
**КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ**

УДК 541.49:546.284'161-32:547-3

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КРЕМНЕФТОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ: О ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАФТОРИДА КРЕМНИЯ С БИДЕНТАТНЫМИ N-ДОНОРАМИ

© 2016 г. В. О. Гельмбольдт*, В. Ю. Анисимов*, М. С. Фонарь**

*Одесский национальный медицинский университет, Украина

**Институт прикладной физики АН Республики Молдова, Кишинев

E-mail: vgelmboldt@te.net.ua

Поступила в редакцию 08.10.2015 г.

Продуктами взаимодействия кремнефтороводородной кислоты с 1,10-фенантролином (L) являются гексафторосиликат $(\text{LH}_2)\text{SiF}_6$ и хелатный комплекс *цис*- $[\text{SiF}_4(\text{L})]$, охарактеризованные методом ЯМР ^{19}F . По данным РСА, структура $(\text{LH}_2)\text{SiF}_6$ стабилизирована Н-связями $\text{NH}\cdots\text{F}$ ($\text{N}\cdots\text{F}$ 2.618(4), 2.676(4) Å) и контактами $\text{CH}\cdots\text{F}$. Относительная устойчивость комплекса *цис*- $[\text{SiF}_4(\text{L})]$ к гидролизу связана с реализацией хелатного эффекта.

DOI: 10.7868/S0044457X16070059

Известно, что взаимодействие кремнефтороводородной кислоты (КФК) с органическими основаниями приводит, как правило, к “ониевым”

солям аниона SiF_6^{2-} [1, 2]. “Ониевые” гексафторосиликаты имеют разнообразные области практического применения [2]. В последние годы они интенсивно изучаются в качестве перспективных кариепротекторных и гипосенситивных агентов [3–9]. Ранее [8] мы обнаружили, что взаимодействие КФК с 2,2'-бипиридином приводит к образованию гексафторосиликата $(2,2'\text{-ВірүН}_2)\text{SiF}_6$ в качестве основного продукта с примесью комплекса *цис*- $[\text{SiF}_4(2,2'\text{-Вірү})]$, идентифицированных методом РСА. Образование комплекса SiF_4 в системе КФК–2,2'-Вірү–MeOH–H₂O достаточно неожиданно: молекулярные комплексы тетрафторида кремния с N-донорами отличаются крайне низкой гидролитической устойчивостью, и их синтез обычно осуществляется путем взаимодействия компонентов в газовой фазе или среде безводных растворителей [10, 11]. В [8] факт получения комплекса *цис*- $[\text{SiF}_4(2,2'\text{-Вірү})]$ в “водных” условиях синтеза связали с хелатным эффектом бидентатного лиганда, стабилизирующим структуру *цис*-комплекса [12]. Представляло интерес выяснить, насколько общей является обнаруженная в [8] тенденция к увеличению гидролитической устойчивости комплексов тетрафторида кремния с хелатообразующими N-донорными лигандами. В настоящем сообщении представлены результаты изучения продуктов взаимодействия КФК с 1,10-фенантро-

лином (L) — хелатообразующим лигандом, структурно близким к 2,2'-Вірү.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. 1,10-Фенантролин (1.982 г, 0.01 моль) растворяли в кипящем метаноле (25 мл) и к полученному раствору добавляли раствор 45%-ной КФК (15 мл, мольное соотношение Phen : КФК = 1 : 3). Реакционную смесь подвергали самопроизвольному испарению при комнатной температуре до полного удаления растворителей. Из неоднородной кристаллической массы извлекали доминирующий продукт в виде бесцветных прозрачных кристаллов хорошего качества, состав которых установлен по данным элементного анализа.

	Si	N	F
Найдено, %:	8.79;	8.61;	35.52.
Для $(\text{PhenH}_2)\text{SiF}_6$ (I)			
вычислено, %:	8.66;	8.64;	35.15.

Масс-спектр EI регистрировали на спектрометре MX-1321 (прямой ввод образца в источник, энергия ионизирующих электронов 70 эВ).

Масс-спектр I: $[\text{ML}]^+$ ($m/z = 180$, $I = 100\%$), $[\text{ML-CN}]^+$ ($m/z = 154$, $I = 20\%$), $[\text{SiF}_3]^+$ ($m/z = 85$, $I = 40\%$).

Спектры ЯМР ^{19}F регистрировали на спектрометре Varian Gemini-200 (188.14 МГц, эталон CFCl_3).

Таблица 1. Длины связей (d) и валентные углы (ω) для I

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Si(1)–F(1)	1.651(3)	Si(1)–F(4)	1.717(3)
Si(1)–F(3)	1.663(3)	Si(1)–F(5)	1.6908(17)
Si(1)–F(6)	1.6709(18)	Si(1)–F(2)	1.701(3)
N(1)–C(1)	1.325(4)	N(2)–C(12)	1.324(4)
N(1)–C(5)	1.370(4)	N(2)–C(6)	1.359(4)
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
F(1)Si(1)F(3)	91.86(16)	F(5)Si(1)F(2)	86.79(11)
F(1)Si(1)F(6)	91.55(11)	F(1)Si(1)F(4)	179.47(13)
F(3)Si(1)F(6)	91.25(11)	F(3)Si(1)F(4)	88.22(16)
F(1)Si(1)F(5)	91.64(11)	F(6)Si(1)F(4)	88.97(12)
F(3)Si(1)F(5)	92.33(11)	F(5)Si(1)F(4)	87.83(11)
F(6)Si(1)F(5)	175.12(10)	F(2)Si(1)F(4)	88.51(19)
F(1)Si(1)F(2)	91.41(18)	F(6)Si(1)F(2)	89.44(11)
F(3)Si(1)F(2)	176.64(18)	C(12)N(2)C(6)	123.6(3)
C(1)N(1)C(5)	122.9(3)		

РСА комплекса I выполнен на дифрактометре Xcalibur E (комнатная температура, двухкоординатный CCD-детектор, графитовый монохроматор, MoK_α -излучение).

Кристаллы I ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{N}_2\text{Si}$, $M = 324.31$) триклинные: $a = 6.8358(6)$, $b = 9.7764(9)$, $c = 10.1932(9)$ Å, $\alpha = 73.739(8)^\circ$, $\beta = 75.165(8)^\circ$, $\gamma = 69.899(8)^\circ$, $V = 604.40(9)$ Å³, пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 1.782$ мг/м³, $\mu = 0.266$ мм⁻¹, $F(000) = 328$. Всего зарегистрировано 3567 отражений, из них 2355 независимых. Окончательные результаты уточнения: $R_1 = 0.0530$, $wR_2 = 0.1275$ по 1720 отражениям с $I > 2\sigma(I)$; $R_1 = 0.0718$, $wR_2 = 0.1529$ по всем отражениям.

Расшифровка и уточнение структуры проведены с использованием комплекса программ SHELX97 [13]. Четыре экваториальных атома фтора аниона

SiF_6^{2-} разупорядочены по двум позициям с заселенностями 0.889(6) и 0.111(6). Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Длины некоторых связей и валентные углы для I приведены в табл. 1, геометрические параметры Н-связей – в табл. 2. Кристаллографические данные для I депонированы в Кембриджской базе структурных данных (CCDC № 1053167).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а показаны формульные единицы I – дипротонированный катион 1,10-фенантролиния и анион SiF_6^{2-} . Позиции связанных с атомом азота атомов водорода найдены из разностных синтезов Фурье. Факт протонирования атомов азота четко проявляется в увеличении углов CNC в ароматических циклах до $122.9(3)^\circ$ – $123.6(3)^\circ$. Анион SiF_6^{2-} в структуре I имеет геометрию искаженного октаэдра (Si–F в пределах 1.651(3)–1.717(3) Å). Катион и анион в I объединены двумя Н-связями $\text{NH}\cdots\text{F}$, ориентированными по хелатному типу (рис. 1а). Дополнительный вклад в стабилизацию структуры I вносят также слабые взаимодействия $\text{CH}\cdots\text{F}$ (рис. 1б).

В отличие от системы КФК–2,2'-Вipy–MeOH–H₂O [8], нам не удалось выделить из реакционного раствора КФК–Phen–MeOH–H₂O кристаллы второго вероятного продукта реакции – комплекса *cis*-[$\text{SiF}_4(\text{Phen})$] (II), пригодные для изучения методом РСА. Для выяснения возможности образования хелатного комплекса II в качестве одного из продуктов взаимодействия в системе КФК–Phen–MeOH–H₂O использовали метод спектроскопии ЯМР ¹⁹F. В спектре ЯМР ¹⁹F продуктов реакции КФК с Phen в растворе хлороформа (рис. 2) наряду с сигналом аниона SiF_6^{2-} ($\delta_{\text{F}} = -127.89$ м.д.) регистрируются два триплетных сигнала равной интенсивности (спиновая система A_2B_2 , $\delta(\text{F}_A) = -$

Таблица 2. Параметры Н-связей в I

D–H \cdots A	H \cdots A, Å	D \cdots A, Å	Угол DNA, град	Операции симметрии для атома A
N(1)–H(1N) \cdots F(2)	1.72(4)	2.618(4)	153(3)	x, y, z
N(2)–H(2N) \cdots F(4)	1.91(5)	2.676(4)	147(4)	x, y, z
C(3)–H(3) \cdots F(1)	2.34	3.248(4)	165	$2 - x, 1 - y, 1 - z$
C(1)–H(1) \cdots F(3)	2.25	3.143(4)	162	$x + 1, y, z$
C(8)–H(8) \cdots F(3)	2.57	3.156(4)	121	$x + 1, y, z - 1$
C(12)–H(12) \cdots F(3)	2.49	3.192(5)	133	$-x, 2 - y, 1 - z$
C(2)–H(2) \cdots F(5)	2.43	3.104(4)	129	$x + 1, y, z$
C(10)–H(10) \cdots F(6)	2.34	3.117(3)	141	$x, y, z - 1$
C(11)–H(11) \cdots F(6)	2.44	3.138(4)	132	$-x, 2 - y, 1 - z$

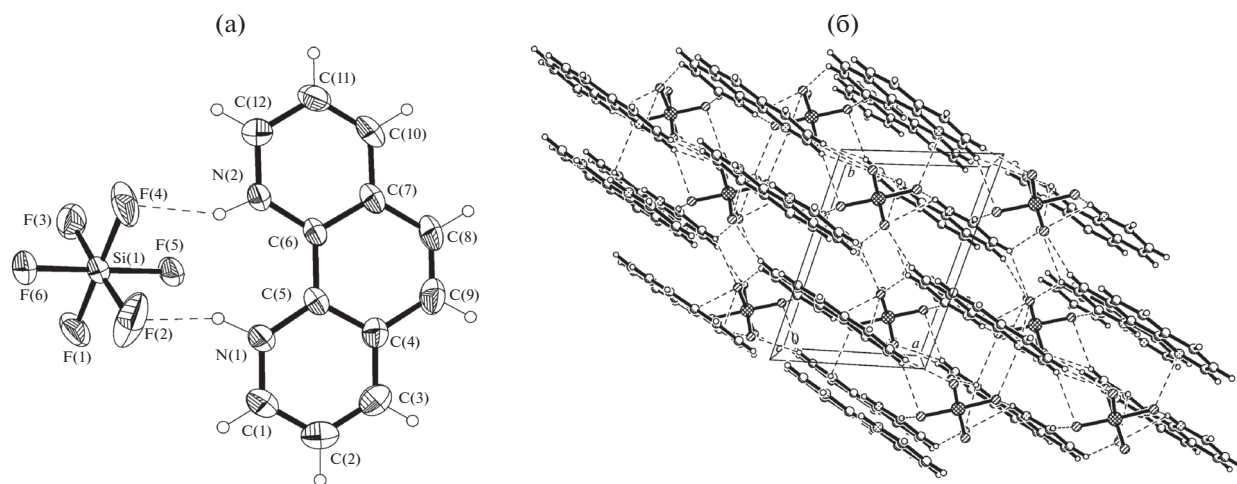


Рис. 1. а – Структурные единицы кристалла I – анион SiF_6^{2-} и катион PhenH_2^{2+} ; б – упаковка структурных единиц в кристалле I (проекция вдоль оси c).

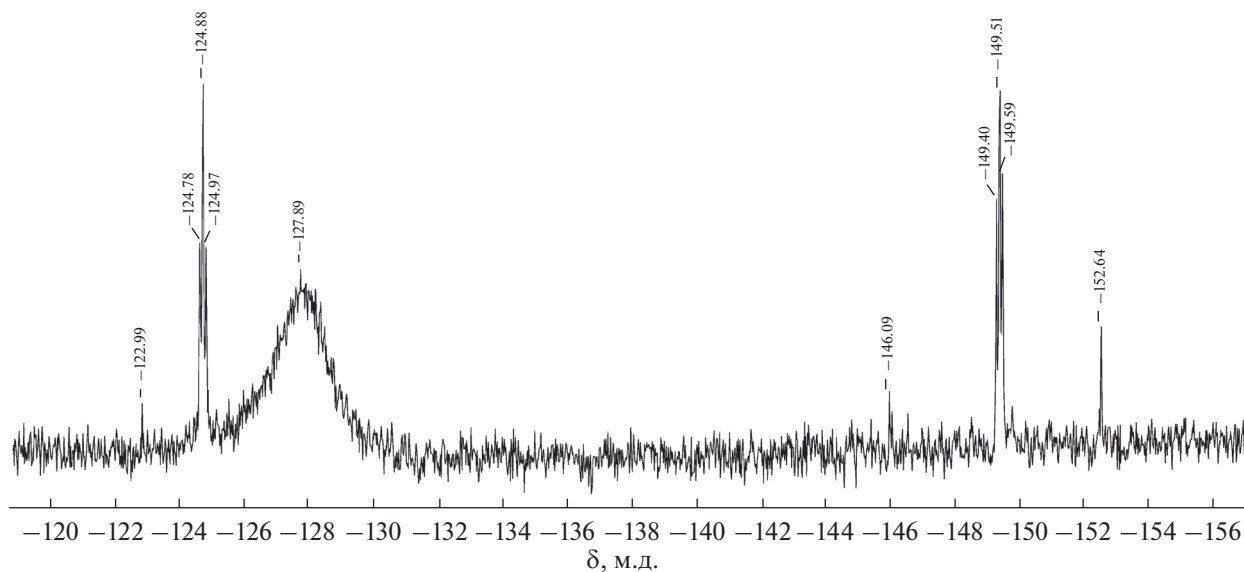
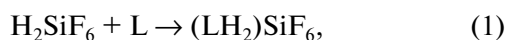


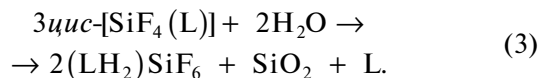
Рис. 2. Спектр ЯМР ^{19}F продуктов реакции КФК с Phen в растворе хлороформа.

124.88 м.д., $\delta(\text{F}_\text{B}) = -149.51$ м.д., $J(\text{F}_\text{A}\text{F}_\text{B}) = 17.8$ Гц), относящихся, согласно данным [14], к хелатному комплексу II (молярное соотношение I : II $\sim 3 : 1$). Примечательно, что качественно подобный вид имеет и спектр ЯМР ^{19}F указанных продуктов в водном растворе, т.е. хелатная структура II относительно устойчива и в чисто водной среде.

Полученные данные подтверждают впервые продемонстрированную в [8] схему взаимодействия КФК с хелатообразующим N-донорным лигандом L в водно-органической среде, включающую как образование ожидаемого продукта кислотно-основного взаимодействия (1), так и хелатного комплекса (2):



Последний проявляет определенную устойчивость к гидролизу в водно-органических и водных средах, т.е. не наблюдается ожидаемая легкая трансформация II в I по схеме (3):



В частности, согласно [8], комплекс *цис*- $[\text{SiF}_4(2,2'\text{-Viру})]$ обнаруживается в смеси кристаллов и после процедуры перекристаллизации продуктов реакции КФК с 2,2'-Виру из водного раствора. Под-

черкнем, что ранее при изучении взаимодействия КФК с различными потенциально хелатирующими лигандами – пиперазином [15], 1,2-фенилендиамином [16], тетраметилэтилендиамином [17], 2-аминопиридином [18], 3,5-диамино-1,2,4-триазолом [19] – образование хелатных комплексов *цис*-[SiF₄(L)] зафиксировано не было. Это связано, по-видимому, с тем обстоятельством, что во всех случаях препаративно выделяли и исследовали доминирующие среди продуктов реакции и более склонные к образованию качественных кристаллов ионные гексафторосиликаты.

Таким образом, результаты настоящей работы подтверждают факт относительной устойчивости к гидролизу хелатных комплексов *цис*-[SiF₄(L)] и возможность их образования в качестве побочных продуктов при осуществлении синтеза гексафторосиликатов путем взаимодействия КФК с бидентатными N-донорами, что необходимо учитывать при планировании соответствующих экспериментов. В заключение отметим, что продемонстрированные выше экспериментальные свидетельства устойчивости к гидролизу комплекса *цис*-[SiF₄(Phen)] подтверждаются результатами квантово-химических расчетов [20], указывающими на стабилизацию *цис*-структуры фенантролинового комплекса с бидентатной координацией молекулярного лиганда вследствие реализации хелатного эффекта.

М.С. Фонарь благодарит проект CSSDT 15.817.02.06F за поддержку работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gelmboldt V.O., Ganin Ed.V., Fonari M.S.* // J. Fluor. Chem. 2012. V. 135. P. 15.
2. *Гельмбольдт В.О.* “Ониевые” фторосиликаты: структуры, свойства, применения. Одесса: Астропринт, 2012. 160 с.
3. *Suge T., Kawasaki A., Ishikawa K. et al.* // Dent. Mater. 2008. V. 24. P. 192.
4. *Suge T., Kawasaki A., Ishikawa K. et al.* // Dent. Mater. 2010. V. 26. P. 29.
5. *Shibata S., Suge T., Kimura T. et al.* // Am. J. Dent. 2012. V. 25. P. 31.
6. *Hosoya Yu., Watanabe E., Tadokoro K. et al.* // J. Oral. Sci. 2012. V. 54. P. 267.
7. *Brsikyan N.A., Andriasyan L.H., Badalyan G.R. et al.* // The New Armenian Med. J. 2012. V. 6. P. 52.
8. *Gelmboldt V.O., Ganin Ed.V., Botoshansky M.M. et al.* // J. Fluor. Chem. 2014. V. 160. P. 57.
9. *Ленский В.В., Анисимов В.Ю., Продан О.В., Гельмбольдт В.О.* // Вісник стоматології. 2015. № 2. С. 10.
10. *Voronkov M.G., Gubanova L.I.* // Main Group Metal Chem. 1987. V. 10. P. 209.
11. *Gelmboldt V.O., Koroeva L.V., Ennan A.A.* // Russ. J. Coord. Chem. 2007. V. 33. P. 160.
12. *Hancock R.D., Martell A.E.* // Comments Inorg. Chem. 1988. V. 6. P. 237.
13. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. 2008. V. 64A. P. 112.
14. *Nguyen T.Q., Qu F., Huang X., Janzen A.F.* // Can. J. Chem. 1992. V. 70. P. 2089.
15. *Conley B.D., Yearwood B.C., Parkin S., Atwood D.A.* // J. Fluor. Chem. 2002. V. 115. P. 155.
16. *Гельмбольдт В.О., Короева Л.В., Домасевич К.В.* // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. С. 1757 [*Gelmboldt V.O., Koroeva L.V., Domasevich K.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. P. 1653].
17. *Pevec A., Demšar A.* // J. Fluor. Chem. 2008. V. 129. № 8. P. 707.
18. *Gelmboldt V.O., Ganin Ed.V., Fonari M.S. et al.* // J. Fluor. Chem. 2009. V. 130. P. 428.
19. *Goreshnik E.A., Gelmboldt V.O., Koroeva L.V., Ganin Ed.V.* // J. Fluor. Chem. 2011. V. 132. P. 138.
20. *Davydova E.I., Timoshkin A.Yu., Sevast'yanova T.N. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2003. V. 73. P. 1742.