

УДК 549-46

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. В. УВАРОВ, А. И. ГУСЕВ, В. Д. ШЕЛУДЯКОВ, Е. А. БУДРЕЙКО

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕТРАХЛОРМАНГАНАТА ДИМЕТИЛАММОНИЙ-БИС-(ДИМЕТИЛАМИНО)-КАРБОНИА

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 13 VI 1975)

Образование силоксановых связей в реакциях хлорсиланов с диметилформамидом (ДМФА) было впервые зафиксировано двадцать лет тому назад Роховым и Джингольдом ⁽¹⁾. Предположительная схема реакции предусматривала поликонденсацию ДМФА и гидролиз хлорсилана выделяющейся водой. Природа органического азотсодержащего продукта оставалась неясной пока не было установлено образование неизвестного ранее С-хлор-тетраметилметилендиамина в составе тетрахлорманганата бис-(диметиламино)-карбоний-диметиламмония



и ему подобных солей других двухвалентных металлов II группы и IV периода периодической системы элементов Д. И. Менделеева ⁽²⁾.

Природа связей в новом карбкатионе, необычное сочетание прочих молекул составляющих фрагментов — все это побудило нас предпринять прямое рентгеноструктурное доказательство молекулярной структуры соли I. Оказалось, что кристаллы I принадлежат к моноклинной сингонии. Параметры решетки определены на автоматическом дифрактометре «Syntex»: $a=8,529$, $b=14,499$, $c=13,659$ Å, $\gamma=99,91^\circ$, $N=4$, пространственная группа $P2_1/b$. Вычислительная плотность $1,381$ г/см³ хорошо согласуется с измеренной пикнометрически $1,404$ г/см³.

Трехмерный набор интенсивностей собран на дифрактометре «Syntex», в расшифровке структуры использованы 1834 отражения с $I \geq 3\sigma$ (I). Структура расшифрована прямым методом, уточнена методом наименьших квадратов в изотропном приближении до $R=15,6\%$. Все расчеты проведены на ЭВМ М-222 по программам комплекса «Рентген-70» ⁽³⁾.

Проведенное рентгеноструктурное исследование позволило установить стереохимию соединения (см. рис. 1). Окончательные координаты атомов приведены в табл. 1. Идентификация атомов N и C проведена на основании химических соображений. Атомы N выявить не удалось, однако из химических данных и масс-спектров ясно, что атом N(3) образует катион $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$, а семиатомная группировка, включающая атомы N(1) и N(2), является карбкатионом $\text{HC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2^+$.

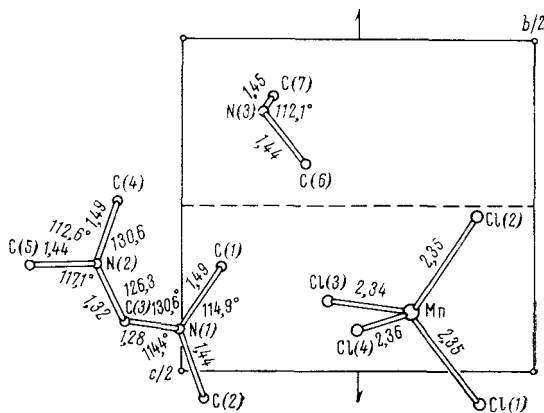


Рис. 1. Длины связей и валентные углы

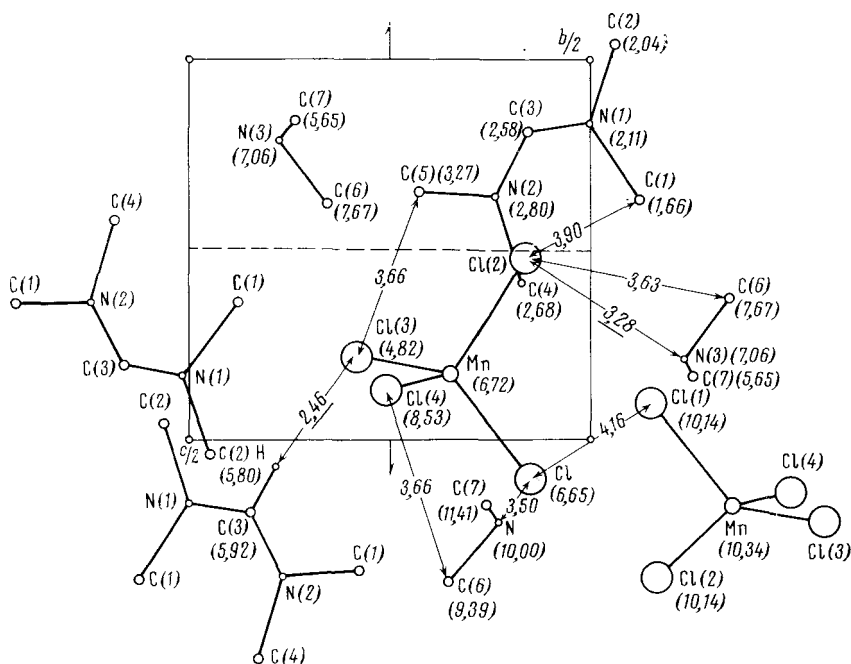


Рис. 2. Проекция структуры на грань bc кристалла. Подчеркнуты расстояния, соответствующие водородным связям. В скобках даны расстояния в Å от плоскости bc

Взаимное расположение анионов и катионов в структуре показано на рис. 2, на котором приведены также наиболее короткие расстояния между атомами разных группировок, анализ которых позволяет сделать ряд выводов о природе соединения.

Согласно данным и.-к. спектров ⁽¹⁾, комплексы MnX_4 ($X=Cl, Br$) с пиридином содержат тетраэдрические анионы MnX_4^{2-} и катионы PuH^+ , объединенные водородными связями. Комплекс $MnCl_4 \cdot (CH_3CH_2CH_2NH_3)_2$ по

Таблица 1

Координаты атомов (в долях ребер ячейки) и их индивидуальные температурные факторы (в Å²) *

Атом	X	Y	Z	B_j	Атом	X	Y	Z	B_j
Mn	0,7677 25	0,3247 24	0,4092 24	3,9 1	C(1)	0,1944 206	0,5586 206	0,1535 208	6,0 4
Cl(1)	0,7802 47	0,4263 49	0,5437 50	5,9 1	C(2)	0,2397 227	0,5297 232	—0,0182 239	7,2 5
Cl(2)	0,8113 49	0,4190 51	0,2677 52	6,2 1	C(3)	0,3028 169	0,4201 169	0,0972 180	4,9 4
Cl(3)	0,5656 55	0,2047 54	0,3962 55	6,8 1	C(4)	0,3147 284	0,4156 300	0,2843 294	9,3 5
Cl(4)	0,0007 56	0,2472 59	0,4395 58	6,8 1	C(5)	0,3844 242	0,2899 244	0,1792 253	7,6 5
N(1)	0,2477 135	0,4940 132	0,0817 127	4,6 3	C(6)	0,8996 228	0,1697 224	0,1889 232	6,9 4
N(2)	0,3281 134	0,3793 136	0,1801 139	4,6 3	C(7)	0,6629 264	0,1224 273	0,0897 262	8,4 5
N(3)	0,8274 131	0,1141 130	0,1088 133	4,7 3					

* Во вторых строках для каждого атома приведены погрешности определения параметров.

данным рентгеноструктурного исследования ⁽⁵⁾ содержит октаэдрические анионы $MnCl_6^{2-}$, объединенные общими вершинами. В этой структуре обнаружены водородные связи $N-H-Cl$ длиной 3,28 и 3,35 Å.

В изученном нами соединении имеются дискретные тетраэдрические анионы $MnCl_4^{2-}$. Валентные углы $ClMnCl$ в них 105,1–115,0°, причем средняя величина угла 109,5° точно совпадает с идеальной тетраэдрической. Наиболее короткое расстояние между анионами $Cl(1) \dots Cl(1')$ 4,16 Å превышает удвоенный ван-дер-ваальсовый радиус атома Cl 3,60 Å ⁽⁶⁾.

Атомы $Cl(2)$ и $Cl(3)$ аниона участвуют в образовании водородных связей (см. рис. 2). Связь $N(3) \dots Cl(2)$ 3,28 Å имеет длину в интервале значений 3,141–3,490 Å, обычно наблюдаемых в кристаллических структурах ^(7–10).

Необычным и интересным является образование водородной связи $C(3)-H \dots Cl(3)$, на существование которой указывает сокращение расстояния между атомами $C(3)$ и $Cl(3)$ до 3,38 Å по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов 3,60 Å ⁽⁴⁾. Нами было вычислено примерное положение атома H , связанного с атомом $C(3)$ (исходя из стандартной длины связи $C-H$ 1,08 Å и плоской конфигурации атома $C(3)$). Оказалось, что атом H направлен в сторону атома $Cl(3)$, а расстояние $H \dots Cl(3)$ 2,64 Å сильно сокращено по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов 2,95 Å. Насколько нам известно, образование такой сильной водородной связи типа $C-H \dots Cl$ наблюдается впервые.

Впервые также удалось показать существование ранее неизвестного карбкатиона $HC[N(CH_3)_2]_2^+$. В последнем длины связей $C(3)-N(1)$ 1,26 Å и $C(3)-N(2)$ 1,33 Å значительно короче стандартной ординарной связи $C-N$ 1,47 Å ⁽¹¹⁾ и сокращены даже по сравнению с краткими связями $C-N$ 1,33 Å ⁽¹⁰⁾ в сопряженных гетероциклических N -содержащих соединениях, что свидетельствует о сильной делокализации электронной плотности в трехатомной группировке $N(1)-C(3)-N(2)$.

Определены параметры решеток аналогичных комплексов Zn и Co , и показана их изоструктурность изученному комплексу Mn . Параметры решетки Zn -комплекса: $a=8,429$, $b=14,438$, $c=13,562$ Å, $\gamma=100,03^\circ$; Co -комплекса: $a=8,440$, $b=14,459$, $c=13,572$ Å, $\gamma=100,01^\circ$.

Московский автомеханический
институт

Поступило
24 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. G. Rochow, H. Gingold, J. Am. Chem. Soc., v. 76, 4852 (1954). ² В. Д. Шелудяков, А. И. Гусев и др., ДАН, т. 220, № 3 (1975). ³ Автоматизированная система программ для рентгеноструктурных расчетов «Рентген-70», М., 1972. ⁴ R. René, C. Brassy, A. Mellier, C. R., v. 274, № 5, B341 (1972). ⁵ E. R. Peterson, R. D. Willett, J. Chem. Phys., v. 56, № 5, 1879 (1972). ⁶ А. Н. Курайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд-во АН СССР, 1955. ⁷ E. Sletten, Acta crystallogr., v. B. 30, 1961 (1974). ⁸ R. Spagna, L. Zambonelli, J. Chem. Soc., A, 1971, 2544. ⁹ D. L. Ward, C. N. Caughlan, G. D. Smith, Acta crystallogr., B. 27, 1511 (1971). ¹⁰ K. Matsumoto, S. Ooi, H. Kuroya, Bull. Chem. Soc. Japan, v. 44, 272 (1971). ¹¹ Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Chem. Soc., Special Publ., № 11, London, 1958.