

УДК 541.49 : 546.284'161-32 : 547.826.1

В. О. Гельмбольдт

Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
Министерства образования и науки Украины и НАН Украины, г. Одесса,
ул. Преображенская, 3, Одесса, 65082, Украина
e-mail: *eksvar@ukr.net*

**ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРОЕНИЯ И НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ
ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТОВ ПИРИДИНИЯ**

Показано, что характеристики растворимости и относительной термической устойчивости гексафторосиликатов пиридиния могут быть интерпретированы с учетом доминирующего вклада эффектов межионных водородных связей в стабилизацию указанных соединений.

Ключевые слова: гексафторосиликаты пиридиния, Н-связи, стабилизация, растворимость, термическая устойчивость

Как известно [1, 2], специфика координационной химии анионов заключается в том, что структуры комплексов анионов с синтетическими рецепторами типа протонированных форм аминов формируются на основе межионных Н-связей, в отличие от «классических» комплексов переходных металлов, образованных координационными ковалентными связями. Высокая Н-акцепторная способность фторид-аниона [3], которая в значительной степени сохраняется и для ковалентно связанного фтора в составе комплексных фтороанионов типа SiF_6^{2-} [4], делает «ониевые» гексафторосиликаты удобными моделями для выяснения особенностей влияния межионных Н-связей на структурные характеристики и свойства комплексов [5]. При этом следует иметь в виду, что влияние эффектов Н-связей на физико-химические характеристики «ониевых» гексафторосиликатов зачастую оказывается весьма существенным, так что учет Н-взаимодействий принципиально необходим для корректного анализа свойств указанных соединений. Настоящее сообщение посвящено обсуждению корреляций между характеристиками межионных Н-связей в структурах гексафторосиликатов пиридиния и некоторыми свойствами этих соединений.

Для сравнительной оценки влияния эффектов межионных Н-связей на физико-химические характеристики «ониевых» гексафторосиликатов в общении [6] предложено использовать параметр h :

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

где n — число коротких межионных контактов ($\text{D}\cdots\text{A} \leq 3,2 \text{ \AA}$, сильные и средние Н-связи по классификации [7]), $d(\text{D}\cdots\text{A})_{\text{cp}}$ — среднее расстояние донор-акцептор в структуре комплекса.

В табл. 1 приведены значения растворимости (C) гексафторосиликатов пиридиния, величины параметра h , а также характеристики гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) по Дэвису [8] соответствующих пи-

ридиниевых катионов. Напомним, что представления [8], используемые для оценки ГЛБ поверхностно-активных веществ, могут также в первом приближении служить характеристикой ГЛБ в ряду комплексов аналогичного состава и строения (в нашем случае пиридиниевых катионов). Согласно [8], каждой функциональной группе соединения приписано групповое число (ГЧ), при суммировании которых получают ГЛБ молекулы:

$$\text{ГЛБ} = \Sigma \text{гидрофильных ГЧ} + \Sigma \text{гидрофобных ГЧ} + 7. \quad (2)$$

При этом гидрофильные группы характеризуются положительными значениями ГЧ, а гидрофобные — отрицательными значениями, так что увеличение величины ГЛБ соединения должно, в принципе, сопровождаться ростом его растворимости, и наоборот. Как следует из данных табл. 1, ожидаемая [8] взаимосвязь между величинами ГЛБ катионов и растворимостью гексафторосиликатов отсутствует: функционализация катиона путем введения одной или двух гидрофильных карбоксильных групп не сопровождается эффектом увеличения растворимости соответствующих солей, а напротив, наблюдается обратная тенденция.

Таблица 1

Растворимость гексафторосиликатов пиридиния в воде, значения параметра h и групповые числа катионов

Соединение	C, мол. %, 25 °C **	h , Å ⁻¹	ГЛБ ***	Литература
[C ₅ H ₅ NH] ₂ SiF ₆	19,60	—	28,05	
[2-CH ₃ C ₅ H ₄ NH] ₂ SiF ₆ *	11,60	0,71	28,05	[9]
[2-HO(O)CC ₅ H ₄ NH] ₂ SiF ₆ *	5,33	0,76	33,2	[10]
[3-HO(O)CC ₅ H ₄ NH] ₂ SiF ₆ *	3,33	1,09	33,2	[11]
[4-HO(O)CC ₅ H ₄ NH] ₂ SiF ₆ *	0,80	1,08	33,2	[12]
[2,5-(HOOC) ₂ C ₅ H ₃ NH] ₂ SiF ₆	0,07	—	38,25	
[2,6-(HOOC) ₂ C ₅ H ₃ NH] ₂ SiF ₆	0,02	—	38,25	
[2-H ₂ NC ₅ H ₄ NH] ₂ SiF ₆ *	5,60	1,38		[6]
[3-H ₂ NC ₅ H ₄ NH] ₂ SiF ₆	1,86	—		
[4-H ₂ NC ₅ H ₄ NH] ₂ SiF ₆ ·H ₂ O	3,88	—		
[2,6-(H ₂ N) ₂ C ₅ H ₃ NH] ₂ SiF ₆ *	0,06	2,35		[6]
[4-H ₃ NHN(O)CC ₅ H ₄ NH]SiF ₆ *	0,87	1,80		[13]

* Структурно охарактеризованные соединения.

** Данные [6, 12].

*** Для расчета ГЛБ катионов использовали следующие значения ГЧ: гидрофильные группы —COOH (2,1), —NR₃⁺ (9,4); гидрофобные группы =CH—, —CH₃ (–0,475) [8].

В модели [8] не предусмотрено значение ГЧ для аминогруппы, однако из общих соображений ее также следует отнести к гидрофильному заместителю (положительное значение соответствующего инкремента, увеличение ГЛБ катиона и ожидаемое увеличение растворимости соли аминоксидного). Тем не менее, как и в случае солей карбоксипиридиния, соли аминопиридиния отличаются более низкой растворимостью по сравнению с соединениями $[C_5H_5NH]_2SiF_6$ и $[2-CH_3C_5H_4NH]_2SiF_6$.

Таким образом, введение в катион пиридиния Н-донорных заместителей типа групп $-COOH$ и $-NH_2$ приводит к заметному уменьшению растворимости соответствующих гексафторосиликатов (в $\sim 2-10$ раз); наличие в катионе двух указанных заместителей понижает растворимость соответствующих солей в $\sim 10^3$ раз, что не находит объяснения в рамках модели ГЛБ [8]. Согласно точке зрения, изложенной в [5, 6, 12], указанный эффект является следствием увеличения числа коротких межионных контактов (Н-связей) в структурах солей, обеспечивающих их стабилизацию. Графическая взаимосвязь между величинами растворимости и параметра h (рис. 1) показывает, что рост значений h , отражающий увеличение интенсивности межионных Н-взаимодействий, приводит к экспоненциальному уменьшению растворимости C гексафторосиликатов.

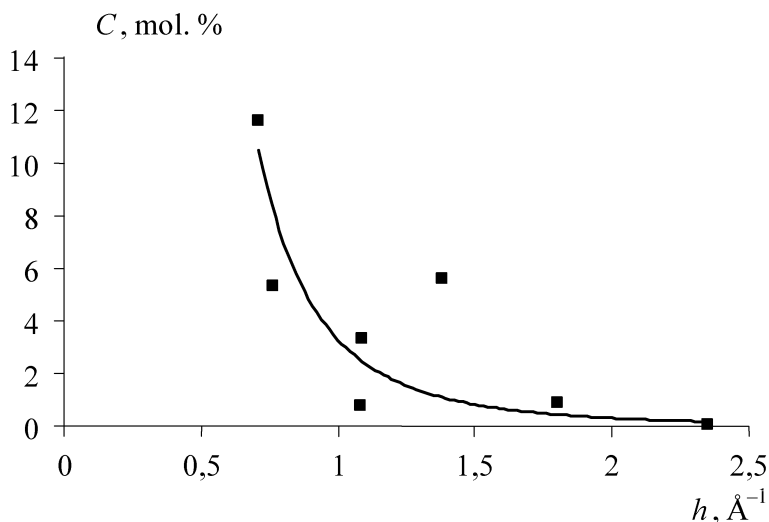


Рис. 1. Взаимосвязь величин растворимости C гексафторосиликатов и параметра h

В табл. 2 представлены температуры начала термоллиза гексафторосиликатов пиридиния, характеризующих относительную термическую устойчивость солей, значения параметра h и pK_a соответствующих пиридинов. Отметим, что приведенные данные демонстрируют отсутствие ожидаемой из общих соображений симбатной корреляции между величинами показателя

основности pK_a пиридинов и t_0 соответствующих гексафторосиликатов. Такого рода зависимости обнаружены, в частности, в рядах гексафторосиликатов *пара*— и *орто*-замещенных производных анилина [17, 18]. В то же время данные табл. 2 и рис. 2 демонстрируют отчетливую связь величин t_0 и h : рост значений h , отражающих увеличение эффекта межionных Н-взаимодействий, сопровождается линейным возрастанием температур начала разложения гексафторосиликатов.

Таблица 2

Температуры начала термолитза гексафторосиликатов пиридиния, значения параметра h и показатели основности соответствующих пиридинов

Соединение	t_0 , °C	h , Å ⁻¹	pK_a L [14, 15]	Литература
[2-CH ₃ C ₅ H ₄ NH] ₂ SiF ₆	140*	0,71	5,96	[9]
[2,6-(CH ₃) ₂ C ₅ H ₃ NH] ₂ SiF ₆	130	0,72	6,47	[9]
[2-HO(O)CC ₅ H ₄ NH] ₂ SiF ₆	145	0,76	1,04	[10]
[3-HO(O)CC ₅ H ₄ NH] ₂ SiF ₆	175	1,09	2,05	[11]
[4-HO(O)CC ₅ H ₄ NH] ₂ SiF ₆	185	1,08	1,75	[12]
[2,5-(HOOC) ₂ C ₅ H ₃ NH] ₂ SiF ₆	180	—	—	
[2,6-(HOOC) ₂ C ₅ H ₃ NH] ₂ SiF ₆	215	—	—	
[4-H ₃ NHN(O)CC ₅ H ₄ NH] ₂ SiF ₆	185	1,80	1,82	[13]
[2-H ₂ NC ₅ H ₄ NH] ₂ SiF ₆	170*	1,38	6,86	[6]
[4-H ₂ NC ₅ H ₄ NH] ₂ SiF ₆ ·H ₂ O	100**	—	9,17	
[2,6-(H ₂ N) ₂ C ₅ H ₃ NH] ₂ SiF ₆	230	2,35	6,48	[6]

* Данные [16].

** t_0 для безводной формы.

Можно констатировать, что эффекты межionных Н-связей вносят определяющий вклад в характер изменения растворимости и относительной термической устойчивости гексафторосиликатов пиридиния. Функционализация пиридиниевого катиона путем введения Н-донорных заместителей позволяет направленно изменять (уменьшать) растворимость соответствующих гексафторосиликатов, а также увеличивать относительную термическую устойчивость солей. При этом величины растворимости могут служить простым тестом для качественной оценки степени межionного Н-связывания в гексафторосиликатах пиридиния.

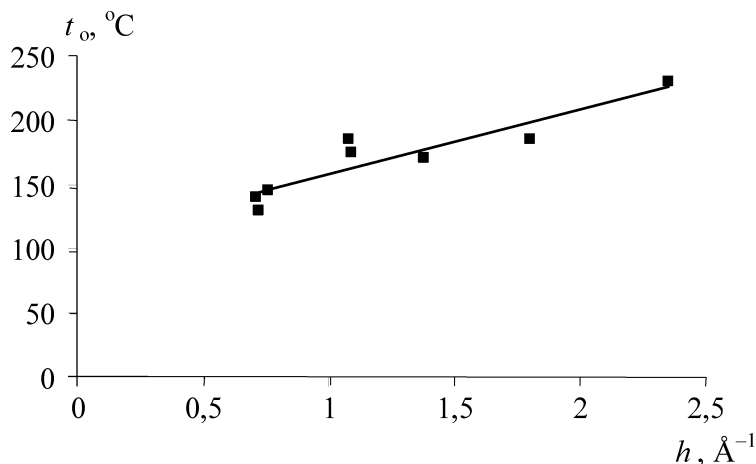


Рис. 2. Зависимость значений температуры начала термолитза t_0 солей от параметра h

Экспериментальная часть

Температуры начала термолитза t_0 определяли с использованием дериватографа OD-102 системы Paulik-Paulik-Erdey в атмосфере воздуха (платиновые тигли, эталон Al_2O_3 , скорость нагревания образца 10 град/мин, чувствительность ДТА и ДТГ — 1/10 от максимальной, навеска образца — 150÷200 мг).

Список литературы

1. Bowman-James K. Alfred Werner revisited: the coordination chemistry of anions // *Acc. Chem. Res.* — 2005 — V. 38. — P. 671–678.
2. *Supramolecular Chemistry of Anions* / Bianchi A., Bowman-James K., Garcia-Espana E., eds. — New York: Wiley-VCH, 1997.
3. Emsley J. Very strong hydrogen bonds // *Chem. Soc. Rev.* — 1980 — V. 9 — № 1. — P. 91–124.
4. Steiner T. The hydrogen bond in the solid state // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2002 — V. 41. — № 1. — P. 48–76.
5. Гельмбольдт В. О. Эффекты водородных связей в химии «ониевых» фторосиликатов // *Ж. неорган. химии.* — 2009. — Т. 54. — № 6. — С. 981–986.
6. Gelmboldt V. O., Ganin E. V., Fonari M. S. et al. Hexafluorosilicates of bis(aminopyridinium). The relationship between H-bonding system and solubility of salts // *J. Fluor. Chem.* — 2009. — V. 130. — № 4. — P. 428–433.
7. Jeffrey G. A. *An introduction to hydrogen bonding.* — Oxford: Oxford University Press, 1997.
8. Кукушкин В. Ю., Кукушкин Ю. Н. Теория и практика синтеза координационных соединений. — Л.: Наука, 1990. — 264 с.
9. Pevec A., Demšar A. The variations in hydrogen bonding in hexafluorosilicate salts of protonated methyl substituted pyridines and tetramethylethylenediamine // *J. Fluor. Chem.* — 2008. — V. 129. — № 8. — P. 707–712.
10. Gelmboldt V. O., Ganin E. V., Domasevitch K. V. / Hydrogen-bonded frameworks of bis(2-carboxypyridinium) hexafluorosilicate and bis(2-carboxyquinolinium) hexafluorosilicate dihydrate // *Acta Crystallogr.* — 2007. — V. C63. — P. o530–o534.

11. Гельмбольдт В. О., Миначева Л. Х., Ганин Э. В., Сергиенко В. С. Кристаллическая структура гексафторосиликата бис(3-карбокспиридиния) // *Ж. неорган. химии.* — 2008. — Т. 53. — № 6. — С. 947–950.
12. Gelmboldt V. O., Koroeva L. V., Ganin E. V. et al. Hexafluorosilicates of bis(carboxypyridinium) and bis(2-carboxyquinolinium) // *J. Fluor. Chem.* — 2008. — V. 129. — № 7. — P. 632–636.
13. Гельмбольдт В. О., Давыдов В. Н., Короева Л. В., Ганин Э. В. Соединения кремнефтороводородной кислоты с гидразидами карбоновых кислот. Строение гексафторосиликата дипротонированного гидразида изоникотиновой кислоты // *Ж. неорган. химии.* — 2002. — Т. 47. — № 7. — С. 1094–1101.
14. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. — М.: Химия, 1964. — 180 с.
15. Borowiak-Resterna A., Szimanowski J., Voelkel A. Structure and nitrogen basicity of pyridine metal extractants // *J. Radioanalyt. Nucl. Chem.* — 1996. — V. 208. — № 1. — P. 75–86.
16. Петросян В. П., Эннан А. А. Гексафторосиликаты пиридина и его производных // *Ж. неорган. химии.* — 1979. — Т. 24. — № 6. — С. 1562–1565.
17. Эннан А. А., Борисенко Т. С., Березина Л. П., Никитин В. И. Синтез и исследование некоторых свойств кременефторидов анилина и его пара-производных // *Ж. неорган. химии.* — 1975. — Т. 20. — № 6. — С. 1546–1551.
18. Гексафторосиликаты 2-замещенных производных анилина / В. О. Гельмбольдт, Э.В. Ганин, Л. В. Короева и др. // *Ж. неорган. химии.* — 2006. — Т. 51. — № 2. — С. 237–244.

В. О. Гельмбольдт

Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
Міністерства освіти та науки України і НАН України,
вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082, Україна

ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК БУДОВИ І ДЕЯКИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГЕКСАФТОРОСИЛКАТІВ ПІРИДИНІЮ

Резюме

Показано, що характеристики розчинності і відносної термічної стійкості гексафторосилкатів піридинію можуть бути інтерпретовані з урахуванням домінуючого вкладу ефектів Н-зв'язків у стабілізацію вказаних сполук.

Ключові слова: гексафторосилкати піридинію, Н-зв'язки, стабілізація, розчинність, термічна стійкість

V. O. Gelmboldt

Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection of Ministry of Education and Science of Ukraine and National Academy of Sciences of Ukraine, Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine

INTERCONNECTION BETWEEN STRUCTURE AND SOME PROPERTIES OF PYRIDINIUM HEXAFLUOROSILICATES

Summary

It was shown, that characteristics of solubility and thermal stability of pyridinium hexafluorosilicates may be interpreted with the account of the dominate deposit effects of interionic H-bonds in the stabilization of indicated compounds.

Key words: pyridinium hexafluorosilicates, H-bonds, stabilization, solubility, thermal stability