

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 541.49:546.284'161-32:547-3

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ НА СВОЙСТВА  
ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТОВ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КАТИОНАМИ

© 2014 г. В. О. Гельмбольдт

Одесский национальный медицинский университет, Украина

E-mail: vgelmboldt@te.net.ua

Поступила в редакцию 20.09.2012 г.

Представлены в обобщенном виде известные данные, относящиеся к проявлениям влияния эффектов межмолекулярных водородных связей на свойства “ониевых” гексафторосиликатов с гетероциклическими катионами. Показано, что для солей указанного типа характеристики термической устойчивости и растворимости в воде коррелируют с числом сильных и средних Н-связей или числом Н-доноров в их структурах.

DOI: 10.7868/S0044457X1402007X

В последние десятилетия в фокусе интересов исследователей находятся различные аспекты координационной и супрамолекулярной химии анионов [1–3], что не в последнюю очередь обусловлено важной ролью анионов в биологических системах и технологических процессах. Специфика координационной химии анионов заключается в том, что, несмотря на потенциальную возможность реализации различных типов взаимодействий в системе катион–анион [4], структуры солей анионов с синтетическими рецепторами типа протонированных форм аминов формируются главным образом на основе межмолекулярных Н-связей, а также электростатических кулоновских и ван-дер-ваальсовых взаимодействий [3]. Электростатические взаимодействия не отличаются направленностью, и поэтому основная структуроорганизующая роль в комплексах анионов принадлежит системам Н-связей [3, 5]. Среди анионов наиболее сильным Н-акцептором является фторид-ион, а в ряду комплексных фтороанионов *p*-элементов  $\text{VF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  и  $\text{SiF}_6^{2-}$  – гексафторосиликат-анион [6], что позволяет рассматривать “ониевые” гексафторосиликаты в качестве удобных моделей для выявления влияния эффектов межмолекулярных Н-связей на структурные характеристики и свойства указанных солей [7, 8]. Последнее тем более актуально в связи с разнообразным прикладным использованием “ониевых” гексафторосиликатов и материалов на их основе [8]. Цель настоящего сообщения – обобщение известных данных, иллюстрирующих влияние межмолекулярных Н-связей на свойства гексафторосиликатов с гетероциклическими катионами.

**Термическая устойчивость.** Представления о стабилизирующем вкладе эффектов Н-связей не-

однократно использовались в литературе при обсуждении термических свойств “ониевых” гексафторосиликатов [8–12]. В частности, понижение термической устойчивости гексафторосиликатов в ряду соединений  $(\text{RNH}_3)_2\text{SiF}_6 > (\text{R}_2\text{NH}_2)_2\text{SiF}_6 > (\text{R}_3\text{NH})_2\text{SiF}_6$  было связано с уменьшением стабилизирующего эффекта межмолекулярных Н-связей типа  $\text{NH}\cdots\text{F}$  вследствие уменьшения числа Н-донорных центров в составе соответствующих алкил-аммонийных катионов [9]. В свою очередь, неудача предпринятого авторами [11, 12] поиска кандидатов в ионные жидкости среди гексафторосиликатов 1-метил-3-пропилимидазолия, метиламмония, пиперидиния, 2,2,6,6-тетраметилпиперидиния, хинолиния (все указанные соли имеют высокие температуры плавления) получила свое объяснение в свете данных РСА, указывающих на стабилизацию структур комплексов контактами  $\text{CH}\cdots\text{F}$  и Н-связями  $\text{NH}\cdots\text{F}$ .

Как отмечено в [12], термическая устойчивость гексафторосиликатов карбоксипиридиния  $[n\text{-HO(O)CC}_5\text{H}_4\text{NH}]_2\text{SiF}_6$  ( $n = 2, 3, 4$ ) несколько выше, чем солей  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{SiF}_6$  и  $(n\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{NH})_2\text{SiF}_6$  ( $n = 2, 3, 4$ ) [13], несмотря на более высокие значения показателя основности  $pK_a$  пиридина и изомерных пиколинов. Высказано предположение [12], что относительная стабилизация солей карбоксипиридиния по сравнению с соединениями  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{SiF}_6$  и  $(n\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{NH})_2\text{SiF}_6$  обеспечивается реализацией дополнительных межмолекулярных Н-связей  $\text{OH}\cdots\text{F}$  [12, 14, 15], отсутствующих в структурах солей пиридиния и пиколиния.

Очевидно, что в первом приближении термическая устойчивость комплекса, в качестве меры которой обычно используется температура начала термолитизации ( $t_0$ ), может быть связана с числом Н-

**Таблица 1.** Температуры начала термолитза гексафторосиликатов пиридиния, значения параметра  $h$  и показатели основности соответствующих пиридинов

Соединение	$t_0$ , °C*	$h$ , Å <sup>-1</sup>	$pK_aL$ [18, 19]	Литература
[2-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> NH] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	140	0.71	5.96	[20]
[2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> NH] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	130	0.72	6.47	[20]
[2-HO(O)CC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> NH] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	145	0.76	1.04	[14]
[3-HO(O)CC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> NH] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	175	1.09	2.05	[15]
[4-HO(O)CC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> NH] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	185	1.08	1.75	[12]
[4-H <sub>3</sub> NHN(O)CC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> NH] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	185	1.80	1.82	[21]
[2-H <sub>2</sub> NC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> NH] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	170	1.38	6.86	[17]
[2,6-(H <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> NH] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	230	2.35	6.48	[17]

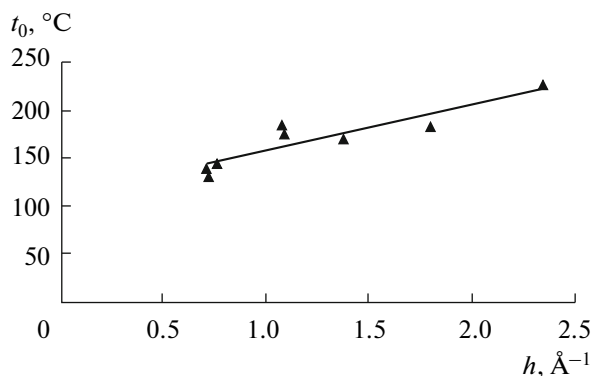
\* Данные [12, 13, 22].

связей в его структуре. Однако Н-связи в кристаллических структурах комплексов могут существенно различаться по своим энергетическим характеристикам [6, 16] и включать так называемые “слабые” Н-связи (расстояние донор–акцептор >3.2 Å), вкладом которых можно пренебречь. Поэтому более подходящим для целей сравнительной оценки влияния эффектов Н-связей на физико-химические характеристики “ониевых” гексафторосиликатов представляется предложенный в работе [17] параметр  $h$ , учитывающий прочностные характеристики Н-связей:

$$h = n/d(D\cdots A)_{cp}, \quad (1)$$

где  $n$  – число сильных и средних Н-связей ( $D\cdots A \leq 3.2$  Å, по классификации [16]),  $d(D\cdots A)_{cp}$  – среднее расстояние донор–акцептор в структуре комплекса.

В табл. 1 приведены температуры начала термического разложения гексафторосиликатов пиридиния, значения параметра  $h$  и  $pK_a$  соответствующих пиридинов; взаимосвязь величин  $t_0$  и  $h$  показана на рис. 1 [22]. Отметим, что представленные данные демонстрируют отсутствие ожидаемой

**Рис. 1.** Взаимосвязь температуры начала термолитза  $t_0$  и параметра  $h$ .

из общих соображений симбатной корреляции между величинами  $pK_a$  пиридинов и  $t_0$  соответствующих гексафторосиликатов, обнаруженной, в частности, в ряду гексафторосиликатов *para*-замещенных производных анилина [23]. В то же время данные табл. 1 и рис. 1 демонстрируют отчетливую связь величин  $t_0$  и  $h$ : рост значений  $h$ , отражающий увеличение эффекта межзонных Н-взаимодействий, сопровождается линейным возрастанием температур начала разложения гексафторосиликатов.

При отсутствии структурных данных в качестве варьируемой характеристики, позволяющей оценить взаимосвязь между эффектами Н-связей и свойствами “ониевых” гексафторосиликатов, может быть использовано число потенциальных Н-доноров ( $N_H$ ) в составе катионов. Это вытекает из многочисленных данных РСА ([7, 8] и цитированные в них источники), указывающих на факт участия в Н-связывании, как правило, всех или большинства из возможных Н-доноров катиона. Использование чисел  $N_H$  в качестве меры эффекта Н-связывания – достаточно грубое приближение, так как, в отличие от параметра  $h$ , при этом не учитывается прочность Н-связей. По нашему мнению, такой учет опосредованно может быть осуществлен в форме параметра  $h'$  [24]:

$$h' = N_H/pK_aL, \quad (2)$$

где  $pK_aL$  – константа основности лиганда  $L$  в составе соответствующего “ониевого” катиона. Отметим, что параметр  $h'$  в определенной степени сохраняет смысл  $h$ : значения  $n$  (число Н-связей) и  $N_H$  изменяются симбатно, как и  $d(D\cdots A)_{cp}$  и  $pK_aL$  (рост  $pK_aL$  сопровождается уменьшением Н-донорной способности катионов, и, как следствие, увеличением расстояний  $D\cdots A$ ).

В табл. 2 приведены температуры начала термического разложения гексафторосиликатов пиридиния, значения  $N_H$  и  $h'$ . Как следует из данных табл. 2 и рис. 2, демонстрирующих связь величин

**Таблица 2.** Температуры начала термолитза гексафторосиликатов пиридиния, значения  $N_H$  и  $h'$ 

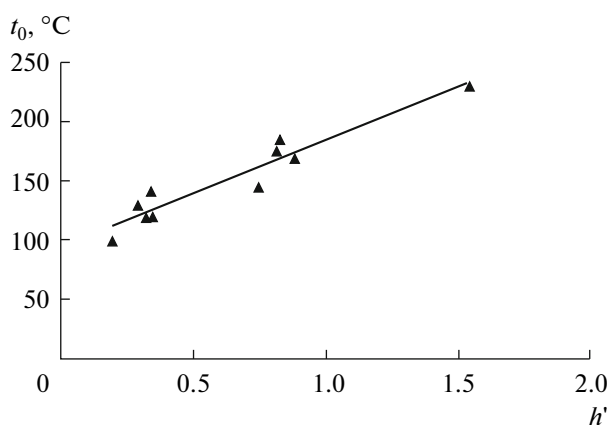
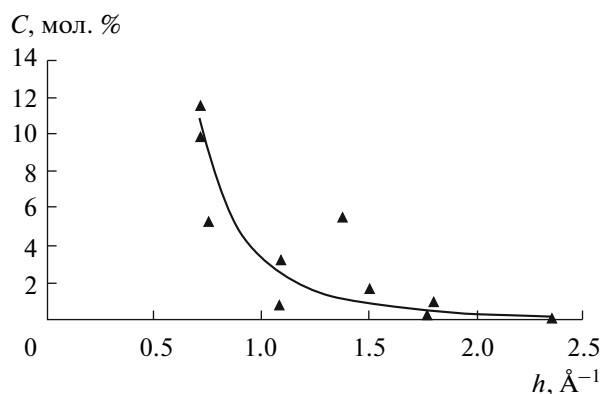
Соединение	$t_0$ , °C	$N_H$	$h'$	Литература
$[C_5H_5NH]_2SiF_6$	130	2	0.38	[13]
$[2-CH_3C_5H_4NH]_2SiF_6$	140	2	0.34	[13]
$[3-CH_3C_5H_4NH]_2SiF_6$	120	2	0.35	[13]
$[4-CH_3C_5H_4NH]_2SiF_6$	120	2	0.33	[13]
$[2,6-(CH_3)_2C_5H_3NH]_2SiF_6$	130	2	0.30	[22]
$[2-BrC_5H_4NH]_2SiF_6$	100	2	0.20	[13]
$[2-HO(O)CC_5H_4NH]_2SiF_6$	145	4	0.75	[12]
$[3-HO(O)CC_5H_4NH]_2SiF_6$	175	4	0.82	[12]
$[4-HO(O)CC_5H_4NH]_2SiF_6$	185	4	0.83	[12]
$[2-H_2NC_5H_4NH]_2SiF_6$	170	6	0.88	[13]
$[2,6-(H_2N)_2C_5H_3NH]_2SiF_6$	230	10	1.54	[17]

$t_0$  и  $h'$ , последняя имеет линейный характер и аналогична рассмотренной выше корреляции между  $t_0$  и  $h$ .

**Растворимость в воде.** Растворимость в воде, как и термическая устойчивость, относится к важнейшим макроскопическим свойствам вещества. Как известно, расчетные методы, например модель QSPR и родственные подходы [25–27], широко используемые для количественной оценки растворимости в воде органических соединений молекулярного строения, не применимы в случае ионных веществ, что делает актуальным поиск эмпирических взаимосвязей между строением и растворимостью “ониевых” гексафторосиликатов. Впервые влияние межкатионных Н-связей на растворимость гексафторосиликатов было продемонстрировано на примере солей с замещенными пиридиниевыми катионами, содержащими Н-донорные группы –COOH, –CONH<sub>2</sub>, –CONH<sub>2</sub>, –CSNH<sub>2</sub> [12]. Участие этих групп, наряду с фраг-

ментом  $\cong N^+H$  катиона, в Н-связывании с фторо-лигандами аниона  $SiF_6^{2-}$  доказано данными РСА [12, 14, 15, 17, 21]. Использование параметра  $h$  для анализа влияния эффектов Н-связей на растворимость солей с гетероциклическими катионами (табл. 3, рис. 3) [17, 29] показало антибатный характер взаимосвязи значений растворимости  $C$  и  $h$ : увеличение величины  $h$  сопровождается экспоненциальным уменьшением растворимости соответствующих солей.

В табл. 4 приведены значения растворимости солей, величины  $N_H$  и  $h'$ ; связь величин  $C$  и  $h'$  иллюстрирует рис. 4 [24]. Как и в случае взаимосвязи величин  $C$  и  $h$  (рис. 3), увеличение  $h'$  приводит к ожидаемому уменьшению значений растворимости солей, причем соответствующие графические зависимости (рис. 3, 4) имеют аналогичный вид. Отметим, что данные по растворимости гексафторосиликатов с гетероциклическими катионами являются, с некоторыми оговорками, иллюстрацией

**Рис. 2.** Взаимосвязь температуры начала термолитза  $t_0$  и параметра  $h'$ .**Рис. 3.** Взаимосвязь значений растворимости  $C$  и параметра  $h$ .

**Таблица 3.** Растворимость гексафторосиликатов гетероциклических катионов в воде и значения параметра  $h$ 

Соединение	$C$ , мол. %, 25°C*	$h$ , Å <sup>-1</sup>	Литература
[2-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> NH] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	11.60	0.71	[20]
[2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> NH] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	9.90	0.72	[20]
[2-HO(O)CC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> NH] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	5.33	0.76	[14]
[3-HO(O)CC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> NH] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	3.33	1.09	[15]
[4-HO(O)CC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> NH] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	0.80	1.08	[12]
[2-H <sub>2</sub> NC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> NH] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	5.60	1.38	[17]
[2,6-(H <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> NH] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	0.06	2.35	[17]
[4-H <sub>3</sub> NHN(O)CC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> NH]SiF <sub>6</sub>	0.87	1.80	[21]
[2-HO(O)CC <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NH] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> · 2H <sub>2</sub> O	1.75	1.50	[14]
[C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	0.28	1.78	[28]

\*Данные [12, 17].

Примечание. [2-HO(O)CC<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NH]<sup>+</sup> – 2-карбоксихинолиний-катион, [C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N<sub>5</sub>]<sup>+</sup> – 3,5-диамино-1,2,4-триазолий-катион.**Таблица 4.** Растворимость гексафторосиликатов гетероциклических катионов в воде и значения  $N_H$  и  $h'$ 

Соединение	$C$ , мол. %, 25°C	$N_H$	$h'$	Литература
[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NH] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	19.60	2	0.38	[12]
[2-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> NH] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	11.60	2	0.34	[12]
[2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> NH] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	9.90	2	0.30	[24]
[2,6-(HOCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> NH] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	2.52	4	0.84	[24]
[2-HO(O)CC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> NH] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	5.33	4	0.75	[12]
[3-HO(O)CC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> NH] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	3.33	4	0.82	[12]
[4-HO(O)CC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> NH] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	0.80	4	0.83	[12]
[БИАН] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	1.53	4	0.74	[24]
[2-H <sub>2</sub> NC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> NH] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	5.60	6	0.88	[17]
[3-H <sub>2</sub> NC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> NH] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	1.86	6	0.99	[17]
[2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -4-H <sub>2</sub> N(S)CC <sub>5</sub> H <sub>3</sub> NH] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	0.10	6	1.34	[12]
[2,5-(HOOC) <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> NH] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	0.07	6	2.82	[17]
[2,6-(HOOC) <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> NH] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	0.02	6	2.41	[17]
[АБИАН] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	0.23	8	1.11	[24]
[АМТДН] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	0.01	8	1.15	[24]
[2,6-(H <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> NH] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	0.06	10	1.54	[17]
[C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	0.28	12	2.71	[28]

Примечание. БИА – бензимидазол, АБИА – 2-аминобензимидазол, АМТД – 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадиазол.

так называемого “правила 5” Липинского [30], которое предсказывает низкую растворимость соединений, в структуре которых число Н-доноров  $N_H > 5$ .

Можно заключить, что представленные результаты подтверждают справедливость высказанного в работе [7] предположения о возможности использования эффектов межionных Н-связей в качестве инструмента для направленного изменения физико-химических характеристик “ониевых” гексафторосиликатов. Выявленные

корреляции между характеристиками термической устойчивости и растворимости в воде “ониевых” солей с гетероциклическими катионами, с одной стороны, и числом сильных и средних Н-связей (или числом Н-доноров) в их структурах, с другой, позволяют осуществлять поиск соединений с определенными свойствами, которые задаются путем функционализации катиона заместителями с различными Н-донорными характеристиками. Объектами проведенного в настоящей работе анализа являются главным образом гек-

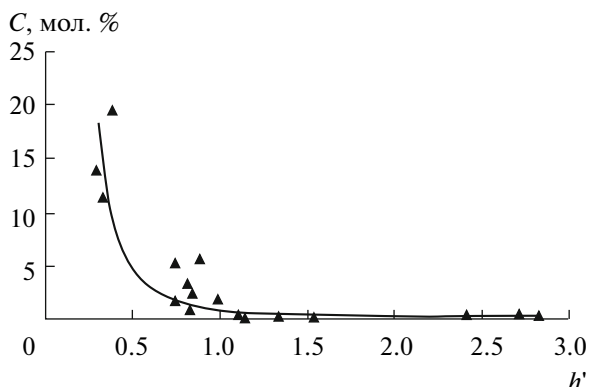


Рис. 4. Взаимосвязь значений растворимости  $C$  и параметра  $h'$ .

сафторосиликаты пиридиния — наиболее изученные в структурном и химическом плане представители гексафторосиликатов с гетероциклическими катионами. Однако вполне вероятно, что аналогичные корреляции структура—свойства будут обнаружены и в случае гексафторосиликатов других гетероциклических катионов, специфика строения которых предполагает доминирующее влияние эффектов Н-связей на свойства солей [29].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lehn J.M.* Supramolecular Chemistry. Weinheim: VCH, 1995.
2. *Bianchi A., Bowman-James K., Garcia-Espana E.* (Eds.). Supramolecular Chemistry of Anions. N.Y.: Wiley-VCH, 1997.
3. *Bowman-James K.* // Acc. Chem. Res. 2005. V. 38. № 8. P. 671.
4. *Desiraju G.R.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. № 44. P. 8342.
5. *Custelcean R.* // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. № 10. P. 3675.
6. *Steiner T.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. № 1. P. 48.
7. *Гельмбольдт В.О.* // Журн. неорганической химии. 2009. Т. 54. № 6. С. 981.
8. *Гельмбольдт В.О.* “Ониевые” фторосиликаты: структуры, свойства, применения. Одесса: Астропринт, 2012. 160 с.
9. *Эннан А.А., Гаврилова Л.А., Чеботарев А.Н., Борисенко Т.С.* // Журн. неорганической химии. 1977. Т. 22. № 5. С. 1263.
10. *Golovanov D.G., Lyssenko K.A., Antipin M.Yu. et al.* // Cryst. Eng. Comm. 2005. V. 7. № 6. P. 53.
11. *Conley B.D., Yearwood B.C., Parkin S., Atwood D.A.* // J. Fluor. Chem. 2002. V. 115. № 2. P. 155.
12. *Gelmboldt V.O., Koroeva L.V., Ganin E.V. et al.* // J. Fluor. Chem. 2008. V. 129. № 7. P. 632.
13. *Петросян В.П., Эннан А.А.* // Журн. неорганической химии. 1979. Т. 24. № 6. С. 1562.
14. *Gelmboldt V.O., Ganin E.V., Domasevitch K.V.* // Acta Crystallogr. 2007. V. C63. P. o530.
15. *Гельмбольдт В.О., Миначева Л.Х., Ганин Э.В., Сергиенко В.С.* // Журн. неорганической химии. 2008. Т. 53. № 6. С. 947.
16. *Geffrey G.A.* An introduction to hydrogen bonding. Oxford: Oxford Univ. Press, 1997.
17. *Gelmboldt V.O., Ganin E.V., Fonari M.S. et al.* // J. Fluor. Chem. 2009. V. 130. № 4. P. 428.
18. *Альберт А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964. 180 с.
19. *Borowiak-Resterna A., Szimanowski J., Voelkel A.* // J. Radioanalyt. Nucl. Chem. 1996. V. 208. № 1. P. 75.
20. *Reves A., Demšar A.* // J. Fluor. Chem. 2008. V. 129. № 8. P. 707.
21. *Гельмбольдт В.О., Давыдов В.Н., Короева Л.В., Ганин Э.В.* // Журн. неорганической химии. 2002. Т. 47. № 7. С. 1094.
22. *Гельмбольдт В.О.* // Вісник ОНУ. Сер. Хімія. 2009. Т. 14. № 3–4. С. 5.
23. *Эннан А.А., Борисенко Т.С., Березина Л.П., Никитин В.И.* // Журн. неорганической химии. 1975. Т. 20. № 6. С. 1546.
24. *Гельмбольдт В.О., Короева Л.В.* // Одесский мед. журн. 2011. № 6. С. 11.
25. *Hua G., Veerabahu S., Pil L.* // Pharm. Res. 2002. V. 19. P. 497.
26. *Butina D., Gola J.M.R.* // J. Chem. Inf. Model. 2003. V. 43. P. 837.
27. *Delaney J.S.* // Drug Discov. Today. 2005. V. 10. P. 289.
28. *Goreshnik E.A., Gelmboldt V.O., Koroeva L.V., Ganin E.V.* // J. Fluor. Chem. 2011. V. 132. № 2. P. 138.
29. *Гельмбольдт В.О.* // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57. № 2. С. 334.
30. *Lipinski C.A., Lombardo F., Dominy B.W., Feeney P.J.* // Adv. Drug Del. Rev. 2001. V. 46. P. 3.