

**ТРАНСПОРТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРАУН-ЭФИРОВ С  
ФТОРОКОМПЛЕКСНЫМИ КИСЛОТАМИ КРЕМНИЯ**

*Синтез диакватетрафторосиликата 18-краун-6 и стабилизация пентафторосиликата гидроксония с цис-син-цис-изомером дциклогексано-18-краун-6 при взаимодействии краун-эфиров с кремнефтороводородной кислотой, образующейся в результате транспортной реакции, могут быть учтены в качестве химической основы при моделировании самоорганизационных природных процессов.*

**Ключевые слова:** транспортные реакции, краун-эфиры, кремнефторо-водородная кислота, комплексы.

**Введение.**

При химических транспортных реакциях твердое или жидкое вещество, реагируя с каким-либо газообразным веществом, образует газообразные продукты, которые после переноса в другую часть системы при изменении условий равновесия изменяются с выделением нового вещества. Так, Р. Бунзен [1], изучая вулканические газы, содержащие летучие кислоты, упомянул о возможности переноса железа в токе вулканических газовых извержений. Видно, что гетерогенные реакции этого типа могут быть учтены при моделировании природных химических процессов.

Согласно данным [2], 45%-ная кремнефтороводородная кислота представляет собой лабильную равновесную смесь  $\text{SiF}_6^{2-}$  (30–40%),  $[\text{SiF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  (60–70%),  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (5%). Источники [3–5] указывают на содержание в растворах кремнефтороводородной кислоты единственного комплекса  $\text{SiF}_6^{2-}$ . При полном испарении воды из 45%-ной кремнефтороводородной кислоты, по [6,7], образуется стабильный кристаллический фторокомплекс состава  $(\text{H}_3\text{O})_2\text{SiF}_6$ .

**Материалы и методы их исследования.**

Исходные соединения использовали в виде коммерческих образцов, (фирмы Acros) без дополнительной очистки. ИК спектры регистрировали на приборе Spekord M-80 в вазелиновом масле, стекла KRS-5. ТСХ проводили на пластинах Silufol с элюированием смесью метанол—хлороформ, 1:5, проявление нингидрином. Комплексы (I) и (II) при ТСХ разлагаются на компоненты со значениями  $R_f$  0 (красные пятна кремнийфторидов) ~ 0.53 и 0.70 (белые пятна краун-эфиров) соответственно.

**Кристаллические супрамолекулярные комплексы (I, II).**

Растворы 0.25 ммолья 1,4,7,10,13,16-гексаоксациклооктадекана или цис-син-цис-пергидродибензо(b,k)(1,4,7,13,16)гексаоксациклооктадецина в 15 мл 45%-ной фтороводородной кислоты помещали в стеклянный эксикатор над серной кислотой. После полного испарения растворителей с количественным выходом получали кристаллы комплексов (I, II).

**Комплекс дигидрата 1,4,7,10,13,16-гексаоксациклооктадекана с транс-диакватетрафторосиликатом кремния, 2:1:2 (I),** т. пл. 92-93 °С (т.пл 91-92 °С по [8]). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3430 (НО), 1145-1095 (СОС), 775, 702 (SiF). Найдено, %: С 32.85; Н 7.47; F 17.60; Si 6.45.  $\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{F}_4\text{O}_{10}\text{Si}$ . Вычислено, %: С 32.72; Н 7.32; F 17.25; Si 6.38.

**Комплекс цис-син-цис пергидродибензо[b,k][1,4,7,10,13,16]гексаоксациклооктадецина с пентафторосиликатом гидроксония, 1:1 (II),** т. пл. 101-103 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3600 – 3500, 1650 ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), 1165-1000 (СОС), 875, 785 (SiF). Найдено, %:

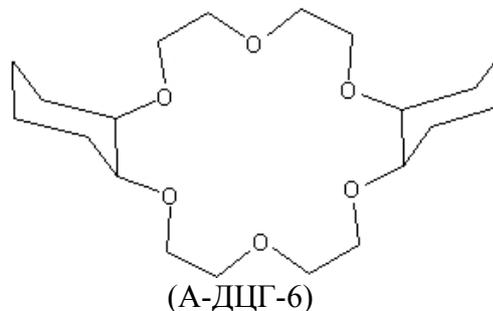
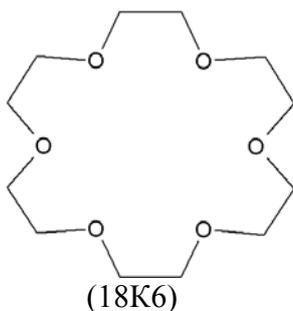
C 46.73; H 7.61; F 18.52; Si 5.55. C<sub>20</sub>H<sub>39</sub>F<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Si. Вычислено, %: C 46.67; H 7.64; F 18.46; Si 5.46.

### Результаты исследования и их анализ.

В рамках одной из приоритетных задач супрамолекулярной химии по выявлению селективных взаимодействий и стабилизации краун-эфирами («хозяевами») малоустойчивых соединений («гостей») в стабильные кристаллические соединения включения [9,10], в данной работе изучена возможность селективного синтеза кристаллических супрамолекулярных комплексов краун-эфиров с фторокомплексными кислотами кремния из растворов краун-эфиров во фтороводородной кислоте в условиях самопроизвольного образования в них кремнефтороводородной кислоты.

Установлено, что при испарении растворов 1,4,7,10,13,16-гексаоксациклооктадекана – (18К6) и *цис-син-цис* пергидродибензо(*b,k*)(1,4,7,10,13,16) гексаоксациклооктадецина – (А-ДЦГ-6) во фтороводородной кислоте в стеклянном эксикаторе над серной кислотой, селективно образуются кристаллические супрамолекулярные комплексы:

нейтральный [(*trans*-SiF<sub>4</sub> • 2 H<sub>2</sub>O) • 18К6 • 2 H<sub>2</sub>O] – (I) и ионный [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> • (А-ДЦГ-6)] SiF<sub>5</sub><sup>-</sup> – (II) соответственно.



18К6 – 1,4,7,10,13,16-гексаоксациклооктадекан,

А-ДЦГ-6 – *цис-син-цис* пергидродибензо(*b,k*)(1,4,7,10,13,16)гексаоксациклооктадецин

Состав и строение комплексов (I и II) были охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа. Кристаллы комплекса (I) моноклинные, пространственная группа P2<sub>1</sub>/a, a = 15.484(5), b = 9.651(3), c = 7.795(2) Å, γ = 121.45(3)°, Z = 2 для формулы C<sub>12</sub>H<sub>32</sub>F<sub>4</sub>O<sub>10</sub>Si. На рис. 1 приведен фрагмент псевдополимерной цепи комплекса (I).

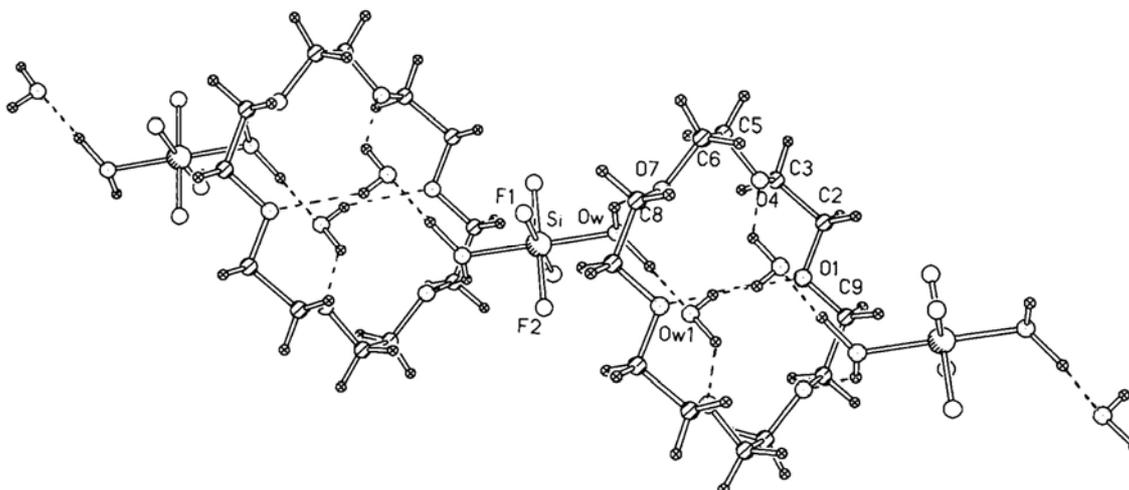


Рис. 1. - Фрагмент псевдополимерной цепи комплекса (I) с водородными связями, отмеченными пунктирными линиями.

В кристалле (I) псевдополимерная структура образована так, что вода и половинки  $[trans-SiF_4 \cdot 2 H_2O]$  связаны между собой и 18K6 системой O-H ... O водородных связей. Расстояния O (H) ... O находятся в пределах 2.60 (1) – 2.91 (1) Å. Транс-октаэдрические  $[SiF_4 \cdot 2 H_2O]$  фрагменты образованы за счет гидратации тетраэдрического  $SiF_4$ . Длины связей Si-F и Si-O составляют 1.658 (7) и 1.853 (9) Å, соответственно. Между индивидуальными цепями имеются только ван-дер-ваальсовы взаимодействия.

Строение комплекса (II) представлено на рис. 2. Кристаллы моноклинные:  $a = 12.476(1)$ ,  $b = 10.761(1)$ ,  $c = 19.840(5)$  Å,  $\gamma = 102.83(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ , пространственная группа  $P2_1/n$ . Структура комплекса образована из катионов  $[H_3O^+ \cdot (A-ДЦГ-6)]$  и анионов  $SiF_5^-$ , связанных электростатическими взаимодействиями.

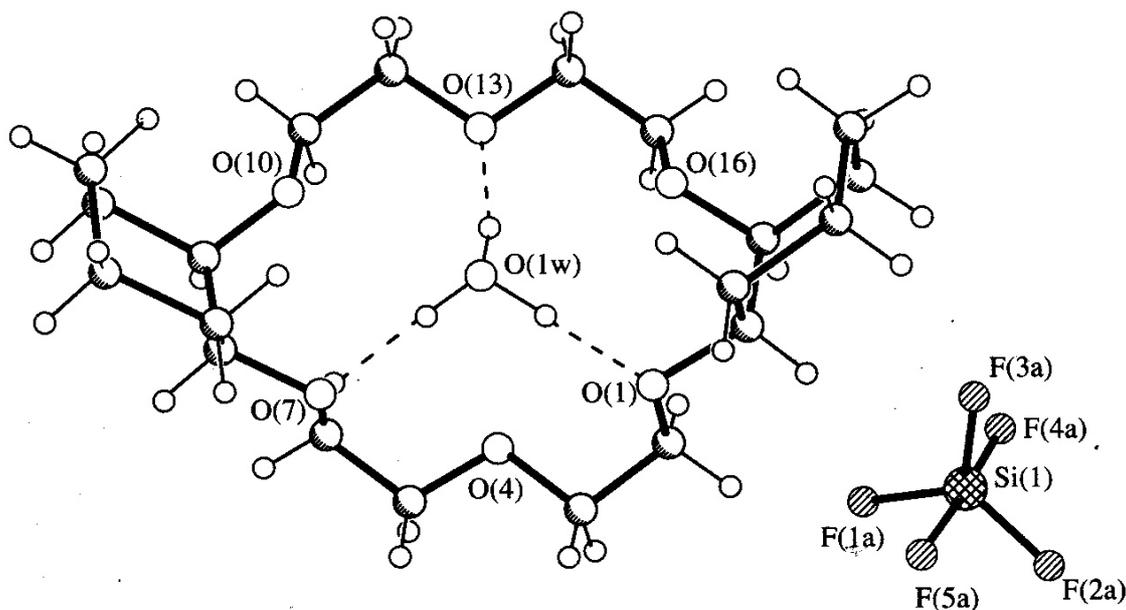


Рис. - 2. Строение комплекса (II) в проекции на плоскость шести атомов кислорода макроцикла с указанием водородных связей.

В катионе реализуются три Н-связи типа OH ... O между ионом  $H_3O^+$ , внедренным в полость макроцикла, и каждым вторым атомом кислорода А-ДЦГ-6; соответствующие расстояния O ... O составляют 2.615(3) – 2.637(3) Å. Расстояния до трех других атомов кислорода цикла укорочены по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов для атома кислорода (1.52 Å) и принимают значения 2.833(4) – 2.882(3) Å. Изомер А-ДЦГ-6 характеризуется тем, что оба циклогексановых заместителя расположены по одну сторону от средней плоскости макроцикла. Атом кислорода иона гидроксония выходит из нее в ту же сторону, образуя так называемый "тесный комплекс". Макроцикл имеет наиболее выгодную гош-конформацию по связям С-С, кон-формация же связей С-О определяется десятью *транс*- и двумя *гош*-фрагментами. Взаимное расположение шести эфирных атомов кислорода таково, что атомы кислорода O(1), O(7), O(10) и O(16) компланарны с точностью +0.074 Å, атомы кислорода O(4) и O(13) выходят из этой плоскости на –1.632 и –0.853 Å соответственно. Отклонение атома кислорода иона гидроксония от нее составляет 0.440 Å. Комплекс (II) относится к числу немногих структурно описанных соединений, в которых удалось фиксировать пентафторосиликатный анион как обособленную структурную единицу.

Тригонально-бипирамидальный анион  $SiF_5^-$  (рис. 3) разупорядочен: атом кремния занимает одну, а атомы фтора – две равновероятные позиции.

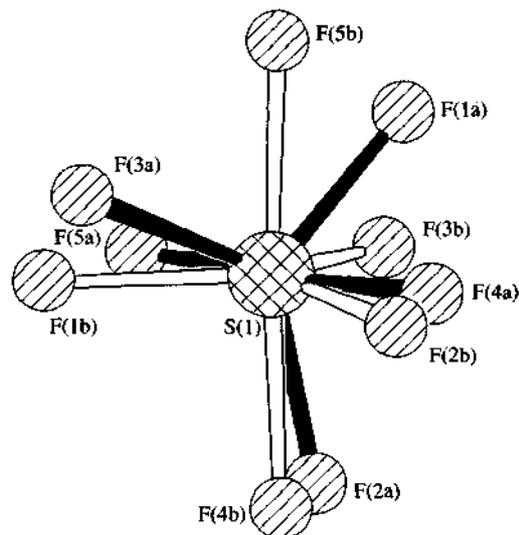
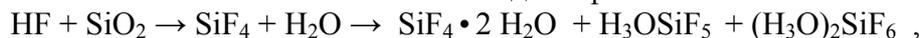


Рис. 3. - Структура пентафторосиликатного аниона в комплексе (II).

Каждый пентафторосиликатный анион имеет кратчайшие межмолекулярные контакты с тремя катионами с расстояниями  $S \dots F$  находящимися в интервале 3.062(9)–3.364(10) Å. Основными факторами, способствующими стабилизации комплекса (II), на наш взгляд, являются: центрирование полости цикла "малым" ионом гидроксония по триподному типу с фиксированием конформации "хозяина" и комплексообразование с однозарядным анионом  $SiF_5^-$ , заполняющим полости к кристалле.

С учетом состава комплексов (I, II) видно, что смещение равновесия и селективность связывания «гостевых» компонент кремнефтороводородной кислоты определяется пространственным строением краун-эфиров 18К6 и А-ДЦГ-6.

Описанные превращения являются первым примером селективного синтеза кристаллических супрамолекулярных комплексов (I, II) в условиях самопроизвольного образования на границе раздела фаз (газообразная–HF/твердая– $SiO_2$ ) тетрафторида кремния ( $SiF_4$ ), анти-направленным транспортом его в газовой фазе, образованием равновесной смеси «гостевых» компонент в жидкой фазе по схеме:



и взаимодействием последних с краун-эфирами.

Образование комплексов (I, II) иллюстрирует, что жидкая и твердая фазы, могут существенно преобразовываться при нормальной температуре и давлении в атмосфере, теряющей воду. Результаты могут быть приняты во внимание в качестве химической основы при моделировании самоорганизационных природных процессов согласно [9,10]. Кристаллические супрамолекулярные соединения (I, II) стабильны и могут представлять интерес в качестве контейнеров [9] фторокомплексных кислот кремния.

### Список литературы

1. Шефер Г. Химические транспортные реакции. Транспорт неорганических веществ через газовую фазу и его применение. – М: Мир, 1964. – 189 с.
2. Буслаев Ю.А., Петросянц С.П. О составе фторокомплексов алюминия и кремнефтороводородной кислоты в водных растворах // Коорд. химия. – 1979. – Т.5, № 2. – С.163-170.

3. Масалович В.М., Мошкарева Г.А., Агасян П.К. Изучение комплексообразования в растворах фтористоводородной и кремниевой кислот // Журн. неорганич. химии. – 1979. – Т. 24. № 2. – С. 353-356.
4. Головнев Н.Н., Головнева И.И. Влияние pH на равновесия образования фторидных комплексов кремния в водном растворе // Журн. неорганич. химии. – 1984. – Т.29, № 5. – С.1173-1177.
5. Головнев Н.Н. Влияние pH на образование иона  $\text{SiF}_6^{2-}$  в водном растворе // Журн. неорганич. химии. – 1986. – Т.31, № 3. – С.643-646.
6. Гельмбольдт В.О., Ганин Э.В., Сергиенко В.С., Миначева Л.Х. Необычный путь получения и кристаллическая структура гексафторосиликата гидроксония – простейшего "гидрата" кремнефтороводородной кислоты // Коорд. Хим. – 2004. Т. 30, № 9. – С. 720.
7. Gel'mbol'dt V. O., Ganin E. V., Minacheva L. Kh., Sergienko V. S. Synthesis and Crystal Structure of Oxonium Hexafluorosilicate, a Stable Form of Fluosilicic Acid Dihydrate // Russ. J. Inorganic Chem. – 2005 – Vol. 50, No. 2. – P. 143-147.
8. Simonov Y.A., Ganin E.V., Dvorkin A.A., et al. Stabilization of silicon tetrafluoride by crown ether complexation. Crystal and molecular structure of the host:guest complex 1:1:2 between trans-tetrafluorobis(aqua)silicon, 18-crown-6 and water // Supramol. Chem. – 1994. – Vol. 3. – P. 185-189.
9. *Comprehensive supramolecular chemistry* / eds.: J-M. Lehn, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Wogtle, Oxford – New York – Tokyo: Pergamon, 1996. – P. 418.
10. Лен Ж-М. Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы. – Новосибирск: Наука, 1998. – 334 с.

#### **Транспортні взаємодії краун-етерів із фторокомплексними кислотами силіцію**

**Васильєва М.Г., Ганін Е.В., Шевченко В.Ф., Ласовська О.М.**

*Синтез діакватетрафлуоросилікату 18-краун-6 та стабілізація пентафлуоросилікату гідроксонію з цис-сін-цис-ізомером дциклогексано-18-краун-6 при взаємодії краун-етерів з силіційфторидною кислотою, що утворюються в результаті транспортної реакції, можуть бути враховані як хімічна основа при моделюванні самоорганізаційних природних процесів.*

**Ключові слова:** транспортні реакції, краун-етери, силіційфторидна кислота, комплекси.

#### **Transport interactions of crown-ethers with a fluorinecomplex acids of silicon**

**Vasileva M.G., Ganin E.V., Shevchenko V.F., Lasovskaya O.N.**

*Synthesis of diaquafluorosilicate 18-crown-6 and stabilization pentafluorosilicate hydroxonium with a cis-syn-cis isomer dicyclohexane-18-crown-6 at transport interaction of crown-ethers with fluorosilicic acid can be taken into account as a chemical basis at model operation of self-organizational natural processes.*

**Key words:** transport interactions, crown-ethers, fluorosilicic acid, complexes.