(2)	3176(2)	98(1)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение **1** кристаллизуется в виде бледно-желтых моноклинных кристаллов. По данным РСА кристаллическая структура соединения **1** построена из катионов $[\text{Ph}_3\text{GH}]^+$, анионов BPh_4^- и сольватных молекул EtOH в соотношении 1:1:1. Все атомы структуры занимают общие позиции. В симметрически независимой части элементарной ячейки соединения **1** содержатся два катиона Ph_3GH^+ (*1*, *2*), два аниона BPh_4^- и две молекулы EtOH . Строение катиона *1* с нумерацией атомов показано на рис. 1.

Т а б л и ц а 3

Основные межатомные расстояния d , Å в катионах трифенилгуанидиния $[\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_3]^+$

Связь	d	Связь	d	Связь	d	Связь	d
Катион 1				Катион 2			
C(1)—N(1)	1,337(5)	C(8)—C(9)	1,354(6)	C(20)—N(4)	1,314(6)	C(27)—C(28)	1,377(6)
C(1)—N(2)	1,313(5)	C(8)—C(13)	1,355(5)	C(20)—N(5)	1,346(5)	C(27)—C(32)	1,383(6)
C(1)—N(3)	1,333(5)	C(9)—C(10)	1,362(6)	C(20)—N(6)	1,340(6)	C(28)—C(29)	1,365(7)
N(1)—C(2)	1,419(5)	C(10)—C(11)	1,358(7)	N(4)—C(21)	1,444(6)	C(29)—C(30)	1,372(8)
N(2)—C(8)	1,431(5)	C(11)—C(12)	1,352(7)	N(5)—C(27)	1,430(6)	C(30)—C(31)	1,351(7)
N(3)—C(14)	1,426(5)	C(12)—C(13)	1,378(6)	N(6)—C(33)	1,409(6)	C(31)—C(32)	1,358(7)
C(2)—C(7)	1,365(5)	C(14)—C(19)	1,358(5)	C(21)—C(26)	1,351(6)	C(33)—C(34)	1,365(6)
C(2)—C(3)	1,374(5)	C(14)—C(15)	1,367(5)	C(21)—C(22)	1,370(6)	C(33)—C(38)	1,367(6)
C(3)—C(4)	1,373(5)	C(15)—C(16)	1,377(5)	C(22)—C(23)	1,363(6)	C(34)—C(35)	1,356(6)
C(4)—C(5)	1,366(6)	C(16)—C(17)	1,355(6)	C(23)—C(24)	1,366(6)	C(35)—C(36)	1,362(7)
C(5)—C(6)	1,365(6)	C(17)—C(18)	1,361(5)	C(24)—C(25)	1,369(6)	C(36)—C(37)	1,371(7)
C(6)—C(7)	1,371(5)	C(18)—C(19)	1,372(6)	C(25)—C(26)	1,385(6)	C(37)—C(38)	1,380(6)

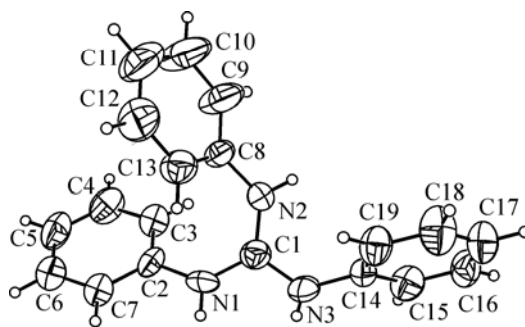
Т а б л и ц а 4

Основные валентные углы ω , град. в катионах трифенилгуанидиния $[\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_3]^+$

Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
Катион 1					
C(1)—N(1)—C(2)	129,4(4)	C(5)—C(4)—C(3)	121,2(5)	C(11)—C(12)—C(13)	122,7(5)
C(1)—N(2)—C(8)	127,7(4)	C(6)—C(5)—C(4)	119,0(5)	C(8)—C(13)—C(12)	118,2(5)
C(1)—N(3)—C(14)	125,6(5)	C(5)—C(6)—C(7)	120,9(5)	C(19)—C(14)—C(15)	120,1(4)
N(2)—C(1)—N(1)	122,4(4)	C(2)—C(7)—C(6)	119,7(4)	C(19)—C(14)—N(3)	120,6(4)
N(2)—C(1)—N(3)	120,0(5)	C(9)—C(8)—C(13)	120,3(4)	C(15)—C(14)—N(3)	119,3(4)
N(1)—C(1)—N(3)	117,5(5)	C(9)—C(8)—N(2)	117,9(5)	C(14)—C(15)—C(16)	120,0(4)
C(7)—C(2)—C(3)	120,3(4)	C(13)—C(8)—N(2)	121,8(4)	C(17)—C(16)—C(15)	120,0(4)
C(7)—C(2)—N(1)	118,5(4)	C(8)—C(9)—C(10)	120,0(5)	C(18)—C(17)—C(16)	119,4(5)
C(3)—C(2)—N(1)	121,0(4)	C(9)—C(10)—C(11)	121,6(6)	C(17)—C(18)—C(19)	121,3(5)
C(2)—C(3)—C(4)	118,9(4)	C(12)—C(11)—C(10)	117,2(5)	C(14)—C(19)—C(18)	119,2(4)
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
Катион 2					
C(20)—N(4)—C(21)	125,0(5)	C(22)—C(23)—C(24)	120,1(5)	C(30)—C(31)—C(32)	122,2(7)
C(20)—N(5)—C(27)	125,5(5)	C(25)—C(24)—C(23)	120,7(5)	C(31)—C(32)—C(27)	118,9(6)
C(20)—N(6)—C(33)	126,4(5)	C(24)—C(25)—C(26)	119,2(5)	C(34)—C(33)—C(38)	119,8(5)
N(4)—C(20)—N(6)	119,9(5)	C(21)—C(26)—C(25)	119,2(5)	C(34)—C(33)—N(6)	119,8(5)
N(4)—C(20)—N(5)	118,5(5)	C(28)—C(27)—C(32)	118,9(5)	C(38)—C(33)—N(6)	120,2(5)
N(6)—C(20)—N(5)	121,6(5)	C(28)—C(27)—N(5)	124,7(5)	C(35)—C(34)—C(33)	120,8(6)
C(26)—C(21)—C(22)	121,8(5)	C(32)—C(27)—N(5)	116,1(5)	C(34)—C(35)—C(36)	120,2(6)
C(26)—C(21)—N(4)	119,8(5)	C(29)—C(28)—C(27)	121,1(6)	C(35)—C(36)—C(37)	119,6(6)
C(22)—C(21)—N(4)	118,5(5)	C(28)—C(29)—C(30)	119,3(6)	C(36)—C(37)—C(38)	120,3(6)
C(23)—C(22)—C(21)	119,0(5)	C(31)—C(30)—C(29)	119,5(7)	C(33)—C(38)—C(37)	119,3(5)

Катионы имеют близкую геометрию. Тригональные гуанидиниевые фрагменты (группы CN_3) в обоих катионах фактически плоские: среднеквадратичные отклонения составляют 0,006

Рис. 1. Строение катиона 1 трифенилгуанидиния с нумерацией атомов в структуре [Ph₃GH]BPh₄·EtOH



и 0,000 Å. Суммы валентных углов NCN при центральных атомах C(1) и C(20) равны 359,9 и 360° с интервалами варьирования 117,5(5)—122,4(4) и 118,5(5)—121,6(5)°. Длины связей C—N находятся в интервале 1,313(5)—1,346(5) Å, средняя — 1,331 Å. Это гораздо ближе к значению длины двойной связи углерод—азот 1,29 Å, чем одинарной 1,44 Å, и отражает наличие резонансных структур гуанидиния.

Длина одинарной связи гуанидиниевого атома азота с атомом углерода Ph-кольца в среднем составляет 1,426(5) Å, что близко к сумме ковалентных радиусов атомов азота и углерода в *sp*²-гибридизации. Максимальная разница длин связей C—N в центральных плоских фрагментах CN₃ и связей N—C(Ph) не превышает 4σ. Индивидуальные углы CNH заметно отличаются от 120° из-за участия атомов водорода в невалентных взаимодействиях.

Ph-кольца катионов фактически плоские: среднеквадратичные отклонения их плоскостей не превышают 0,007 Å. Длины связей C—C в кольцах укладываются в интервал 1,351(7)—1,385(6) Å, среднее значение — 1,366(6) Å, углы CCC слабо варьируются в интервале 117,2(5)—122,7(5)° относительно среднего значения 120°.

Конформация катионов существенно различается разворотами Ph-колец. Двугранные углы между центральными плоскими фрагментами CN₃ и плоскостями Ph-колец равны 47,6, 48,9 и 61,6° в катионе 1 и 63,4, 55,6 и 116,8° в катионе 2. Двугранные углы между плоскостями Ph-колец равны 58,4, 109,1, 80,4° в катионе 1 и 63,4, 53,7, 99,1° в катионе 2. Центральные плоские фрагменты CN₃ двух кристаллографически независимых катионов почти ортогональны друг другу, угол между их среднеквадратичными плоскостями равен 84°. Как будет показано ниже, различие конформаций катионов обусловлено их различным окружением в кристалле.

Заметим для сравнения, что в более простой кристаллической структуре сольватированной ацетоном соли катиона [Ph₃GH]⁺ с анионом NO₃⁻ геометрические характеристики катиона отличаются от приведенных выше для соединения 1, особенно конформация [5]. Так, длины связей C—N в группе CN₃, N—C(Ph), C—C в Ph-кольцах и углы NCN, CCC лежат в интервале 1,335—1,355 (средн. 1,348), 1,427—1,442 (средн. 1,436), 1,330—1,449 Å (средн. 1,401 Å), 115,1—126,2° (средн. 120,0°), 114,0—125,1° (средн. 119,9°). Двугранные углы между центральными плоскими фрагментами CN₃ и плоскостями Ph-колец равны 48,7, 53,0 и 57,7°; между плоскостями Ph-колец — 99,2, 37,3 и 86,2°.

Геометрия анионов BPh₄⁻ обычная. Атомы бора находятся в искаженной тетраэдрической координации с длинами связей B—C и углами CBC в интервалах 1,627—1,650 Å и 103,1—114,0°, средние значения равны 1,638 Å и 109,5° соответственно. Длины связей C—C и углы CCC в фактически плоских фенильных кольцах укладываются в интервалы 1,311—1,410 Å и 112,7—124,8°, средние значения равны 1,376 Å и 120,0°.

Для анионов с участием В(1) и В(2) двугранные углы между плоскостями Ph-колец равны 62,7, 83,8, 125,0, 47,9, 98,4, 122,8 и 87,2, 104,4, 130,1, 61,3, 56,1, 87,3° соответственно.

Наличие катиона, содержащего три атома Н(N), и сольватированной молекулы этанола с группой ОН создает весьма благоприятные условия для формирования водородных связей [12].

В соединении 1 наблюдается три типа таких связей (рис. 2).

Первый тип — N—H(N)⋯π. К нему относятся взаимодействия атомов Н(N) гуанидиниевых групп катионов с делокализованными π-системами Ph-колец анионов, в которых участвуют два атома Н(N) катиона 1 и один Н(N) катиона 2: N(1)—H(1N)⋯π{10, В(1)}; N(3)—H(3N)⋯π{10, В(1)}; N(4)—H(4N)⋯π{7, В(1)}. Расстояния Н(N)⋯π равны 3,18, 2,81 и 2,63 Å, углы на атомах Н(N) составляют 131, 170 и 161° соответственно.

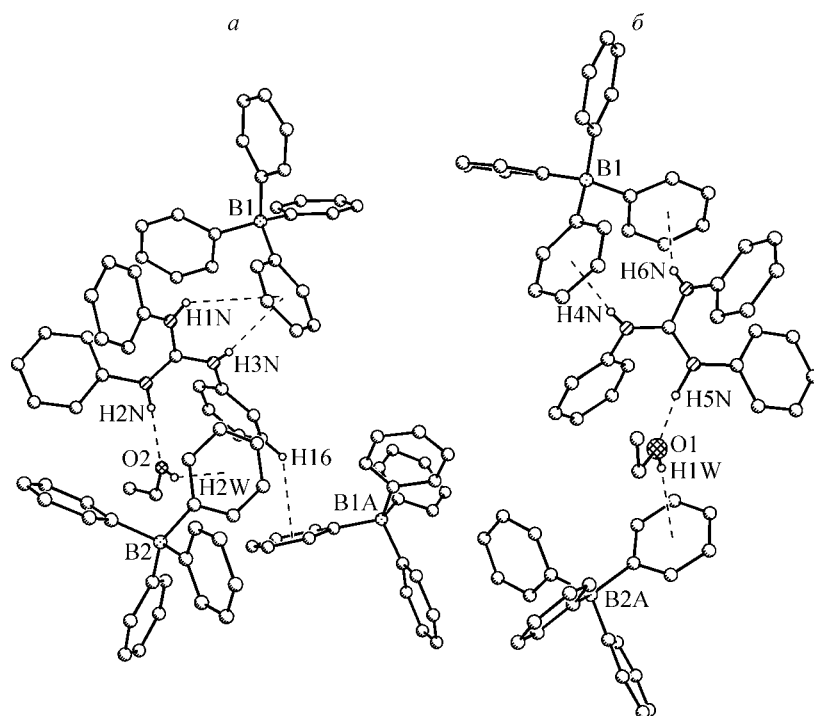


Рис. 2. Система водородных связей катионов $[\text{Ph}_3\text{GH}]^+(1)$ (а) и $[\text{Ph}_3\text{GH}]^+(2)$ (б) в структуре $[\text{Ph}_3\text{GH}]\text{BPh}_4 \cdot \text{EtOH}$.

Показаны только атомы водорода, принимающие участие в образовании связей. Штриховые линии — связи до центров π -систем анионов, участвующих во взаимодействии

Второй тип — $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}-\text{H}(\text{O}) \cdots \pi$. В этом связывании принимают участие по одной гуанидиниевой группе NH от каждого кристаллографически независимого катиона и группы OH обеих молекул EtOH. Расстояния N—O типичны для двухцентровых связей и равны 2,78 Å $\text{N}(2)-\text{O}(2)$ и 2,75 Å $\text{N}(5)-\text{O}(1)$. Углы $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ — 162 и 143°. Расстояния $\text{H}(\text{O}) \cdots \pi$ — 2,72 Å $\text{H}(1\text{W}) \cdots \pi\{12, \text{B}(2)\}$ и 2,83 Å $\text{H}(2\text{W}) \cdots \pi\{11, \text{B}(2)\}$; углы на атомах H(1W) и H(2W) — 177 и 153°.

Третий тип связывания — $\text{N}-\text{H} \cdots \pi \cdots \text{H}-\text{C}$. В нем принимает участие только один атом азота N(6) катиона 2 и один из атомов углерода третьего Ph-кольца катиона 1. Оба они взаимодействуют с одной и той же π -системой Ph-кольца первого аниона: $\text{N}(6)-\text{H}(6\text{N}) \cdots \pi\{9, \text{B}(1)\} \cdots \text{H}(16)-\text{C}(16)$. Расстояния $\text{H}(6\text{N}) \cdots \pi$ и $\pi \cdots \text{H}(\text{C})$ равны 2,77 и 2,76 Å, углы на атомах H(6N) и H(C) — 138 и 137°.

В итоге, первый катион непосредственно связан водородными связями с двумя анионами $\text{B}(1)\text{Ph}_4^-$ и второй молекулой EtOH. Со вторым анионом $\text{B}(2)\text{Ph}_4^-$ он связан опосредованно, благодаря мостиковой функции молекулы EtOH(2). Второй катион непосредственно связан с анионом $\text{B}(1)\text{Ph}_4^-$ и первой молекулой EtOH. С анионом $\text{B}(2)\text{Ph}_4^-$ он связан опосредованно, также за счет мостиковой функции молекулы EtOH(1). Третий тип взаимодействия обеспечивает взаимосвязь обоих катионов. Анион $\text{B}(1)\text{Ph}_4^-$ непосредственно связан с двумя катионами 1-го типа и одним катионом 2-го типа, а $\text{B}(2)\text{Ph}_4^-$ — только с обеими молекулами EtOH.

ИК спектр соединения 1 приведен в сопоставлении со спектрами соединений 2, 3 и 4 (рис. 3). Основная особенность спектров соединений 2 и 4 — это интенсивные широкие полосы с максимумами при ~ 2770 и 2950 см^{-1} соответственно. Их появление обусловлено сильными водородными взаимодействиями типа $\text{N}-\text{H} \cdots \text{Cl}$ в соединении 4; $\text{N}-\text{H} \cdots \text{Cl}$ и $\text{O}-\text{H} \cdots \text{Cl}$ в 2. Участие в формировании водородных связей группы N—H должно влиять на полосу валентных колебаний $\nu(\text{NH})$. В спектре соединения 4 к этим колебаниям отнесена слабая полоса при 3320 см^{-1} с шириной на половине высоты в максимуме $\sim 70 \text{ см}^{-1}$. Для сравнения, в соединении Ph_3G этим колебаниям соответствует узкая полоса средней силы при 3387 см^{-1} [13]. В соединении 2 полоса $\nu(\text{NH})$ замаскирована либо широкой полосой водородных связей с максимумом

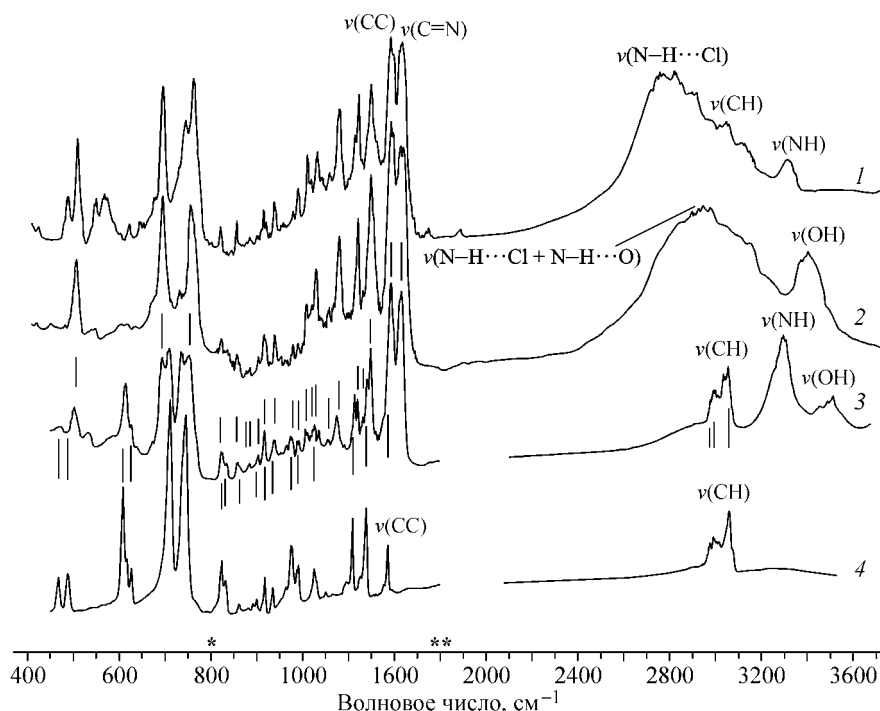


Рис. 3. ИК спектры соединений: $[Ph_3GH]Cl$ **4** — кривая 1, $[Ph_3GH]Cl \cdot H_2O$ **2** — 2, $[Ph_3GH]BPh_4 \cdot EtOH$ **1** — 3 и $NaBPh_4$ **3** — 4. Символы * и ** на шкале волновых чисел соответствуют значениям, при которых проводилась смена призм $KBr \rightarrow NaCl$ и $NaCl \rightarrow LiF$ соответственно

при 2950 см^{-1} , либо полосой $\nu(OH)$ при 3400 см^{-1} . В соединении **1** максимум полосы $\nu(NH)$ при 3288 см^{-1} (ширина $\sim 90\text{ см}^{-1}$) расположен заметно ниже, чем в **4** — 3320 см^{-1} . Это позволяет предположить, что водородные связи с участием атома $H(N)$ в соединении **1** являются более прочными, чем в **4** и Ph_3G .

Водородные связи с участием H_2O в соединении **2** относятся к сильным, так как максимум полосы $\nu(OH)$ при 3400 см^{-1} находится существенно ниже, чем в парах воды — $\nu_1\ 3756$ и $\nu_3\ 3657\text{ см}^{-1}$, где межмолекулярные связи отсутствуют [14].

Это справедливо и для молекулы $EtOH$. Максимум полосы $\nu(OH)$ в соединении **1** находится при 3510 см^{-1} , тогда как для $EtOH$ в растворителе CCl_4 , аргонной матрице или в парообразном состоянии при 3635 , 3660 и 3676 см^{-1} соответственно [15].

Для колебаний связи $C=N$ характерна область поглощения $1670\text{—}1650\text{ см}^{-1}$. В соединении Ph_3G полоса $\nu(C=N)$ средней интенсивности находится заметно ниже, при 1629 см^{-1} , что обусловлено сопряжением двойной связи $C=N$ с Ph -кольцом [13]. В соединении **1** к моде $\nu(C=N)$ можно отнести интенсивную полосу при 1630 , в **4** — при 1633 см^{-1} . В соединении **2** эта полоса имеет двойной максимум — 1630 и 1642 см^{-1} . Появление второго компонента при 1642 см^{-1} может быть вызвано структурными искажениями катиона. В соединении **1** связи атомов N с центральным атомом C имеют частично двойной характер, но, как отмечалось выше, длины связей $N-C(Ph)$ близки к сумме ковалентных радиусов атомов N и C , а значит, резонанс частично двойных связей $C=N$ с Ph -кольцами в соединении **1**, в отличие от Ph_3G , маловероятен. Поэтому можно предположить, что положение полосы $\nu(C=N)$ при 1630 см^{-1} в соединении **1** определяется, в основном, длиной связей $C=N$.

Для валентных колебаний $\nu(CH)$ в монозамещенных бензолах характерна триплетная полоса, например, в соединении Ph_3G : 3062 , 3045 и 3027 см^{-1} [13]. В соединении **3** выделяются сигналы при 3058 , 2988 и 2970 см^{-1} . Появление плеч при 3073 и 3045 , а также слабых пиков при 3003 и 3012 см^{-1} может быть вызвано расщеплением колебательных состояний в кристаллическом поле.

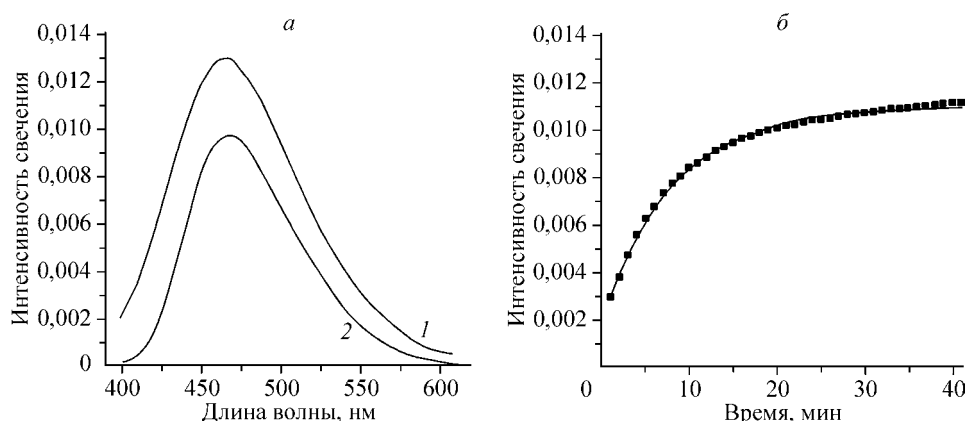


Рис. 4. Люминесценция соединений: *a* — $[\text{Ph}_3\text{GH}]\text{BPh}_4 \cdot \text{EtOH}$ **1**, кривая 1 и $[\text{Ph}_3\text{GH}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ **2**, кривая 2; *б* — зависимость интенсивности свечения соединения **1** от времени (при $\lambda = 470$ нм). Затемненные квадраты соответствуют экспериментальным данным, сплошная линия — кривой экспоненциального распада (см. текст)

Полоса $\nu(\text{CH})$ в соединении **1** имеет сложную структуру, обусловленную суперпозицией колебаний трех Ph-колец катиона и четырех колец аниона, а также присутствием в элементарной ячейке двух типов каждого из ионов. Положение основного максимума при 3055 и двух низкочастотных при 2989 и 2970 cm^{-1} фактически совпадают с вышеприведенным триплетным набором для соединения **3**. Это соответствует общей стехиометрии соединения: четыре Ph-кольца аниона, имеющие более высокую электронную плотность, должны давать больший вклад в полосу $\nu(\text{CH})$, чем три кольца катиона, в которых электронная плотность ниже. В соединении **2** полоса $\nu(\text{CH})$ замаскирована интенсивной полосой колебаний водородных связей, в **4** — к этой полосе можно отнести слабые пики при 3050, 3065 и 3020 cm^{-1} .

Люминесценция солей аниона BPh_4^- в твердой фазе изучена мало. Известно, что в ряду тетрафенильных соединений XPh_4 ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$), BPh_4^- и $\text{X}'\text{Ph}_4^+$ ($\text{X}' = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) при переходе от твердых растворов к кристаллическому состоянию спектр фотоэмиссии значительно смещается в красную область (на ~ 5900 и ~ 6600 cm^{-1} для флуоресценции и фосфоресценции соответственно) [16, 17]. Наблюдаемая фотоэмиссия (флуоресценция — 310—360 нм, фосфоресценция — 425—510 нм) попадает в область, характерную для эксимерной люминесценции бензола. Авторы работ предположили, что люминесценция рассмотренных тетрафенильных соединений обусловлена σ -связанными эксимерами [16, 17].

Спектры люминесценции соединений **1** и **2** представлены на рис. 4, *a*. По положению ($\lambda_{\text{max}} = 467$ нм) и форме (отсутствие тонкой структуры) фотоэмиссионные полосы этих соединений можно отнести к эмиссии бензольного типа [16, 17].

В отличие от соединения **2** при комнатной температуре интенсивность свечения **1** возрастает с течением времени (затемненные квадратики на рис. 4, *б*). В указанном временном интервале рост интенсивности аппроксимируется кривой экспоненциального распада (сплошная кривая на рис. 4, *б*):

$$I = 0,011 - 0,009 \exp(-t/8,37).$$

Вид кривой соответствует условиям, при которых скорость роста интенсивности $\partial N(t)/\partial t$ ($N(t)$ — число активных центров на момент времени t) определяется числом центров, доступных для активации, т.е. величиной $N_{\text{max}} - N(t)$, N_{max} — максимально возможное число активных центров: $\partial N(t)/\partial t = k[N_{\text{max}} - N(t)]$, k — постоянная. Отсюда можно предположить, что рост интенсивности люминесценции соединения **1** обусловлен формированием под действием УФ излучения долгоживущих возбужденных состояний — эксимеров или эксиплексов.

Кривая 1 на рис. 4, *a* записана через ~ 60 мин после начала УФ облучения образца. Ее интенсивность в максимуме 0,013 превышает уровень кривой аппроксимации 0,011. В действи-

тельности рост интенсивности продолжается, хотя и сильно замедляется, и после двухчасового облучения УФ. Это свидетельствует о сложном характере люминесценции соединения **1**. Детальное обсуждение полученных результатов выходит за рамки настоящей работы и будет предметом отдельной публикации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получено солеобразное комплексное соединение **1**. Методом РСА определена его кристаллическая структура. Геометрия центральных фрагментов катионов отражает существование нескольких резонансных структур, приводящих к отсутствию дифференциации между одинарными и двойной связями. Характерная особенность структуры — наличие межкатионных взаимодействий с участием атомов Н(N) гуанидиния с делокализованными π-системами Ph-колец анионов и группами НС кольца Ph катиона: N—H(N)···π и N—H···π···H—C и взаимодействия молекул этанола с ионами: N—H···O—H(O)···π. ИК спектры также свидетельствуют о наличии таких взаимодействий в кристаллической фазе. Интенсивность люминесценции соединения **1** (λ_{max} = 467 нм) зависит от времени экспозиции под УФ излучением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polyanskaya T.M., Volkov V.V., Price C. et al. // Chemistry for Sustainable Development. – 2000. – **8**, N 1-2. – P. 275 – 281.
2. Polyanskaya T.M., Volkov V.V., Price C. et al. // Ibid. – P. 283 – 289.
3. Полянская Т.М., Волков В.В., Ильинчик Е.А., Юрьева О.П. // Тез. докл. 13 конф. им. акад. А.В. Николаева. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2002. – С. 139 – 140.
4. Silva P.S.P., Paixao J.A., Silva M.R., Beja A.M. // Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. online. – 2006. – **62**. – P. о 3073.
5. Klement U., Range K.-J., Hayessen R. et al. // Z. Kristallogr. – 1995. – **210**, Bd 8. – S. 611.
6. Hunter Ch.A. // Chem. Soc. Rev. – 1994. – **23**, Iss. 2. – P. 101 – 108.
7. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. – Новосибирск: Наука, Сиб. предпр. РАН, 1998.
8. Desiraju G.R., Steiner T. The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology. – Oxford: Oxford University Press, 1999.
9. Altomare A., Burla M.C., Camalli M. et al. // J. Appl. Crystallogr. – 1999. – **32**, N 1. – P. 115 – 119.
10. Sheldrick G.M. SHELXL-97, release 97-2. University of Gottingen, Germany. 1998.
11. Волков В.В., Ильинчик Е.А., Юрьева О.П., Волков О.В. // Журн. прикл. спектроскоп. – 2000. – **67**, № 5. – С. 627 – 630.
12. Bakshi P.K., Linden A., Vincent B.R. et al. // Canad. J. Chem. – 1994. – **72**, N 6. – P. 1273 – 1293.
13. Georgieva I., Mintcheva N., Trendafilova N., Mitewa M. // Vibr. Spectroscop. – 2001. – **27**, N 1. – P. 153 – 164.
14. Юхневич Г.И. Инфракрасная спектроскопия воды. – М.: Наука, 1973.
15. Barnes A.J., Hallam H.E. // Trans. Farad. Soc. – 1970. – **66**, N 572. Part. 8. – P. 1932 – 1940.
16. Gouterman M., Sayer P. // Chem. Phys. Let. – 1971. – **8**, N 1. – P. 126 – 128.
17. Gouterman M., Sayer P. // J. Mol. Spectroscop. – 1974. – **53**, N 3. – P. 319 – 335.