

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПОЛУГИДРАТА 4,7,13,16,21,24-ГЕКСАОКСА-1,10-ДИАЗОНИАБИЦИКЛО[8.8.8]ГЕКСАКОЗАНА НИТРАТА-ГИДРОГЕННИТРАТА ПЕРХЛОРАТА

© 2007 А. Н. Чехлов*

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

Статья поступила 13 июня 2006 г.

Получен и методом РСА изучен кристаллический аддукт 2.2.2-криптанда, азотной и хлорной кислот состава $[\text{H}_2(\text{Crypt-222})\cdot 0,52\text{H}_2\text{O}]^{2+}\cdot \text{ClO}_4^-\cdot \text{NO}_3^-\cdot \text{HNO}_3$ (I). Триклинная структура I (пространственная группа $P\bar{1}$, $a = 10,176$, $b = 11,272$, $c = 12,870$ Å, $\alpha = 78,61$, $\beta = 76,62$, $\gamma = 79,88^\circ$, $Z = 2$) расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении до $R = 0,062$ по всем 3642 независимым измерениям отражениям (автодифрактометр CAD-4, λMoK_α). Структура I содержит дикатион 2.2.2-криптанда с конформацией типа *эндо-эндо*, при которой два атома Н при двух его протонированных атомах N направлены внутрь его полости, в которой находится молекула воды, имеющая заселенность позиции 0,52. Тетраэдрический анион ClO_4^- в I разупорядочен. В I у димера $\text{NO}_3^-\cdot \text{HNO}_3$ его атом Н разупорядочен по двум близким позициям с заселенностями 0,33 и 0,67; и этот димер образован одной разупорядоченной и очень сильной водородной связью типа $\text{N}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{N}$ между молекулой азотной кислоты и ее анионом.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ монокристаллов, соли 2.2.2-криптанда, соли азотной и хлорной кислот.

2.2.2-Криптанд (или 4,7,13,16,21,24-гексаокса-1,10-диазабицикло[8.8.8]гексакозан), являясь двухкислотным основанием (третичным диамином), образует соли с различными кислотами, кристаллические структуры которых представляют определенный интерес для супрамолекулярной химии [1]. В данной работе нами получен его аддукт с азотной и хлорной кислотами: полуhydrat 4,7,13,16,21,24-гексаокса-1,10-дiazониабицикло[8.8.8]гексакозан нитрат-гидрогеннитрат перхлорат, и методом РСА изучена кристаллическая структура этого аддукта состава $[\text{H}_2(\text{Crypt-222})\cdot 0,52\text{H}_2\text{O}]^{2+}\cdot \text{ClO}_4^-\cdot \text{NO}_3^-\cdot \text{HNO}_3$ (I), где гидрогеннитрат = азотная кислота и $[\text{H}_2(\text{Crypt-222})\cdot 0,52\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ — дикатион 2.2.2-криптанда** с находящейся внутри его полости молекулой воды, имеющей заселенность позиции 0,52. Подобные кристаллические аддукты (соли) 2.2.2-криптанда с двумя разными кислотами структурно изучены мало [2, 3].

Экспериментальная часть. Аддукт (соль) I получили следующим способом. В этаноле растворили кристаллический 2.2.2-криптанд и к его раствору прикапали концентрированные водные растворы хлорной HClO_4 и азотной HNO_3 кислот в точном мольном соотношении 1:1:2 и их смесь оставили испаряться при комнатной температуре. Спустя несколько суток на дне и стенках сосуда отложились бесцветные прозрачные кристаллы аддукта I.

* E-mail: anche@icp.ac.ru

** Далее в статье дикатион 2.2.2-криптанда (с двумя протонированными узловыми атомами азота) для краткости называется 2.2.2-дикатионом.

Параметры элементарной ячейки кристалла и трехмерный набор интенсивностей отражений для PCA получены на рентгеновском автодифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 (MoK α -излучение, графитовый монохроматор). Кристаллы I — триклинные: [C₁₈H₃₈N₂O₆·0,52H₂O]²⁺·ClO₄⁻·NO₃⁻·HNO₃, $M = 612,35$; $a = 10,176(3)$, $b = 11,272(3)$, $c = 12,870(4)$ Å, $\alpha = 78,61(3)$, $\beta = 76,62(2)$, $\gamma = 79,88(2)^\circ$, $V = 1394,7(7)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 1,458$ г/см³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2,19$ см⁻¹, пространственная группа $P\bar{1}$.

Интенсивности 3835 отражений измерены в полусфере обратного пространства ($2\theta \leq 45^\circ$) методом $\omega/2\theta$ -сканирования с двойникового кристалла (размерами 0,35 × 0,50 × 0,80 мм), изолированного в тонкостенном стеклянном капилляре для предохранения от распада. При измерении интенсивностей использовали специальный режим, при котором финальное сканирование выполняли для всех, в том числе и для очень слабых отражений. После усреднения интенсивностей 193 пар эквивалентных отражений $hk0$ и $\bar{h}\bar{k}0$ ($R_{\text{int}} = 0,030$) рабочий массив измеренных $F^2(hkl)$ и $\sigma(F^2)$ составили 3642 независимых отражения.

Структура I расшифрована прямым методом по программе SHELXS-97 [4] и уточнена полноматричным МНК (относительно F^2) по программе SHELXL-97 [4] в приближении анизотропных тепловых колебаний для неводородных атомов. В уточнении МНК использовали почти все отражения из рабочего массива (в том числе и очень слабые с $I < 2\sigma(I)$), за исключением нескольких отражений с плохо согласующимися измеренными и вычисленными величинами F^2 .

Вначале прямым методом получили упорядоченную модель структуры I. После ее анизотропного уточнения МНК в синтезе Фурье разностной электронной плотности выявили четыре заметных пика $\Delta\rho$, которые однозначно интерпретировали как вторые, менее заселенные позиции атомов O аниона ClO₄⁻. Таким образом, в структуре I тетраэдрический анион ClO₄⁻ оказался разупорядоченным и имеющим две различающиеся ориентации — основную и побочную. При последующем уточнении МНК на длины всех связей Cl—O и на все межатомные расстояния O···O у разупорядоченного аниона ClO₄⁻ налагали мягкие условия равенства типов DFIX и SADI [2]. При этом, чтобы эти условия лучше выполнялись, позицию атома хлора расщепили на две очень близкие позиции Cl и Cl'. Общие заселенности позиций (основной и побочной) всех разупорядоченных атомов аниона ClO₄⁻ далее уточняли МНК наряду с их координатами и анизотропными тепловыми параметрами U_{ij} .

В разностном синтезе Фурье объективно локализовали позиции всех атомов H 2.2.2-дикатиона и затем их координаты и изотропные тепловые параметры $U_{\text{изо}}$ вычисляли по модели "всадника" [2] в процедуре уточнения МНК структуры I. В разностном синтезе выявили также одну позицию атома H димера NO₃⁻·HNO₃. Эта позиция находилась приблизительно на равном расстоянии ~1,2 Å от двух ближайших к ней атомов O двух мономеров данного димера. Детальный анализ этой позиции показал, что она не может быть одиночной, а в действительности представляет собой две близкие разупорядоченные позиции H(1b) и H(1c), заселенности которых далее уточняли МНК и они получились равными 0,33 и 0,67 соответственно. При этом у этих позиций уточняли МНК и их координаты с наложением мягких геометрических ограничений на короткие межатомные расстояния с их участием.

В разностном синтезе Фурье объективно локализовали также две полужаселенные позиции H(1w) и H(2w) атомов H полужаселенной молекулы воды, находящейся внутри полости 2.2.2-дикатиона. У всех атомов этой молекулы воды — O(w), H(1w) и H(2w) уточняли МНК их общую заселенность, причем у атомов H(1w) и H(2w) их координаты уточняли МНК с наложением мягких геометрических ограничений.

В разностном синтезе Фурье вблизи и внутри димера NO₃⁻·HNO₃ обнаружили также несколько достаточно заметных пиков $\Delta\rho$, свидетельствующих о некоторой общей разупорядоченности данного димера. Параметры этих пиков, включая их малые заселенности, уточняли

Т а б л и ц а 1

Координаты ($\times 10^4$) и изотропные тепловые параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) атомов в кристаллической структуре I

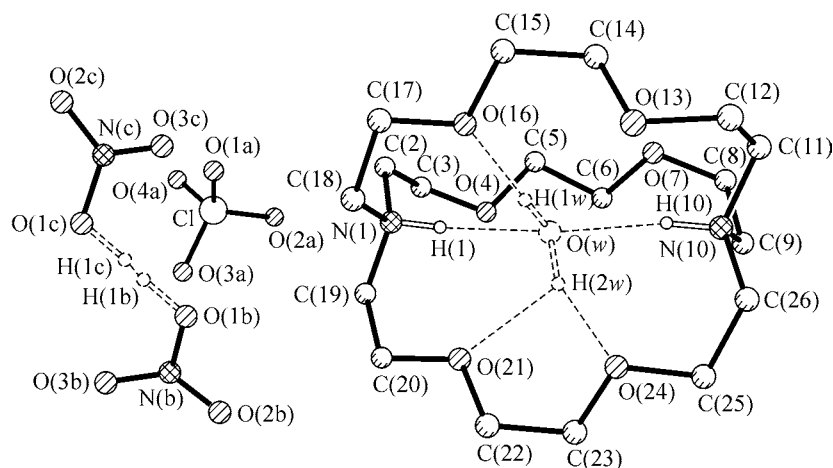
Атом	x	y	z	U	Атом	x	y	z	U
N(1)	2633(2)	1958(2)	4238(2)	45,2(6)	C(25)	7927(3)	3428(3)	1177(2)	58,4(8)
H(1)	3357	1934	3671	46	C(26)	7438(3)	3413(3)	171(3)	63,6(9)
C(2)	2003(3)	817(2)	4359(3)	54,5(8)	O(w)	4732(4)	2321(3)	2209(3)	45(1)
C(3)	2985(3)	-333(3)	4561(2)	55,3(8)	H(1w)	3910(28)	2802(27)	2063(24)	54
O(4)	4277(2)	-251(2)	3862(1)	51,3(5)	H(2w)	5309(29)	2834(27)	2333(23)	54
C(5)	4315(3)	-385(3)	2780(2)	56,7(8)	—	—	—	—	—
C(6)	5749(3)	-288(4)	2180(2)	70,7(9)	Cl	-2(4)	340(3)	7506(3)	56,6(5)
O(7)	5719(2)	14(2)	1061(1)	55,5(6)	O(1a)	-512(4)	1086(3)	6634(3)	90(1)
C(8)	7043(3)	49(3)	396(2)	51,9(8)	O(2a)	1134(5)	-451(5)	7101(4)	98(2)
C(9)	7656(3)	1162(2)	398(2)	51,7(7)	O(3a)	317(5)	1031(5)	8179(4)	99(2)
N(10)	6725(2)	2341(2)	218(2)	45,5(6)	O(4a)	-1004(5)	-366(5)	8136(4)	117(2)
H(10)	6024	2339	803	46	Cl'	-47(8)	166(7)	7627(7)	56,6
C(11)	6116(3)	2455(3)	-760(2)	60,6(8)	O(1a')	-1274(9)	877(10)	7422(10)	95(3)
C(12)	5068(3)	3578(3)	-885(2)	63,8(9)	O(2a')	515(13)	-531(12)	6790(10)	110(5)
O(13)	4047(2)	3674(2)	67(2)	55,4(6)	O(3a')	897(12)	942(11)	7647(11)	126(8)
C(14)	3093(3)	2831(3)	243(3)	64,0(9)	O(4a')	-301(12)	-610(10)	8619(8)	95(4)
C(15)	1873(3)	3170(3)	1081(2)	65,8(9)	N(b)	1250(6)	3624(5)	7617(5)	63(1)
O(16)	2260(2)	2992(2)	2098(2)	62,5(6)	O(1b)	786(3)	3757(3)	6755(2)	77(1)
C(17)	1137(3)	3151(3)	2973(2)	59,2(9)	H(1b)	-216(39)	3767(35)	6938(31)	92
C(18)	1687(3)	3099(3)	3962(3)	63,5(9)	O(2b)	2453(3)	3348(3)	7546(2)	90(1)
C(19)	3182(3)	2005(3)	5214(2)	58,4(8)	O(3b)	466(4)	3855(5)	8452(4)	94(1)
C(20)	4002(3)	3028(3)	5040(2)	58,4(8)	N(c)	-2128(8)	3652(5)	6354(6)	67(2)
O(21)	5061(2)	2904(2)	4115(2)	59,1(6)	O(1c)	-1701(3)	3816(3)	7179(2)	75(1)
C(22)	5909(3)	3841(3)	3872(3)	69,5(9)	H(1c)	-693(20)	3735(18)	7018(16)	90
C(23)	7141(3)	3513(3)	3041(2)	65,7(9)	O(2c)	-3300(4)	3431(3)	6539(3)	89(1)
O(24)	6777(2)	3533(2)	2035(2)	61,2(6)	O(3c)	-1414(5)	3749(6)	5465(4)	113(2)

Примечание. Для неводородных атомов приведены эквивалентные изотропные тепловые параметры $U = U_{\text{эkv}}$, вычисленные как одна треть следа ортогонализированного тензора U_{ij} . Заселенности позиций разупорядоченных атомов равны: 0,517(7) для O(w), H(1w) и H(2w); 0,73(1) для Cl, O(1a), O(2a), O(3a) и O(4a); 0,27(1) для Cl', O(1a'), O(2a'), O(3a') и O(4a'); 0,33(3) для H(1b); 0,67(3) для H(1c). Близким позициям Cl и Cl' приписаны общие для них анизотропные тепловые параметры U_{ij} .

МНК в изотропном приближении (в последнем цикле МНК они были зафиксированы), однако в табл. 1 они не приведены, поскольку построенные из них и других атомов молекулярные фрагменты не поддаются интерпретации.

В последнем цикле полноматричного уточнения у всех 415 варьируемых параметров структуры I их абсолютные сдвиги были меньше $0,001\sigma$. Заключительные координаты и тепловые параметры атомов приведены в табл. 1 (в примечании к ней указаны заселенности позиций разупорядоченных атомов).

Конечные показатели уточнения: $R = 0,047$ и $wR_2 = 0,114$ — по 3050 наблюдаемым отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$; $R = 0,062$ и $wR_2 = 0,146$ — по всем 3642 независимым измеренным отражениям; добротность "подгонки" $S = 1,04$ (определение величин wR_2 и S дано в [4]). В финальном разностном синтезе Фурье: $-0,18 < \Delta\rho < 0,17 \text{ e\AA}^{-3}$. Используемые f -кривые и аномально-дисперсионные поправки к ним ($\Delta f'$ и $\Delta f''$) взяты из [5].



Строение аддукта $[H_2(\text{Crypt-222}) \cdot 0,52H_2O]^{2+} \cdot ClO_4^- \cdot NO_3^- \cdot$

$\cdot HNO_3$ (I) в кристалле.

Заселенность позиции молекулы воды (внутри полости 2.2.2-дикатиона) равна 0,517(7). Атом Н димера $NO_3^- \cdot HNO_3$ разупорядочен по двум близким позициям Н(1b) и Н(1c) с заселенностями 0,33 и 0,67 соответственно. Атомы Н при атомах углерода 2.2.2-дикатиона и малозаселенные позиции атомов разупорядоченного аниона ClO_4^- для ясности не показаны. Одинарными штриховыми линиями указаны водородные связи

Результаты и их обсуждение. Кристаллическая структура I содержит симметрически независимые — один 2.2.2-дикатион с молекулой воды в его полости, имеющей заселенность позиции 0,52, один разупорядоченный анион ClO_4^- и один разупорядоченный димер $NO_3^- \cdot HNO_3$. Строение аддукта I в кристалле показано на рисунке; длины связей, валентные и основные торсионные углы даны в табл. 2.

В структуре I 2.2.2-дикатион имеет конформацию распространенного типа *эндо-эндо*, при котором его атомы Н(1) и Н(10) (протонирующие атомы N(1) и N(10)) направлены внутрь его полости. Эта конформация характеризуется торсионными углами τ в табл. 2. Как видно, у данного дикатиона почти все его углы τ вида $X-C-C-Y$ ($X, Y = N, O$), кроме $O(4)-C(5)-C(6)-O(7)$, половина углов τ вида $C-N-C-C$ и три (из 12) углов τ вида $C-O-C-C$ *син-кли*-нальные (типа *gou*), т.е. находятся в диапазоне $\pm (60 \pm 30)^\circ$, и все остальные углы τ — *анти-пери*-планарные (типа *транс*), т.е. находятся в диапазоне $180 \pm 30^\circ$. Из величин торсионных углов τ в табл. 2 видно также, что 2.2.2-дикатион в структуре I не имеет какой-либо приближенной симметрии. Расстояние между его атомами N(1) и N(10) равно 5,837(4) Å.

В структуре I 2.2.2-дикатион имеет следующие средние длины ковалентных связей: N^+-C 1,501(2), $O-C$ 1,420(2) и $C-C$ 1,497(6) Å. Его средняя длина связей N^+-C почти совпадает со среднестатистической, а средние длины связей $O-C$ и $C-C$ немного и заметно меньше соответствующих среднестатистических длин связей: $N^+(sp^3)-C(sp^3)$ 1,502(15) Å для фрагментов $HN^+(C)_3$; $O-C(sp^3)$ 1,426(11) Å для фрагментов $C\#-O-CH_2-C\#$; $C(sp^3)-C(sp^3)$ 1,524(14) Å для фрагментов $C\#-CH_2-CH_2-C\#$ [6]. Подобное эффективное сокращение внутрициклических связей $C-C$ хорошо известно для краун-эфиров [7]. Заметим также, что у 2.2.2-дикатиона в I все валентные углы $C-N-C$ и $C-O-C$ немного или заметно больше идеального тетраэдрического угла $109,5^\circ$.

В структуре I внутри 2.2.2-дикатиона находится полужаселенная позиция молекулы воды. Атомы Н(1) и Н(10) при двух атомах N 2.2.2-дикатиона образуют с позицией O(w) атома кислорода этой молекулы воды две водородные связи (Н-связи) $N(1)-H(1) \cdots O(w)$ и $N(10)-H(10) \cdots O(w)$, и два атома Н(1w) и Н(2w) молекулы воды образуют с атомами O 2.2.2-дикатиона две прочные Н-связи $O(w)-H(1w) \cdots O(16)$ и $O(w)-H(2w) \cdots O(24)$ и одну более слабую Н-связь $O(w)-H(2w) \cdots O(21)$ (см. рисунок и табл. 3).

В структуре I оба атома Н(1) и Н(10) 2.2.2-дикатиона имеют также несколько сокращенные внутрикатионные контакты типа $N^+-H \cdots O$ с тремя соседними эфирными атомами O каждый: Н(1) с O(4), O(16) и O(21); Н(10) с O(7), O(13) и O(24). Диапазон расстояний $H \cdots O$ у этих контактов равен 2,43—2,64 Å, и, по-видимому, их можно рассматривать как очень слабые внутрикатионные трифуркатные Н-связи типа $N^+-H(\cdots O)_3$.

Т а б л и ц а 2

Длины связей d (Å), валентные φ и основные торсионные τ углы (град.) в структуре I

Связь	d	Связь	d	Связь	d
Cl—O(1a)	1,406(4)	O(7)—C(8)	1,421(3)	C(20)—O(21)	1,420(3)
Cl—O(2a)	1,395(4)	C(8)—C(9)	1,497(4)	O(21)—C(22)	1,422(3)
Cl—O(3a)	1,396(5)	N(10)—C(9)	1,502(3)	C(22)—C(23)	1,491(4)
Cl—O(4a)	1,406(5)	N(10)—C(11)	1,501(3)	C(23)—O(24)	1,422(3)
—	—	N(10)—C(26)	1,500(3)	O(24)—C(25)	1,416(3)
N(1)—C(19)	1,502(3)	C(11)—C(12)	1,513(4)	C(25)—C(26)	1,494(4)
N(1)—C(18)	1,500(3)	C(12)—O(13)	1,420(3)	—	—
N(1)—C(2)	1,500(3)	O(13)—C(14)	1,426(3)	N(b)—O(1b)	1,277(5)
C(2)—C(3)	1,510(4)	C(14)—C(15)	1,492(4)	N(b)—O(2b)	1,195(5)
C(3)—O(4)	1,417(3)	C(15)—O(16)	1,419(3)	N(b)—O(3b)	1,225(8)
O(4)—C(5)	1,422(3)	O(16)—C(17)	1,421(3)	N(c)—O(1c)	1,292(6)
C(5)—C(6)	1,496(4)	C(17)—C(18)	1,492(4)	N(c)—O(2c)	1,220(9)
C(6)—O(7)	1,418(3)	C(19)—C(20)	1,492(4)	N(c)—O(3c)	1,201(9)
Угол	φ	Угол	φ	Угол	φ
O(1a)ClO(2a)	109,0(3)	C(6)O(7)C(8)	112,6(2)	N(1)C(19)C(20)	112,7(2)
O(1a)ClO(3a)	111,7(3)	O(7)C(8)C(9)	113,7(2)	C(19)C(20)O(21)	107,9(2)
O(1a)ClO(4a)	109,2(4)	C(8)C(9)N(10)	114,2(2)	C(20)O(21)C(22)	112,6(2)
O(2a)ClO(3a)	111,2(4)	C(9)N(10)C(11)	112,3(2)	O(21)C(22)C(23)	109,2(2)
O(2a)ClO(4a)	108,3(4)	C(9)N(10)C(26)	110,9(2)	C(22)C(23)O(24)	110,6(3)
O(3a)ClO(4a)	107,4(3)	C(11)N(10)C(26)	111,9(2)	C(23)O(24)C(25)	112,6(2)
C(19)N(1)C(18)	111,0(2)	N(10)C(11)C(12)	112,8(2)	O(24)C(25)C(26)	108,4(2)
C(19)N(1)C(2)	112,1(2)	C(11)C(12)O(13)	112,9(2)	C(25)C(26)N(10)	114,5(2)
C(18)N(1)C(2)	112,8(2)	C(12)O(13)C(14)	112,8(2)	O(1b)N(b)O(2b)	117,5(5)
N(1)C(2)C(3)	112,9(2)	O(13)C(14)C(15)	110,2(2)	O(1b)N(b)O(3b)	119,0(4)
C(2)C(3)O(4)	111,4(2)	C(14)C(15)O(16)	109,1(2)	O(2b)N(b)O(3b)	123,4(4)
C(3)O(4)C(5)	114,1(2)	C(15)O(16)C(17)	113,3(2)	O(1c)N(c)O(2c)	115,6(7)
O(4)C(5)C(6)	106,2(2)	O(16)C(17)C(18)	108,0(2)	O(1c)N(c)O(3c)	121,1(7)
C(5)C(6)O(7)	107,2(2)	N(1)C(18)C(17)	114,6(2)	O(2c)N(c)O(3c)	123,3(5)
Угол	τ	Угол	τ	Угол	τ
C(19)N(1)C(2)C(3)	-57,7(3)	C(26)N(10)C(11)C(12)	-60,3(3)	C(18)N(1)C(19)C(20)	-61,9(3)
C(18)N(1)C(2)C(3)	176,1(2)	C(9)N(10)C(11)C(12)	174,2(2)	C(2)N(1)C(19)C(20)	170,9(2)
N(1)C(2)C(3)O(4)	-44,6(3)	N(10)C(11)C(12)O(13)	-52,3(4)	N(1)C(19)C(20)O(21)	-56,1(3)
C(2)C(3)O(4)C(5)	-75,6(3)	C(11)C(12)O(13)C(14)	-74,2(4)	C(19)C(20)O(21)C(22)	179,8(3)
C(3)O(4)C(5)C(6)	-179,3(3)	C(12)O(13)C(14)C(15)	-166,2(2)	C(20)O(21)C(22)C(23)	168,8(3)
O(4)C(5)C(6)O(7)	-159,8(3)	O(13)C(14)C(15)O(16)	-67,6(3)	O(21)C(22)C(23)O(24)	67,2(4)
C(5)C(6)O(7)C(8)	-175,9(3)	C(14)C(15)O(16)C(17)	-172,9(2)	C(22)C(23)O(24)C(25)	170,1(3)
C(6)O(7)C(8)C(9)	-75,2(3)	C(15)O(16)C(17)C(18)	-172,9(3)	C(23)O(24)C(25)C(26)	178,0(2)
O(7)C(8)C(9)N(10)	-48,6(3)	O(16)C(17)C(18)N(1)	-55,9(4)	O(24)C(25)C(26)N(10)	-63,4(3)
C(8)C(9)N(10)C(11)	-50,9(3)	C(17)C(18)N(1)C(2)	-55,6(3)	C(25)C(26)N(10)C(9)	-60,5(3)
C(8)C(9)N(10)C(26)	-176,9(2)	C(17)C(18)N(1)C(19)	177,6(3)	C(25)C(26)N(10)C(11)	173,2(2)

Как сказано выше, в структуре I тетраэдрический анион ClO_4^- разупорядочен — имеет две различные ориентации (основную и побочную), которым соответствуют два набора позиций

Т а б л и ц а 3
Геометрические параметры водородных связей
в кристаллической структуре I

Н-связь X—H...O	Расстояние, Å			Угол, град. X—H...O
	X—H	H...O	X...O	
N(1)—H(1)...O(w)	0,91	2,09	2,976(4)	165
N(10)—H(10)...O(w)	0,91	1,97	2,875(4)	171
O(1b)—H(1b)...O(1c)	0,99(4)	1,46(4)	2,454(4)	178(5)
O(1c)—H(1c)...O(1b)	0,99(3)	1,47(3)	2,454(4)	174(3)
O(w)—H(1w)...O(16)	0,95(3)	1,65(3)	2,525(4)	152(3)
O(w)—H(2w)...O(21)	0,95(3)	2,26(3)	2,767(4)	112(3)
O(w)—H(2w)...O(24)	0,95(3)	1,74(3)	2,628(4)	154(3)

Примечание. Валентные углы N(b)—O(1b)—H(1b) и N(c)—O(1c)—H(1c) 110(3)°, валентный угол H(1w)—O(w)—H(2w) 109(3)°. См. также примечание к табл. 1.

ответственно (расстояние H(1b)...H(1c) равно 0,48(3) Å). Этот димер образован одной очень сильной Н-связью типа N—O—H...O = N между молекулой азотной кислоты и ее анионом. Поскольку атом Н этой Н-связи разупорядочен по двум вышеуказанным позициям, то сама она представлена двумя разупорядоченными Н-связями (см. табл. 3): O(1b)—H(1b)...O(1c), вероятность которой равна 33 %, и O(1c)—H(1c)...O(1b), вероятность которой равна 67 %. То, что эти Н-связи являются очень сильными, следует из очень коротких их межатомных расстояний Н...О.

В структуре I два мономера H_xNO_3 (b и c) димера $NO_3^- \cdot HNO_3$ — почти плоские — в пределах отклонений $\pm 0,014$ и $\pm 0,006$ Å соответственно для их неводородных атомов. Угол между их среднеквадратичными плоскостями равен 28,1(2)°. Эти мономеры имеют следующие средние длины ковалентных связей: N...O 1,285(7) и N=O 1,210(12) Å. Их формально полуторные связи N...O : N(b)—O(1b) и N(c)—O(1c) являются статистическим усреднением одинарной связи N—OH и двойной связи N=O. Отметим, что в I у обоих мономеров H_xNO_3 димера $NO_3^- \cdot HNO_3$ наблюдается правильная корреляция между заселенностью позиции их атома Н и длиной соответствующей связи N—OH: менее заселенной позиции H(1b) соответствует менее длинная связь N(b)—O(1b), и более заселенной позиции H(1c) соответствует более длинная связь N(c)—O(1c).

В кристаллической структуре I имеются также несколько сокращенные межионные контакты типа C—H...O между некоторыми атомами Н при атомах углерода 2.2.2-дикатиона и атомами О соседних анионов ClO_4^- и димеров $NO_3^- \cdot HNO_3$. Поскольку координаты этих атомов Н в данной статье не приведены, то подробно указанные контакты здесь не обсуждаются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lehn J.-M.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 1988. — 27, N 1. — P. 89 — 112.
2. *Чехлов А.Н.* // *Координац. химия.* — 2004. — 30, № 9. — С. 706 — 711.
3. *Чехлов А.Н.* // *Журн. неорганич. химии.* — 2004. — 49, № 11. — С. 1851 — 1859.
4. *Sheldrick G.M.* *The SHELX-97 manual.* — Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
5. *International tables for crystallography.* Vol. C. — Dordrecht (Netherlands): Kluwer Academic Publishers, 1992.
6. *Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* — 1987. — N 12. — P. S1 — S19.
7. *Van Eerden J., Harkema S., Feil D.* // *Acta Crystallogr.* — 1990. — B46, N 2. — P. 222 — 229.

всех его атомов с заселенностями соответственно 0,73 и 0,27 (последние отмечены штрихом в их обозначениях). У этого аниона ClO_4^- длины всех связей Cl—O немного эффективно укорочены относительно их среднестатистической длины 1,414(26) Å [6], по видимому, из-за повышенных тепловых колебаний его атомов О в структуре I.

Кристаллическая структура I содержит также несколько разупорядоченный димер $NO_3^- \cdot HNO_3$, атом Н которого статистически разупорядочен по двум близким позициям H(1b) и H(1c) с заселенностями 0,33 и 0,67 соот-