

УДК 54-386:[546.284.562]547-318

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ϵ -КАПРОЛАКТАМА С КРЕМНЕФТОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТОЙ И ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТОМ МЕДИ(II)

© 2024 г. Т. Г. Черкасова^{a, *}, Н. В. Первухина^b, Н. В. Куратьева^b, Т. В. Панасина^a,
Ю. Р. Гиниятуллина^a, Э. С. Татарина^a, Е. В. Черкасова^a

^a Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, ул. Весенняя, 28, Кемерово, 650000 Россия

^b Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 3,

Новосибирск, 630092 Россия

*e-mail: ctg.htnv@kuztu.ru

Поступила в редакцию 24.11.2023 г.

После доработки 16.01.2024 г.

Принята к публикации 27.01.2024 г.

Получены из водных растворов и изучены методами химического, ИК-спектроскопического и рентгеноструктурного анализов новые соединения составов $(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3)_2\text{SiF}_6$ (**1**) и $[\text{Cu}(\text{Cpl})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{SiF}_6] \cdot 2\text{Cpl}$ (**2**), где Cpl – ϵ -капролактама, $\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$, $(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3)^+$ – катион 5-карбокспентиламмония. В структуре соединения **1** координационное окружение атома Si представляет собой практически правильный октаэдр. Кристаллы триклинной сингонии, пр. гр. $P\bar{1}$. В ходе кристаллизации капролактама подвергается реакции гидратации и протонирования. В структуре **1** между SiF_6^{2-} -анионами и органическими катионами обнаружены водородные связи F...H–N, а также “кислые” водородные связи между карбоксильными группами катионов. Соединение **2** кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. гр. $P\bar{1}$, и имеет полимерное цепочечное строение. Координационный полиэдр двух независимых катионов меди представляет собой тетрагонально-искаженный октаэдр, образованный атомами O двух молекул Cpl и двумя атомами F гексафторосиликат-анионов, выступающих в роли мостиков между соседними катионами. Координационное окружение атома Si – слегка искаженный октаэдр. В структуре присутствуют водородные связи между атомами H координированных молекул воды и атомами O некоординированных молекул Cpl. Геометрия гексафторосиликат-анионов в структурах **1** и **2** идентична.

Ключевые слова: комплексные соединения, PCA, ИКС, кремнефтористоводородная кислота, гексафторосиликат меди(II), ϵ -капролактама

DOI: 10.31857/S0044457X24060069, EDN: XTKHVL

ВВЕДЕНИЕ

Координационные соединения с различными структурами открывают большие возможности для получения веществ с разнообразными физико-химическими свойствами [1, 2]. Наиболее интересными, на наш взгляд, являются соединения переходных металлов с органическими лигандами и гексафторосиликат-анионами, для которых характерно разнообразие структурных типов в результате “жестко-мягкого” взаимодействия акцепторов электронных пар аниона и катиона, образование трехмерных координационных полимеров и многоядерных ассоциатов за счет мостиковой функции неорганических анионов [3, 4]. Кроме того, в ионных и полимерных соединениях с гексафторосиликат-анионом важная структурообразующая роль

принадлежит водородным связям, так как в ряду комплексных фтор-анионов p -элементов наиболее сильным Н-акцептором является анион SiF_6^{2-} [5, 6]. Помимо этого, интерес к изучению соединений, содержащих SiF_6^{2-} , обусловлен возможностью их применения в лечебно-профилактических целях и в строительстве. [7–11]. Ранее нами были изучены биметаллические координационные соединения лантаноидов(III) и кадмия(II) с Cpl (Cpl – ϵ -капролактама, $\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$) и комплексными инертными тиоцианатными анионами хрома(III) [12, 13], а также гексафторосиликаты комплексов кобальта(II) с ДМСО и ДМФА [14]. Настоящая работа является продолжением исследований возможности взаимодействия раствора соли меди(II) и Cpl с объемным гексафторосиликат-анионом.

Целью данной работы является изучение возможности получения соединений путем взаимодействия Cpl с кремнефтористоводородной кислотой (**1**) и его комплекса с гексафторосиликатом меди(II) (**2**), ИК-спектроскопическое исследование и изучение их структурных характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества: кремнефтористоводородная кислота, $\omega = 45\%$ (ТУ 6-0-2774-88), этиловый “медицинский” спирт, $\omega = 95\%$ (ГОСТ 52473-2005), Cpl марки “х. ч.” (ГОСТ 7850-2013) и $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, предварительно полученный в виде голубых кристаллов взаимодействием 0.80 г (0.01 моль) CuO (х. ч.) с раствором $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ в результате медленной изотермической кристаллизации полученного раствора на воздухе при комнатной температуре [15], выход составил $\sim 70\%$.

Синтез соединений. Соединение **1** получено добавлением к водному раствору Cpl (4.31 г, 0.0381 моль) 5 мл $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ (мольное соотношение компонентов 2 : 1), реакционную смесь оставляли кристаллизоваться при комнатной температуре. Получившиеся бесцветные кристаллы $(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3)_2\text{SiF}_6$ отделяли и высушивали на воздухе, выход 35%.

Комплекс **2** получен взаимодействием водного раствора соли $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 г, 0.003 моль) со смесью этилового спирта с Cpl (1.442 г, 0.013 моль) в соотношении 1 : 4. При изотермической кристаллизации полученного раствора в течение нескольких суток образовались голубые кристаллы $[\text{Cu}(\text{Cpl})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{SiF}_6] \cdot 2\text{Cpl}$, которые отделяли от маточного раствора и высушивали в эксикаторе до постоянной массы. Выход составил 60%.

Химический анализ. Содержание анионов SiF_6^{2-} в соединениях установлено гравиметрическим методом в виде BaSiF_6 [15–17], количество ионов меди определено фотоколориметрически [18]. На приборе ThermoFlash 2000 определены элементы С, Н, N, О. Метод основан на сжигании навески (обычно 1–4 мг) исследуемой пробы при температуре $\sim 2000^\circ\text{C}$ и последующем хроматографическом определении образовавшихся оксидов. Результаты элементного анализа:

Найдено, %: С 35.42; F 28.00; Н 6.92; N 6.85; О 15.77; Si 6.88.

Для $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{Si(I)}$ вычислено, %: С 35.46; F 28.05; Н 6.94; N 6.89; О 15.75; Si 6.91.

Найдено, %: С 41.47; Cu 9.08; F 16.38; Н 6.95; N 8.05; О 13.80; Si 4.00.

Для $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{CuF}_6\text{N}_4\text{O}_6\text{Si(II)}$ вычислено, %: С 41.52; Cu 9.15; F 16.42; Н 6.97; N 8.07; О 13.83; Si 4.04.

ИК-спектры комплексов **1**, **2** сняты на ИК-Фурье-спектрометре Agilent Cary 630 FTIR в интервале $4000\text{--}400\text{см}^{-1}$ в матрице КВг. Основные частоты полос поглощения соединений (ν , см^{-1}): **1** — 3301(ср.), 3197(с.), 2951(ср.), 2879(ср.), 2108(сл.), 1712(оч. с.), 1623(с.), 1600(с.), 1528(оч.с.), 1478(с.), 1427(с.), 1349(сл.), 1321(ср.), 1279(оч. с.), 1210(оч. с.), 1143(с.), 1026(ср.), 964(ср.), 931(с.), 875(сл.), 841(сл.), 713(оч. с.), 667(ср.);

2 — 3353(с.), 2929(ср.), 2856(сл.), 2108(сл.), 1662(с.), 1628(с.), 1338(сл.), 1298(сл.), 1243(сл.), 1494(ср.), 1439(ср.), 1372(ср.), 1266(сл.), 1204(ср.), 1128(ср.), 1087(сл.), 986(сл.), 838(с.), 758(оч. с.), 685(оч. с.).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) соединений **1** и **2** выполнен на дифрактометре Bruker Nonius X8Apeх с 4К CCD-детектором с использованием ϕ - и ω -сканирования. Поправки на поглощение введены с помощью программы SADABS [19], которая использует многократные измерения одних и тех же отражений при разных ориентациях кристалла. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием комплекса программ SHELX 2014 [20]. Атомы водорода органических лигандов составлены геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллографические данные и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1, основные длины связей для соединений **1** и **2** даны в табл. 2 и 4.

Структурные данные депонированы в КБСД (CCDC 2237047 (**1**) и 2237048 (**2**)) и могут быть свободно получены по запросу на сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные вещества представляют собой хорошо растворимые в воде бесцветные (**1**) и светло-голубые (**2**) кристаллы.

В соответствии с концепцией ЖМКО [21–23], ионы меди(II) являются кислотами Льюиса, занимающими промежуточное положение, что позволяет синтезировать как ионные, так и молекулярные соединения.

Анализ ИК-спектроскопических характеристик [24–26] показал, что полоса валентных колебаний октаэдрического аниона SiF_6^{2-} , равная 741 см^{-1} , претерпевает смещение в комплексах **1** (713 см^{-1}) и **2** (758 см^{-1}), что свидетельствует о разных структур-

Таблица 1. Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для соединений 1 и 2

Соединение	1	2
Стехиометрическая формула	C ₁₂ H ₂₈ F ₆ N ₂ O ₄ Si	C ₂₄ H ₄₈ CuF ₆ N ₄ O ₆ Si
М, г/моль	406.45	694.29
Сингония	Триклинная	
Пр. гр.	P $\bar{1}$	
Z	2	
a, Å	5.8262(4)	8.4123(4)
b, Å	10.0651(5)	13.2244(8)
c, Å	15.6852(9)	14.6981(9)
α, град	97.099(2)	92.493(2)
β, град	91.809(2)	103.649(2)
γ, град	93.090(2)	101.940(2)
V, Å ³	910.74(9)	1547.2(2)
ρ _{выч} , г/см ³	1.482	1.490
μ, мм ⁻¹	0.207	0.824
F(000)	428	730
Размер кристалла, мм	0.42 × 0.16 × 0.04	0.30 × 0.09 × 0.05
Область съемки данных по θ, град	2.561–26.743	2.235–27.135
Диапазон индексов	–6 ≤ h ≤ 7, –10 ≤ k ≤ 12, ×19 ≤ l ≤ 19	–10 ≤ h ≤ 10, –15 ≤ k ≤ 16, –18 ≤ l ≤ 18
Число измеренных I _{hkl}	7610	14098
Число I _{hkl} > 2σ _I (R _{int})	3843 (0.0334)	6809 (0.0511)
Число параметров	228	398
GOOF для F ² _{hkl}	1.027	0.965
R (I > 2σ (I))	R ₁ = 0.0399, wR ₂ = 0.0923	R ₁ = 0.0458, wR ₂ = 0.0929
R (все отражения)	R ₁ = 0.0587, wR ₂ = 0.0987	R ₁ = 0.0759, wR ₂ = 0.1021
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	×0.339/0.295	×0.560/0.500

Таблица 2. Геометрические характеристики гексафторсиликат-аниона в структуре 1

Связь	d, Å	Связь	d, Å
Si(1)–F(3)	1.670(1)	N(2)–C(26)	1.484(2)
Si(1)–F(1)	1.685(1)	C(11)–C(12)	1.501(3)
Si(1)–F(5)	1.685(1)	C(12)–C(13)	1.523(2)
Si(1)–F(4)	1.688(1)	C(13)–C(14)	1.520(2)
Si(1)–F(2)	1.689(1)	C(14)–C(15)	1.521(2)
Si(1)–F(6)	1.698(1)	C(15)–C(16)	1.517(3)
O(11)–C(11)	1.321(2)	C(21)–C(22)	1.498(3)
O(12)–C(11)	1.219(2)	C(22)–C(23)	1.519(2)
O(21)–C(21)	1.319(2)	C(23)–C(24)	1.522(3)
O(22)–C(21)	1.220(2)	C(24)–C(25)	1.532(3)
N(1)–C(16)	1.479(2)	C(25)–C(26)	1.511(2)

ных ролях гексафторсиликат-иона в этих соединениях.

Характеристическим для CrI является положение полосы поглощения карбонильной группы. В ИК-спектре комплекса 1 наблюдается смещение полосы валентных колебаний карбонильной группы CrI (1667 см⁻¹) в низкочастотную область до 1623 см⁻¹

(Δν(CO) = ν_{своб} – ν_{связ} = 44 см⁻¹). В ИК-спектре соединения 2 отмечено смещение ν(CO) до 1628 см⁻¹ (Δν(CO) = ν_{своб} – ν_{связ} = 39 см⁻¹), что свидетельствует о координировании атома кислорода органического лиганда ионом меди.

Наличие водородных связей, характерных для кристаллической структуры CrI [27], в соединениях 1 и 2

Таблица 3. Характеристики водородных связей (d , Å; $\angle$, град) в соединении **1**

D—H...A	$d(\text{D—H})$	$d(\text{H...A})$	$d(\text{D...A})$	$\angle \text{DHA}$
O(11)—H(11)...O(22)#1	0.84	1.82	2.6547(19)	176.7
O(21)—H(21)...O(12)#1	0.84	1.84	2.6833(19)	176.3
N(1)—H(1A)...F(6)	0.91	1.94	2.8379(19)	170.0
N(1)—H(1B)...F(1)#2	0.91	2.09	2.8970(18)	147.8
N(1)—H(1C)...F(4)#3	0.91	1.96	2.8123(18)	155.6
N(2)—H(2A)...F(5)#4	0.91	1.97	2.8719(19)	169.9
N(2)—H(2B)...F(6)#5	0.91	2.19	3.0338(18)	153.6
N(2)—H(2C)...F(2)	0.91	1.96	2.8462(17)	165.7

Примечание. Операторы симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов:

#1 — $x - 1, 1 - y, -z$; #2 — $x + 1, y, z$; #3 — $1 - x, 1 - y, 1 - z$; #4 — $x, 2 - y, 1 - z$; #5 — $1 - x, 2 - y, 1 - z$

Таблица 4. Геометрические характеристики координационных узлов Cu и Si в структуре **2**

Связь	D	Связь	d	Связь	d	Связь	d
Cu(1)—O(1)	$1.954(2) \times 2$	Si(1)—F(1)	1.713(2)	C(15)—C(16)	1.516(4)	C(11S)—C(12S)	1.502(4)
Cu(1)—O(1W)	$1.976(2) \times 2$	O(1)—C(11)	1.249(3)	C(21)—C(22)	1.496(4)	C(12S)—C(13S)	1.533(4)
Cu(1)—F(1)	$2.337(2) \times 2$	O(2)—C(21)	1.251(3)	C(22)—C(23)	1.525(4)	C(13S)—C(14S)	1.520(4)
Cu(2)—O(2)	$1.943(2) \times 2$	N(1)—C(11)	1.313(3)	C(23)—C(24)	1.529(4)	C(14S)—C(15S)	1.520(4)
Cu(2)—O(2W)	$1.962(2) \times 2$	N(1)—C(16)	1.471(4)	C(24)—C(25)	1.513(4)	C(15S)—C(16S)	1.520(4)
Cu(2)—F(2)	$2.388(1) \times 2$	N(2)—C(21)	1.318(3)	C(25)—C(26)	1.516(4)	C(21S)—C(22S)	1.509(4)
Si(1)—F(6)	1.644(2)	N(2)—C(26)	1.475(3)	O(1S)—C(11S)	1.242(3)	C(22S)—C(23S)	1.531(4)
Si(1)—F(3)	1.685(2)	C(11)—C(12)	1.507(4)	O(2S)—C(21S)	1.249(3)	C(23S)—C(24S)	1.518(4)
Si(1)—F(4)	1.697(2)	C(12)—C(13)	1.527(4)	N(1S)—C(16S)	1.456(4)	C(24S)—C(25S)	1.517(4)
Si(1)—F(2)	1.697(2)	C(13)—C(14)	1.514(4)	N(2S)—C(21S)	1.327(3)	C(25S)—C(26S)	1.524(4)
Si(1)—F(5)	1.703(2)	C(14)—C(15)	1.516(4)	N(2S)—C(26S)	1.458(3)		

Примечание. Операторы симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов: #1 — $x, -y + 1, -z$; #2 — $x + 1, -y + 1, -z + 1$.

подтверждается наличием полос валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ в областях 3301–2879 (**1**) и 3353–2856 cm^{-1} (**2**).

В ионной структуре соединения **1** координационное окружение атома Si — практически правильный октаэдр с расстояниями Si—F, равными 1.670(1)–1.698(1) Å, и углами, лежащими в интервалах 88.69(6)°–91.20(6)° и 178.50(7)°–179.68(7)°. Сопоставление структурных данных полученного кристалла с параметрами других соединений показало, что длины связей в соединении **1** в SiF_6^{2-} -анионе

попадают в диапазон длин связей (1.6469(18)–1.7090(19)), приведенных для веществ, изученных в работе [32]. В ионной структуре соединения **1** координационные углы FSiF отличаются от идеальной геометрии не более чем на 1.5°. В ходе кристаллизации капролактама подвергается реакции гидратации с образованием ε -аминокапроновой кислоты $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ и протонированию с образованием катиона 5-карбоксипентиламмония ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3^+$) (рис. 1), что согласуется с данными, приведенными в [28]. Ранее нами было изучено взаимодействие SrI

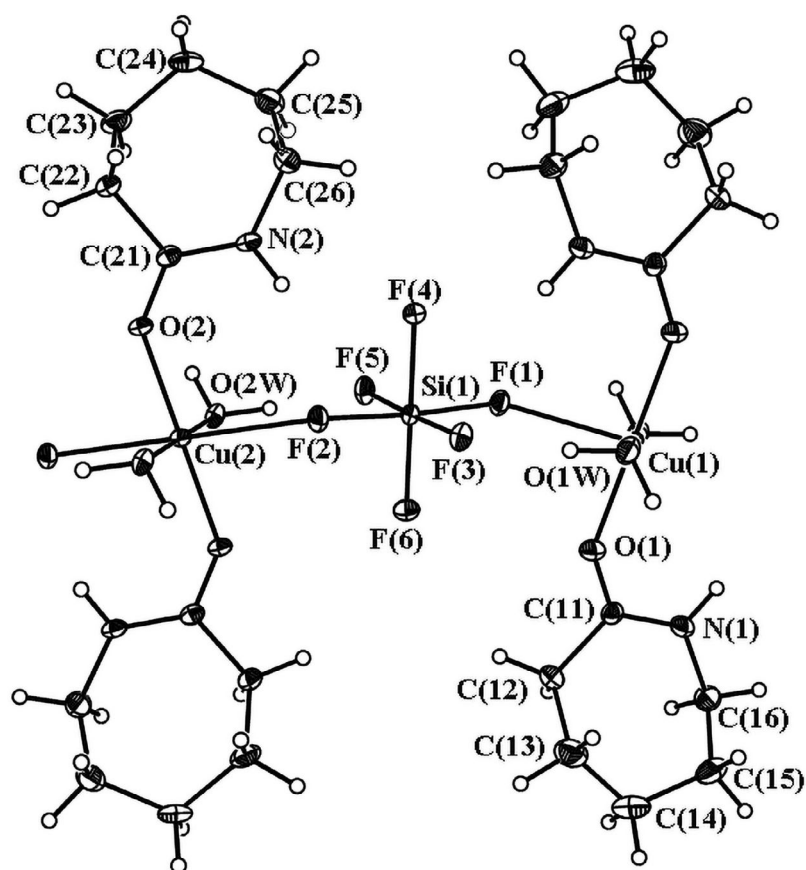


Рис. 3. Кристаллическая структура комплекса 2.

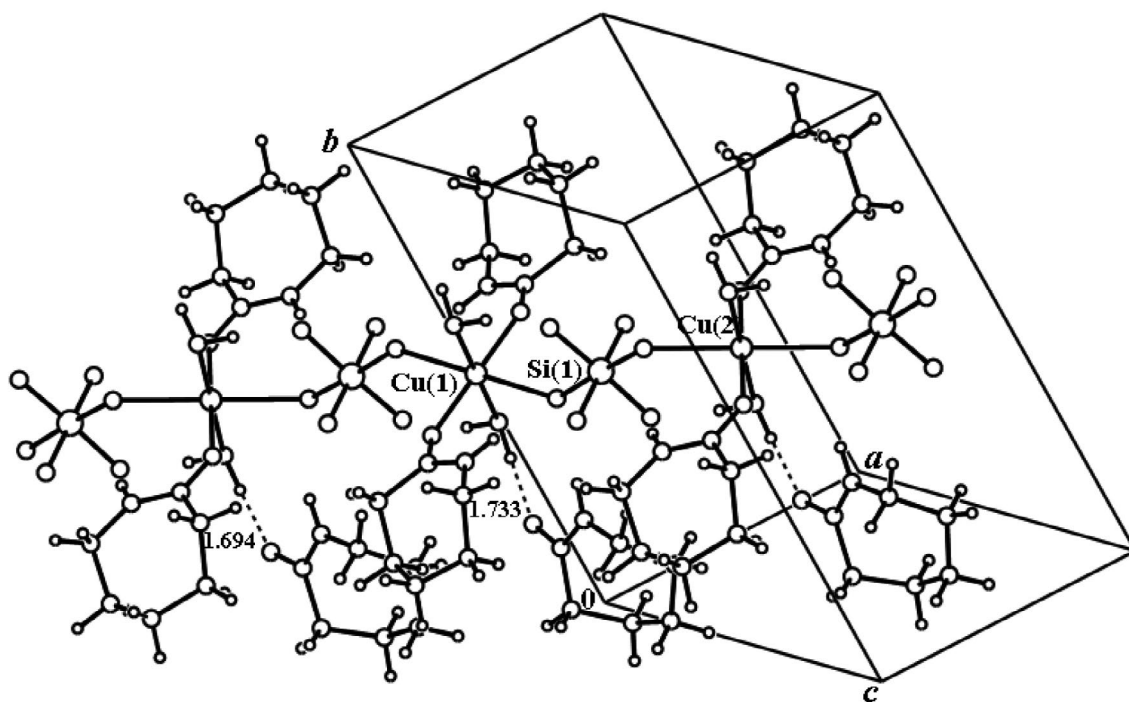


Рис. 4. Расположение фрагмента полимерной цепочки в ячейке вещества 2.

Таблица 5. Характеристики водородных связей (Å, град) в соединении 2

D–H...A	<i>d</i> (D–H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D...A)	∠DHA
N(1)–H(1)...F(1)#1	0.88	2.31	3.090(2)	147.2
N(1S)–H(1S)...F(1)	0.88	2.10	2.977(3)	176.3
N(2)–H(2)...F(2)	0.88	2.32	3.097(3)	147.5
N(2S)–H(2S)...F(2)#2	0.88	2.47	3.309(3)	159.7
O(1W)–H(11W)...O(1S)	0.947(10)	1.733(11)	2.679(3)	177(3)
O(1W)–H(12W)...F(3)#1	0.951(10)	1.749(15)	2.677(2)	164(4)
O(2W)–H(21W)...O(2S)	0.949(10)	1.694(11)	2.641(3)	175(3)
O(2W)–H(22W)...F(5)	0.948(10)	1.700(13)	2.633(2)	167(3)

Примечание. Операторы симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов:

#1 – $x, 1 - y, -z$; #2 – $1 - x, 1 - y, 1 - z$.

с $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$ и $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ в водных растворах при pH 2–3, при этом образовывались катионы $(\text{HCrpl}_2)^+$ [29]. В соединениях (гексакапролактама)триониядодекамолибденфосфат и кислый тетра(капролактама)додекамолибденсиликат также происходит протонирование молекул капролактама с образованием катиона $(\text{HCrpl}_2)^+$ [30, 31]. Помимо этого, в работе [31] наблюдается разрыв кольца в молекуле Crpl и формирование дикатионного димера за счет прочных водородных связей N–H...O.

В независимой части ячейки соединения 1 представлены два катиона. Длины связей и углы в катионах 5-карбоксипентиламмония приведены в табл. 2. Проекция структуры на плоскость (100) дана на рис. 2. В структуре 1 между SiF_6^{2-} -анионами и органическими катионами есть водородные связи F...H–N (рис. 2, табл. 3). Кроме того, “кислые” водородные связи найдены между карбоксильными группами катионов 2.6547(19) и 2.6833(19) Å.

Соединение 2 кристаллизуется в триклинной сингонии и имеет полимерное цепочечное строение. Координационный полиэдр двух независимых катионов меди (рис. 3) представляет собой вытянутый по оси Cu–F тетрагонально-искаженный октаэдр, образованный атомами O двух молекул $\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ (Cu(1)–O(1) 1.954(2) Å × 2; Cu(2)–O(2) 1.943(2) Å × 2), атомами O двух координированных молекул воды (Cu(1)–O(1W) 1.976(2) Å × 2; Cu(2)–O(2W) 1.962(2) Å × 2) и двумя атомами F гексафторсиликат-анионов, выступающих в роли мостиков между соседними катионами (Cu(1)–F(1) 2.337(2) Å × 2; Cu(2)–F(2) 2.338(1) Å × 2) (табл. 4). Отметим, что расстояния Cu–F ($\mu_2\text{-SiF}_6$) хорошо соответствуют представленным в Кембриджском банке структурных данных (версия апреля 2023 г.) 89 структурам соединений с мостиковым между двумя катионами Cu гексафторсиликат-анионом, варьирующим в диапазоне 2.119–2.696 Å и среднем значении $d(\text{Cu}–\text{F})_{\text{cp}}$

= 2.40(11) Å. Атомы Cu(1) и Cu(2) занимают две системы центров инверсии пр. гр. $P\bar{1}$, а атом Si находится в общем положении.

Сообщаемые длины связей Si–F в SiF_6^{2-} в диапазоне 1.644(2)–1.713(2) Å и углы, лежащие в интервалах 87.58(8)°–92.21(8)° и 175.73(9)°–179.28(9)°, согласуются с известными литературными данными [33]. Расположение фрагмента полимерной цепочки в ячейке показано на рис. 4. В структуре также присутствуют водородные связи между координированными молекулами воды в качестве донора H и атомами O некоординированных молекул $\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ в качестве акцептора водородной связи (2.679(3), 2.641(3) Å) (рис. 4, табл. 5).

Геометрия гексафторосиликат-анионов в структурах 1 и 2 идентична (табл. 2, 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что соединения Crpl с кремнефтороводородной кислотой и гексафторосиликатом меди(II) кристаллизуются в триклинной сингонии, пр. гр. $P\bar{1}$. Гидратация Crpl с образованием ϵ -аминокапроновой кислоты и протонирование привели к получению соединения 1 ионного типа с анионами SiF_6^{2-} и катионами 5-карбоксипентиламмония. Комплекс 2 имеет полимерное цепочечное строение, что характерно для координационных соединений меди(II).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700313-8.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хентов В.Я., Семченко В.В., Шачнева Е.Ю. Процессы комплексообразования природного и техногенного происхождения. М.: Русайнс, 2020. 266 с.
2. Третьяков Ю.Д. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 9. С. 899.
3. Kitos A.A., Moushi E.E., Manos M.J. et al. // CrystEngComm. 2016. V. 18. № 25. P. 4733. <https://doi.org/10.1039/C6CE00445H>
4. Mei-Jin Lin, Jouaiti A., Kyritsakas N., Hosseini M.W. // CrystEngComm. 2010. V. 1. № 12. P. 67. <https://doi.org/10.1039/b917864c>
5. Гельмбольдт В.О. // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57. № 2. С. 334.
6. Гельмбольдт В.О. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 2. С. 207. <https://doi.org/10.7868/S0044457X1402007X>
7. Ouasri A., Rhandour A. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 7. P. 502. <https://doi.org/10.1134/S1070328421070046>
8. Гельмбольдт В.О., Анисимов В.Ю., Шишкин И.О. и др. // Химико-фармацевтический журн. 2018. Т. 52. № 7. С. 17. <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2018-52-7-17-21>
9. Gelmboldt V.O., Anisimova V.Yu., Shyshkina I.O. et al. // J. Fluor. Chem. 2018. V. 205. P. 15. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.11.004>
10. Хотянович О.Е. // Тр. БГТУ. Сер. 2. Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2018. № 2. С. 71.
11. Кузьменков М.И., Хотянович О.Е. // Alitinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. 2017. № 6. С. 34.
12. Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Е.В. и др. // Журн. структ. химии. 2009. Т. 50. № 1. С. 144.
13. Гиниятуллина Ю.Р., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57. № 6. С. 881.
14. Черкасова Т.Г., Багрянская И.Ю., Первухина Н.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 6. С. 776. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17060022>
15. Рысс И.Г. Химия фтора и его органических соединений. М.: Госхимиздат, 1956. 718 с.
16. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1965. 976 с.
17. Мышляева Л.В., Краснощеков В.В. Аналитическая химия кремния. М.: Наука. 1972. 432 с.
18. Илларионова Е.А., Сыроватский И.П., Митина А.Э. Фотометрические методы анализа. Иркутск: ИГМУ, 2022. 77 с.
19. Sheldrick G.M. // SADABS. Version 2.01. Bruker AXS Inc. Madison. Wisconsin. USA. 2004.
20. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2015. V. C71. P. 3.
21. Киселев Ю.М. Химия координационных соединений. Ч. 1. М.: Юрайт, 2019. 439 с.
22. Pearson R.G. // J. Chem. Educ. 1968. V. 45(9). P. 581. <https://doi.org/10.1021/ed045p581>
23. Гарновский А.Д., Садименко А.П., Осипов О.А., Цинцадзе Г.В. Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовск. ун-та, 1986. 272 с.
24. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982. 328 с.
25. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
26. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 438 с.
27. Winkler F.K., Dunitz J.D. // Acta Cryst. 1975. V. B31. № 1. P. 268. <https://doi.org/10.1107/S0567740875002440>
28. Аринушкина М.М., Крылов В.Ю., Котельникова Т.С., Герасимов С.В. // Вестник КузГТУ. 2020. № 1. С. 61. <https://doi.org/10.26730/1999-4125-2020-1-61-67>
29. Исакова И.В., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57. № 5. С. 752.
30. Казиев Г.З., Степнова А.Ф., Дороватовский П.В. и др. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 7. С. 1164.
31. Степнова А.Ф., Казиев Г.З., Дороватовский П.В. и др. // Журн. структ. химии. 2018. Т. 59. № 3. С. 649. <https://doi.org/10.26902/JSC20180317>
32. Fleck M., Ghazaryan V.V., Petrosyan A.M. // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 2013. V. 228. № 5. P. 240. <https://doi.org/10.1524/zkri.2013.1604>
33. Aubert E., Doudouh A., Peluso P., Mamane V. // Acta Cryst. 2016. V. E72. № 11. P. 1654. <https://doi.org/10.1107/S2056989016016686>

**CRYSTAL STRUCTURE SOLID INTERACTION PRODUCTS
OF ϵ -CAPROLACTAM WITH HYDROFLUORIC ACID AND COPPER(II)
HEXAFLUOROSILICATE**

**T. G. Cherkasova^{a,*}, N. V. Pervukhina^b, N. V. Kuratieva^b, T. V. Panasina^b, Yu. R. Giniyatullina^a,
E. S. Tatarinova^{a,†}, E. V. Cherkasova^a**

^a*Gorbachev Kuzbass State Technical University, Kemerovo, 650000 Russia*

^b*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, 630092 Russia*

^{*}*e-mail: ctg.htnv@kuztu.ru*

Synthesis conditions were developed, new compounds of compositions $(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3)_2\text{SiF}_6$ (**1**) and $[\text{Cu}(\text{Cpl})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{SiF}_6] \cdot 2\text{Cpl}$ (**2**), where (Cpl – ϵ -caprolactam, ϵ - $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$, $(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3)^+$ – cation 5-carboxypentylammonium) were obtained from aqueous solutions and studied by chemical, IR spectroscopic and X-ray diffraction analyses. In the structure of compound **1**, the coordination environment of the Si atom is an almost regular octahedron. Crystals are triclinic system, space group $P\bar{1}$. During crystallization, caprolactam undergoes a hydration reaction and protonation. In structure **1**, hydrogen bonds $\text{F} \cdots \text{H} - \text{N}$ were found between SiF_6^{2-} anions and organic cations, as well as “acidic” hydrogen bonds between carboxyl groups of cations. Compound **2** crystallizes in the triclinic system, space group $P\bar{1}$ and has a polymer chain structure. The coordination polyhedron of two independent copper cations is a tetragonally distorted octahedron formed by the O atoms of two Cpl molecules and two F atoms of hexafluorosilicate anions acting as bridges between neighboring cations. The coordination environment of the Si atom is a slightly distorted octahedron. The structure contains hydrogen bonds between the H atoms of coordinated water molecules and the O atoms of uncoordinated Cpl molecules. The geometry of hexafluorosilicate anions in structures **1** and **2** is identical.

Keywords: complex compounds, X-ray diffraction, IR spectroscopic, hydrofluoric acid, hexafluorosilicate copper(II), ϵ -caprolactam