

УДК 541.272:548.737

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА 1-ГЕРМАТРАНОЛА
И ЕГО КОМПЛЕКСА С ХЛОРОФОРМОМ© 2010 М.Г. Воронков¹, А.А. Корлюков², Э.А. Зельбст^{3*}, С.П. Князев², И.М. Васильев²,
Е.А. Чернышев², М.Ю. Антипин²¹Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва³Иркутский государственный педагогический университет

Статья поступила 30 июня 2009 г.

С доработки — 30 ноября 2009 г.

Кристаллические структуры безводного 1-герматранола и его комплекса с HCCl_3 за счет межмолекулярных водородных связей являются centrosимметричными димерами. В кристалле герматранола аксиальные и экваториальные атомы кислорода двух его молекул объединены водородными связями в восьмичленный координационный цикл. В комплексе с HCCl_3 две молекулы герматранола аналогично связаны в димеры, а оба аксиальных атома кислорода имеют Н-связь с HCCl_3 . Аксиальная связь $\text{Ge}-\text{O}$ в изученных структурах короче, чем экваториальные. В зависимости от числа и прочности водородных связей межатомные расстояния $\text{Ge}-\text{O}$ и $\text{Ge}-\text{N}$ заметно изменяются. Количественные оценки энергии Н-связей получены из квантово-химических расчетов модельных систем, содержащих молекулы 1-герматранола и HCCl_3 .

Ключевые слова: молекулярная структура, герматраны, герматранол, водородные связи, сокращенные межмолекулярные контакты.

Индивидуальный 1-герматранол, 1-гидроксигерматран ($\text{HOGe}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$, HOGe) и ряд его С-замещенных были впервые синтезированы в 1987 г. [1, 2] взаимодействием GeO_2 с *трис*-2-гидроксиэтиламином и его С-замещенными производными. Немного ранее этим путем был получен моногидрат герматранола состава 1:1 [3], образование и стабильность которого указывают на значительно большую гидролитическую устойчивость герматранового остова по сравнению с силатрановым, а также на повышенную способность кислородных атомов в герматраноле образовывать водородные связи.

Молекулярная структура гидрата 1-герматранола, синтезированного гидролизом 1-этоксигерматрана [4], была определена еще раньше [5]. В кристалле моногидрата $\text{HOGe}\cdot\text{H}_2\text{O}$ молекулы воды образуют две водородные связи с аксиальными атомами кислорода соседних молекул, формируя бесконечные цепи, параллельные оси *c* элементарной ячейки кристалла.

Способность герматранов к образованию водородной связи с другими протон-донорами и кислотами Льюиса до сих пор не изучена. В то же время в химии силатранов XSa этой проблеме уделено большое внимание [6, 7]. Способность силатранов образовывать водородные связи с хлороформом впервые установлена методом диэлектрических потерь при изучении проводимости в системе $\text{XSa}-\text{HCCl}_3-\text{C}_6\text{H}_6$ ($\text{X} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) [6]. При этом было показано, что центром координации является не атом азота, а два экваториальных атома кислорода. В силатранах с $\text{X} = \text{Et}, \text{Ph}$ молекула HCCl_3 связана межмолекулярной водородной связью (МВС) с экваториальными атомами кислорода. Первоначально атом водорода хлороформа образует бифуркационные водородные связи с двумя молекулами XSa . А при увеличении концен-

* E-mail: zelbst@rambler.ru

трации хлороформа HCCl_3 образуется Н-комплекс 1:1. Примечательно, что в системе EtOSa при избытке хлороформа образуется аддукт состава 2:1, в котором участвуют как аксиальные, так и экваториальные атомы кислорода [6]. В дальнейшем существование водородной связи хлороформа с аксиальным атомом кислорода 1-силатранола HOGa (структурным аналогом HOGa) было определено методом рентгеновской дифракции [8].

Комплексообразование HOGa с HCCl_3 до сих пор не изучено. Ликвидируя этот пробел в химии герматранов, методом рентгеновской дифракции мы изучили кристаллическую структуру Н-связанного комплекса герматранола с хлороформом $\text{HOGe}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N} \cdot \text{HCCl}_3$ — HOGa · HCCl_3 (I), а также безводного 1-герматранола $\text{HOGe}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ — HOGa (II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплекс I получен перекристаллизацией безводного герматранола из сухого хлороформа. Основные экспериментальные и кристаллографические данные приводятся в табл. 1, длины связей указаны в табл. 2. Общий вид молекулы представлен на рис. 1.

Т а б л и ц а 1

Основные экспериментальные и кристаллографические параметры для соединений I и II

Параметр	I	II
Брутто-формула	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{Ge}_1\text{N}_1\text{O}_4$	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Ge}_1\text{N}_1\text{O}_4$
Диффрактометр	Bruker APEX 2	Bruker Smart CCD 1000
Температура, К	100	110
$a, b, c, \text{Å}$	6,5577(11), 9,4347(16), 11,0556(18)	6,572(2), 6,970(2), 10,168(3)
α, β, γ , град.	85,364(4), 75,868(4), 72,496(3)	78,678(7), 72,388(6), 74,519(6)
$V, \text{Å}^3$	632,57(18)	424,4(2)
$d_{\text{выч}}, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	1,864	1,845
Простр. группа, Z	P-1, 2	P-1, 2
$F(000)$	356	240
$2\theta_{\text{max}}$, град.	62,30	59,14
Число измер. / независ. отражений (R_{int})	8198 / 3690 (0,0302)	3419 / 2325 (0,0310)
Число наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$	3192	2059
Количество уточняемых параметров	146	110
Коэффициент поглощения, см^{-1}	30,52	35,85
$R_1 (I > 2\sigma(I))$	0,0296	0,0497
wR_2 (все отражения)	0,0747	0,1173

Т а б л и ц а 2

Структурные параметры молекул (Å и град.) (I), (II), HOGa · H_2O (III),
и изоструктурном HOGa · HCCl_3 (IV)

Параметр	I	II	III [5]	IV [8]	Параметр	I	II	III [5]	IV [8]
N—Ge(Si)	2,135(2)	2,142(3)	2,146(9)	2,109(2)	ΔN	0,381(2)	0,387(3)	0,39(1)	0,388(2)
Ge(1)—O(4)	1,773(2)	1,779(3)	1,778(7)	1,659(2)	N...O	2,653(3)	2,651(4)	2,666(7)	2,556(3)
Ge(1)—O(1)	1,792(2)	1,797(3)	1,794(8)	1,664(2)	O—C, средн.	1,425(2)	1,425(5)	1,44(1)	1,425(3)
Ge(1)—O(2)	1,801(2)	1,806(3)	1,797(7)	1,672(2)	C—C, средн.	1,524(3)	1,529(3)	1,51(2)	1,519(3)
Ge(1)—O(3)	1,786(1)	1,787(3)	1,784(8)	1,677(2)	N—C, средн.	1,478(2)	1,480(5)	1,49(1)	1,477(3)
ΔGe	0,1714(2)	0,1835(5)	0,16(1)	0,167(7)	N(1)Ge(1)O(4)	176,46(7)	178,8(1)	178,3(7)	177,21(9)

Рис. 1. Общий вид комплекса 1-герматранола с хлороформом в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний

Структуры решены прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода метиленовых фрагментов рассчитаны из геометрических соображений и включены в уточнение с величинами эквивалентных тепловых параметров, зависящими от связанных с ними атомов углерода ($U_{eq}(H) = 1,2U_{eq}(C)$). Атомы Н гидроксильных групп выявлены из разностных Фурье-синтезов электронной плотности, величины их тепловых параметров уточнены аналогично ($U_{eq}(H) = 1,5U_{eq}(O)$). Все расчеты выполнены по программному комплексу SHELXTL-97 V.5.10 [9]. CIF-файлы, содержащие полную информацию об исследованных структурах депонированы в CCDC под номерами 732150 и 732149 и могут быть получены на интернет-сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

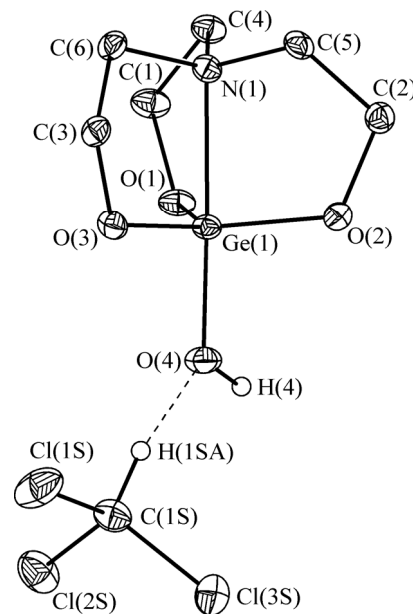
Все квантово-химические расчеты проведены с полной оптимизацией геометрии с использованием программы Gaussian-03 [13]. Полные энергии вычислены в рамках теории функционала плотности (гибридный функционал M05-2x [10]) с применением расширенного базисного набора 6-311++G(d,p), включающего диффузные и поляризационные функции для всех типов атомов. Принадлежность оптимизированных атомных конфигураций к минимумам доказана на основе анализа матрицы вторых производных. При расчете энергий Н-связей учитывалась поправка на энергию нулевых колебаний.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В молекулах **I** и **II** атом германия имеет искаженную тригонально-бипирамидальную конфигурацию и выходит из плоскости экваториальных атомов кислорода на 0,17 и 0,16 Å соответственно. Межатомное расстояние $Ge \leftarrow N$ в структуре **I** составляет 2,135(2) Å, а в **II** это расстояние больше на ~0,01 Å (см. табл. 1). В гидрате $HOGe \cdot H_2O$ (**III**) межатомное расстояние $Ge \leftarrow N$ еще больше.

На первый взгляд, в структурах **II** и **III** электроноакцепторное влияние аксиальной гидроксильной группы на связь $Ge \leftarrow N$ несколько слабее, чем в **I**. Действительно, образование прочных водородных связей группой OH одной молекулы с $CHCl_3$ и экваториальным атомом кислорода другой сокращает межатомное расстояние $N \rightarrow Ge$. Однако в гидрате $HOGe$ Н-связи намного более прочные, но межатомное расстояние несколько больше, чем в **I** и **II**. По-видимому, Н-связи способны как несколько усилить электроноакцепторное влияние атома кислорода, так и уменьшать его.

Можно предположить, что участие в них аксиального и/или экваториальных атомов кислорода приводит к изменению характера $n-\sigma^*$ -взаимодействий с участием неподеленных электронных пар (НЭП) атомов кислорода и разрыхляющих орбиталей связей $Ge-O$ и $Ge-N$. Прежде всего необходимо отметить распределение длин связей $Ge-O$. В молекуле герматранола **II**, его гидрата **III** и комплекса с хлороформом **I** аксиальная связь $Ge(1)-O(4)$ оказывается заметно короче экваториальных (на $0,02 \div 0,03$ Å, см. табл. 2). Наименьшие различия наблюдаются в свободном $HOGe$, а наибольшие — в структуре его гидрата [5]. В **I** и **II** экваториальные связи также неодинаковы. Самая длинная из них участвует в водородной связи с гидроксильной группой соседней молекулы. Валентные связи O_4-H_4 и $Ge-O_3$ в **I** лежат почти в одной плоскости и направлены в разные стороны, соответствующий торсионный угол $178,4^\circ$. Практически в этой же плоскости находится экваториальный атом кислорода O'_2 (выход атома O'_2 из



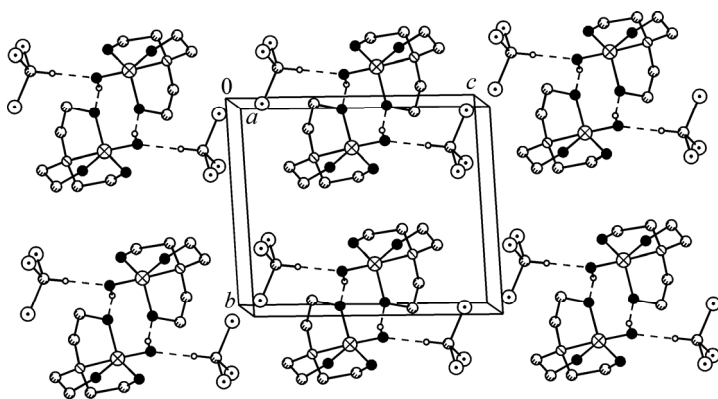


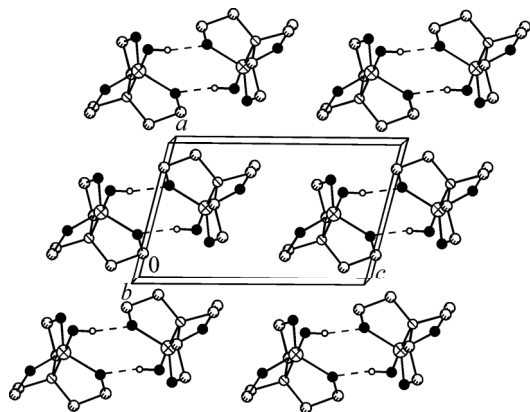
Рис. 2. Объединенные водородными связями димеры в кристалле I

этой плоскости — $\Delta O'_2$ — составляет всего $0,15 \text{ \AA}$). Водородной связью $O_4-H_4 \dots O'_2$ молекулы HOGa объединены в димеры. При этом, как уже отмечалось, связь Ge—O₃ анти-*перу*-планарна связи O_4-H_4 . Это указывает, что НЭП атома кислорода O_4 анти-*перу*-планарна связям Ge—O₁ и Ge—O₂; угол между НЭП аксиального кислорода и связью Ge—O составляет примерно 180° . Подобное расположение НЭП атомов кислорода благоприятно для соответствующих $n-\sigma^*$ -взаимодействий и удлиняет две из трех экваториальных связей Ge—O. В III экваториальные связи Ge—O фактически одинаковы, очевидно, причиной этого является их участие в прочных водородных связях $O-H \dots O$ с сольватными молекулами H_2O .

В кристаллической упаковке I и II, как уже отмечалось, молекулы HOGa образуют centrosymmetric димеры за счет связей $O_{акс}-H \dots O'_{экс}$ (рис. 2 и 3). При этом в I каждый аксиальный атом кислорода O(4) соединен водородной связью с молекулой $CHCl_3$. Взаимодействия между димерами осуществляется слабыми межатомными связями $C \dots O$ и $C-H \dots Cl$. Фактически, характер упаковки в кристаллах I и II почти одинаков (см. рис. 2 и 3), несмотря на присутствие в упаковке I молекул хлороформа. Комплексы I и IV изоструктурны. Различия в объеме и параметрах элементарной ячейки I и IV не превышают 2 %.

Для количественной оценки прочности димеров HOGa и влияния H-связей на координационное взаимодействие Ge...N проведены квантово-химические расчеты (M05-2x/6-311++G(d,p)). В качестве модельных систем использован изолированный димер HOGa как с участием $CHCl_3$ (I), так и в его отсутствие (II). Общий вид этих димеров фактически такой же, как и в изученных нами кристаллических структурах. Также выполнены квантово-химические расчеты комплекса HOGa· $CHCl_3$ 1:1 и изолированной молекулы HOGa. Среди гибридных функционалов выбран M05-2x [10], позволяющий наилучшим образом воспроизводить структурные параметры слабо связанных ассоциатов [11]. Для уменьшения возможных ошибок в величинах полных энергий рассчитанных молекул и димеров базисный набор включает в себя диффузные и поляризионные функции как для атомов водорода, так и для остальных атомов.

Рассчитанные межатомные расстояния Ge(1)...N(1) в I на $0,1 \text{ \AA}$ короче, чем в димере II



(табл. 3), что указывает на заметную роль молекулы $CHCl_3$ в перераспределении длин связей атома Ge. В димере II интервал изменения связей Ge—O оказался наибольшим. Сравнение структурных параметров координационного узла атома Ge в изолированном комплексе HOGa· $CHCl_3$ и молекуле HOGa свидетельствует, что различия длин связей Ge—O в первом случае намного меньше, чем во втором. Это указывает на исключение в комплексе HOGa· $CHCl_3$ одной из неподеленных электронных

Рис. 3. Объединенные водородными связями димеры в кристалле II

Т а б л и ц а 3

Основные структурные параметры (Å) изолированных димеров **I** и **II**, комплекса $\text{HOGa} \cdot \text{CHCl}_3$ (**I**) и молекулы HOGa (**II**) по данным квантово-химических расчетов

Связь	I	II	$\text{HOGa} \cdot \text{CHCl}_3$	HOGa	Связь	I	II	$\text{HOGa} \cdot \text{CHCl}_3$	HOGa
Ge(1)—N(1)	2,285	2,381	2,282	2,340	O(4)...O(2')	2,738	2,780		
Ge(1)—O(1)	1,792	1,787	1,791	1,802	H(4)...O(2)	1,793	1,811		
Ge(1)—O(2)	1,809	1,811	1,797	1,793	H(1SA)...O(4)	2,140		2,242	
Ge(1)—O(3)	1,795	1,793	1,796	1,788	Δ_{Ge}	0,284	0,348	0,273	0,313
Ge(1)—O(4)	1,765	1,757	1,779	1,769					

пар аксиального атома O(4) из $n-\sigma^*$ -взаимодействия с экваториальными связями Ge—O, что привело к выравниванию их длин.

Выполненные ранее квантово-химические расчеты 1-фторгерматрана [12] показали, что в этой молекуле присутствует также и прочное взаимодействие типа $n-\sigma^*$ с участием электронных пар атома F и разрыхляющей орбитали связи Ge ← N. Аналогично галогенгерматранам, возможно взаимодействие между электронными парами аксиального атома O(4) и разрыхляющей орбиталью связи Ge ← N. Наличие взаимодействия такого типа объясняет меньшую, по сравнению с экваториальными связями Ge—O, длину аксиальной связи Ge(1)—O(4). Участие одной НЭП атомов O(4) в водородной связи с молекулой HCCl_3 ослабляет $n-\sigma^*$ -взаимодействие, что удлиняет связь Ge(1)—O(4) в комплексе FGa [12]. Длина связи N → Ge при этом оказывается наименьшей из всех рассчитанных моделей (2,282 Å).

В отличие от этого, в димере **II** наблюдается противоположная тенденция. Участие атома O(2) в водородной связи с гидроксильной группой соседней молекулы HOGa исключает одну НЭП атома O(2) из взаимодействия $n-\sigma^*$ с аксиальной связью Ge(1)—O(4), что приводит к укорочению последней по сравнению с изолированной молекулой HOGa . Длина связи Ge(1) ← N(1) оказывается максимальной. В димере **I** возможна реализация обеих описанных тенденций.

Все это подтверждается количественными оценками. Взаимодействие между молекулами HOGa и HCCl_3 в изолированном комплексе $\text{HOGa} \cdot \text{HCCl}_3$ сильнее, чем водородная связь в димере **II** (10,5 и 6,0 ккал/моль соответственно). Неудивительно, что в димере **I** длина связи Ge(1) ← N(1) почти равна аналогичной связи в $\text{HOGa} \cdot \text{CHCl}_3$, а связь Ge(1)—O(4) лишь незначительно длиннее, чем в **II**. Суммарная энергия всех четырех водородных связей в димере **I** превышает сумму удвоенных величин Н-связей в изолированном комплексе $\text{HOGa} \cdot \text{HCCl}_3$ и молекуле HOGa (38,6 и 33,0 ккал/моль). Это вызвано упрочнением Н-связи C(1SA)—H(1SA)...O(4) до 13,6 ккал/моль. Прочность связи O(4)—H(4)...O(2) фактически не изменилась.

Таким образом, комплексообразование HOGa с HCCl_3 приводит к заметному укорочению связи N → Ge и соответствующему удлинению аксиальной связи Ge(1)—O(4) за счет изменения $n-\sigma^*$ -взаимодействий с участием аксиальных и экваториальных атомов кислорода. В кристалле эти изменения менее заметны, по-видимому, из-за влияния слабых взаимодействий C—H...O между димерами.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ (НШ-255.2008.3) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 09-03-00669).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронков М.Г., Овчинникова З.А., Барышок В.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1987. – № 4. – С. 880 – 882.
2. Воронков М. Г., Овчинникова З.А., Барышок В.П. // Журн. общ. химии. – 1987. – 57, № 11. – С. 2643 – 2644.

3. Миронов В.Ф., Гар Т.К., Хромова Н.Ю., Фрид О.Д. // Там же. – 1986. – **56**. – С. 638.
4. Гар Т.К., Хромова Н.Ю. и др. // Там же. – 1979. – **49**, №7. – С. 1616.
5. Гуркова С.Н., Гусев А.И., Алексеев Н.В. и др. // Журн. структур. химии. – 1985. – **26**, № 2. – С. 154 – 157.
6. Четверикова В.А., Грищенко А.С., Коган В.А. и др. // Журн. общ. химии. – 1970. – **40**, № 6. – С. 1285 – 1288.
7. Четверикова В.А., Коган В.А., Зелчан Г.И. и др. // Там же. – 1970. – **40**, № 6. – С. 1282 – 1285.
8. Корлюков А.А., Лысенко К.А., Антипин М.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. – 2003. – **48**, № 11. – С. 1775 – 1779.
9. Sheldrick G.M. // SHELXTL-97.V.5.10, 1997, Bruker AXS Ins., Madison, WI-53719, USA.
10. Zhao Ya., Truhlar D. G. // J. Chem. Theory Comput. – 2006. – N 2. – P. 364.
11. Zhao Ya., Truhlar D. G. // Ibid. – P. 1009.
12. Ignatyev I.S., Sundius T.R., Vrazhnov D.V. et al. // J. Organometal. Chem. – 2007. – **692**. – P. 5697.
13. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A. Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.