

УДК 541.49:548.737

Т. ИВАМОТО, Ш. НИШИКИОРИ, Ю.А. ДЯДИН, Д.В. СОЛДАТОВ

**СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА КАТЕНА—
БИС(ТРИМЕТИЛАМИН)КАДМИЙ(II)-ТЕТРА-μ-ЦИАНОНИКЕЛЛАТА(II) И
КОНТАКТНАЯ САМОСТАБИЛИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛ**

Комплекс $[\text{Cd}(\text{N}(\text{CH}_3)_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ кристаллизуется в тетрагональной системе в пр.гр. $I4/m\bar{m}m$ с двумя формульными единицами на эл. ячейку (РСА, дифрактометр Rigaku AFC-6A, λ $\text{MoK}\alpha$, $\omega/2\theta$ -сканирование, $\theta_{\text{max}} = 38^\circ$, 635 наблюдаемых независимых отражений, 53 параметра, $R = 0,027$). В структуре имеются параллельные полимерные слои, состоящие из координационно связанных атомов металла и мостиковых цианидов. Октаэдрическое окружение $\text{Cd}(\text{II})$ образовано шестью атомами азота четырех цианидных групп в слоевой плоскости (2,323(4) Å) и двух триметиламинных лигандов в *транс*-положении (2,42(1) Å). Плоскоквадратное окружение $\text{Ni}(\text{II})$ образуют четыре атома углерода цианидных лигандов (1,857(3) Å). Слои уложены в соответствии с ван-дер-ваальсовым типом упаковки и сближены на 7 Å за счет заполнения "впадин" вблизи атомов никеля "выступами" триметиламинных групп соседнего слоя. Пространственная комплементарность слоев приводит к достаточно плотной упаковке комплекса и объясняет отсутствие у него клатратообразующей способности. Триметиламинные лиганды выполняют здесь ту же роль, что молекулы гостя в клатратах Гофмана, стабилизируя плоскополимерную структуру комплекса. Явление названо контактной самостабилизацией.

Первое соединение из огромного класса хорошо теперь изученных клатратов на основе цианидометаллатных сеток [1] было получено Гофманом в 1897 г. [2]. Лишь спустя полвека Пауэлл методом РСА определил структуру соединения Гофмана [3] и описал его в рамках новых представлений, им же введенных в науку в 1948 г. [4] как соединение клатратной природы. Правильно записанная формула этого клатрата $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ отражает наличие в нем двух химически несвязанных компонентов — никелевого комплекса (хозяина) и бензола (гостя) в мольном отношении 1:2. Комплекс хозяина имеет двумерную полимерную структуру, образованную атомами никеля и мостиковыми цианидными группами. Имеется два типа никеля в структуре: координированный октаэдрически шестью атомами азота четырех цианидов и двух аминов и другой, имеющий плоскоквадратную координацию четырьмя атомами углерода цианидов. Многочисленные исследования [1, 5] утвердили эту структуру как новый структурный клатратный тип с широкими возможностями замены обоих типов никеля и аминного лиганда и еще большим разнообразием возможных компонентов-гостей.

Роль контактных (ван-дер-ваальсовых) взаимодействий в образовании клатратов теперь очевидна и является одним из основополагающих принципов их химии. В последнее время появилось понимание, что эти взаимодействия могут оказывать существенное влияние на структуру и стабильность и самих составляющих клатрата, в частности компонента-хозяина [6 — 12]. В наших последних работах

[13 — 17] было показано, что степень этого влияния может быть настолько велика, что молекула хозяина (из класса вернеровских комплексов) вообще стабильна только в составе клатрата, и компонент-хозяин не существует как индивидуальное соединение (*контактная стабилизация молекул* [13, 15]). Соединения Гофмана являются хорошим объектом изучения такого влияния. Исследованный в работе комплекс продолжает ряд хозяев общего состава $[\text{Cd}(\text{NH}_{3-y}(\text{CH}_3)_y)_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$, где число метильных заместителей аминного лиганда y возрастает последовательно от 0 до 3. Хозяева с $y = 0$ [18, 19], 1 [1] и 2 [20 — 24] дают клатраты со многими компонентами-гостями, в то время как получить неклатратные фазы этих комплексов представляется проблематичным. Напротив, триметиламинный комплекс ($y = 3$) легко кристаллизуется без включения растворителей, и попытки получить его клатраты оказались безуспешны [20]. Структуре этого комплекса и причинам, приводящим к вышеуказанным свойствам, посвящена данная работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения комплекса 0,91 г $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и 1,04 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ растворяли в 40 мл воды. Затем при перемешивании добавляли около 4,1 мл 2-аминоэтанола. Когда реакционный раствор стал желтым, добавили 0,40 г $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HCl}$. Желтые квадратные плитки комплекса вырастали при недельном выдерживании раствора при $+5^\circ\text{C}$.

Анализ	C	H	N	Cd	Ni
Найдено (%)	29,8	4,54	21,3	28,4	14,9
Вычислено для $[\text{Cd}(\text{N}(\text{CH}_3)_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (%)	30,53	4,61	21,36	28,57	14,91

Плотность кристаллов определяли методом флотации в смеси бромформ — ксилол.

Для РСА кристалл размерами 0,15 — 0,20 мм был помещен на головку четырехкратного монокристалльного дифрактометра Rigaku AFC-6A с MoK_α -излучением (монохроматор графитовый), где и проводили все дальнейшие измерения. Параметры элементарной ячейки определяли путем анализа 22 отражений, найденных случайным образом в θ -интервале $7 — 18^\circ$. Массив данных по отражениям был собран в θ -интервале $3 — 38^\circ$ методом $\omega/2\theta$ -сканирования с переменной скоростью (диапазон h , k и l — 0 — 12, 0 — 12 и 0 — 23 соответственно). Стабильность состояния кристалла контролировали через каждые 100 отражений по трем контрольным рефлексам, интенсивность которых за время эксперимента изменилась менее чем на 0,5 %. Всего измерено 1204 отражения ($R_{\text{int}} = 0,027$), 650 независимых отражений с положительной интенсивностью использовано в расчетах. Поправки на абсорбцию не вводили.

Структура решена в пространственной группе $I4/mmm$ методом тяжелого атома с последующими разностными синтезами Фурье с использованием SHELXS-86 [25]. Уточнение проводили полноматричным МНК по F^2 по комплексу программ SHELXL-93 [26]. Неводородные атомы уточняли анизотропно. Атомы триметиламина не фиксировались на элементах симметрии и уточнялись в приближении жесткого тела. Атомы водорода фиксировались в рассчитанных положениях и уточнялись изотропно с температурными факторами, в 1,2 раза превышающими таковые для соседних атомов углерода. Конечное значение R -фактора 0,027. Остаточные максимумы, из которых наибольший был $0,53 \text{ e}/\text{\AA}$, располагались на карте

Т а б л и ц а 1

Основные параметры структуры [Cd(N(CH₃)₃)₂Ni(CN)₄] и ее уточнения

Эмпирическая формула	C ₁₀ H ₁₈ CdN ₆ Ni
<i>M</i>	393,4
Система, пр.гр.	Тетрагональная, <i>I4/mmm</i>
Параметры элементарной ячейки:	
<i>a</i> , Å	7,5174(6)
<i>c</i> , Å	13,968(3)
<i>V</i> , Å ³	789,3(2)
<i>Z</i>	2
<i>F</i> (000)	392
<i>d</i> _{выч} , г/см ³	1,655
<i>d</i> _{изм} , г/см ³	1,66
μ(МоК _α), см ⁻¹	25,3
Число независимых рефлексов:	
использовано (<i>I</i> > 0)	650
интенсивных (<i>I</i> > 2σ _{<i>I</i>})	544
Число параметров уточнения	53
<i>R</i> -значения:	
<i>R</i> * (по интенсивным данным)	0,027
<i>R</i> * (по данным с <i>I</i> > 0)	0,043
<i>R</i> ² _{<i>w</i>} ** (по данным с <i>I</i> > 0)	0,087 (<i>k</i> = 0,0303, <i>m</i> = 0,69)

$$* R = \sum |F_{\text{набл}}| - |F_{\text{выч}}| / \sum |F_{\text{набл}}|;$$

$$** R_w^2 = \sum [w(F_{\text{набл}}^2 - F_{\text{выч}}^2)^2] / \sqrt{\sum [w(F_{\text{набл}}^2)^2]}; w = 1 / [\sigma^2(F_{\text{набл}}^2) + (k \cdot P)^2 + m \cdot P], \text{ где}$$

$$P = (\max(F_{\text{набл}}^2) + 2 \cdot F_{\text{выч}}^2) / 3.$$

электронной плотности вблизи Cd и Ni. Основные параметры структуры и уточнения даны в табл. 1, координаты атомов, длины связей и валентные углы — в табл. 2 и 3. Схема нумерации атомов дана на рис. 1, а.

Т а б л и ц а 2

Координаты ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные тепловые параметры
 $U = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$ (Å²·10³) неводородных атомов в структуре [Cd(N(CH₃)₃)₂Ni(CN)₄]

Атом	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i>
Cd	0	0	0	26(1)
Ni	5000	5000	0	23(1)
N(1)	2185(3)	2185(3)	0	58(1)
C(1)	3254(3)	3254(3)	0	37(1)
N(2)	212(32)	559(17)	1703(7)	62(5)
C(21)	197(53)	2526(23)	1898(15)	64(8)
C(22)	1970(34)	-233(44)	1985(21)	67(6)
C(23)	-1284(32)	-341(28)	2226(11)	61(5)

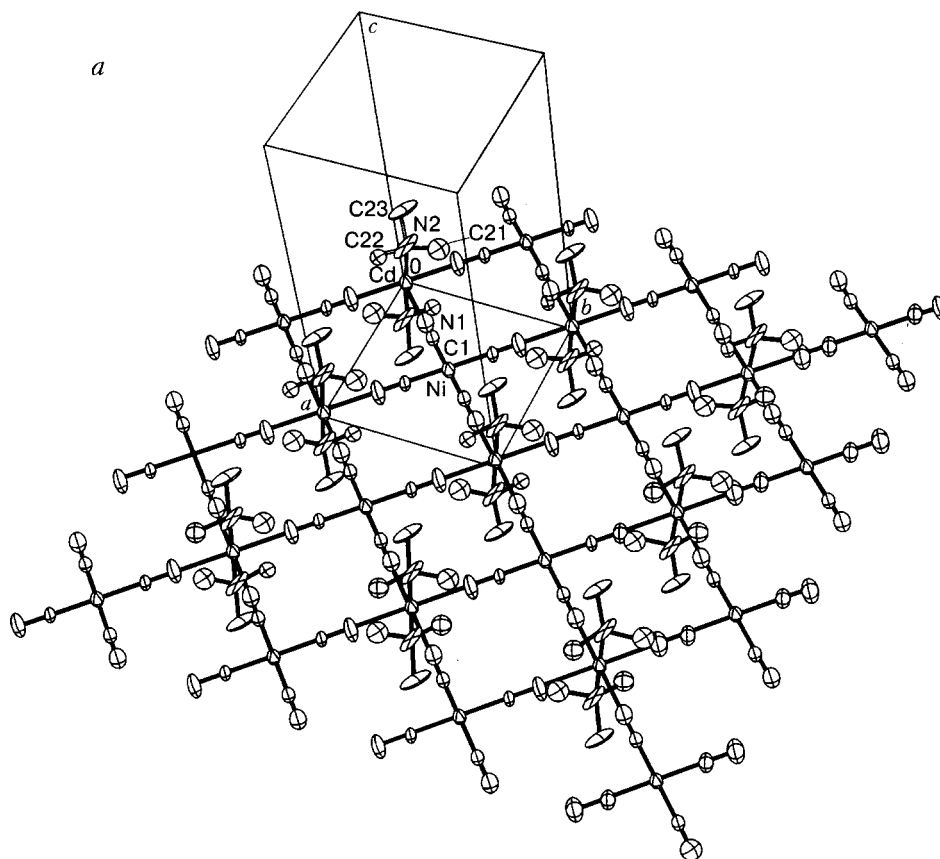
Т а б л и ц а 3

Некоторые длины связей d (Å) и валентные углы ω (град) в структуре
[Cd(N(CH₃)₃)₂Ni(CN)₄]

Связь	d	Угол	ω
Cd—N(1)	2,323(4)	Cd—N(2)—C(21)	110(1)
Cd—N(2)'	2,42(1)	Cd—N(2)—C(22)	104(2)
Ni—C(1)	1,857(3)	Cd—N(2)—C(23)	110(1)
N(1)—C(1)	1,136(5)	C(21)—N(2)—C(22)	110,4(7)
N(2)—C(23)	1,50(1)	C(22)—N(2)—C(23)	110,6(7)
N(2)—C(22)	1,50(1)	C(23)—N(2)—C(21)	110,5(7)
N(2)—C(21)	1,50(1)		

Пр и м е ч а н и е. Операции симметрии ('): y, x, z .

Коэффициенты упаковки рассчитывали по формуле $k = \Sigma v_i / V$, где Σv_i — суммарный объем молекул, строящих фазу с объемом V [27]. Для расчетов использовались следующие величины ван-дер-ваальсовых радиусов: $R_H = 1,16$, $R_C = 1,71$, $R_N = 1,52$ Å [28]; $R_{Ni} = 1,63$, $R_{Cd} = 1,58$ Å [29].



ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ

Как и в классическом клатрате Гофмана, в структуре имеются параллельные полимерные слои, состоящие из координационно связанных атомов металла и мостиковых цианидов. Плоскочватратное окружение $\text{Ni}(\text{II})$ образуют четыре атома углерода цианидных лигандов на расстоянии $1,857(3) \text{ \AA}$. Искаженно-октаэдрическое окружение $\text{Cd}(\text{II})$ образовано шестью атомами азота четырех цианидных групп в слоевой плоскости на расстоянии $2,323(4) \text{ \AA}$ и двух триметиламинных лигандов, выходящих в межслоевое пространство, на расстоянии $2,42(1) \text{ \AA}$. Триметиламины разупорядочены, атом $\text{N}2$ отклоняется от аксиального положения, так что угол между связью $\text{Cd}-\text{N}2$ и плоскостью слоя равен 11° . Это разупорядочение и увеличенные параметры тепловых эллипсоидов атомов триметиламина (см. рис. 1, *a*) предполагают определенную свободу терминальных групп при укладке слоев.

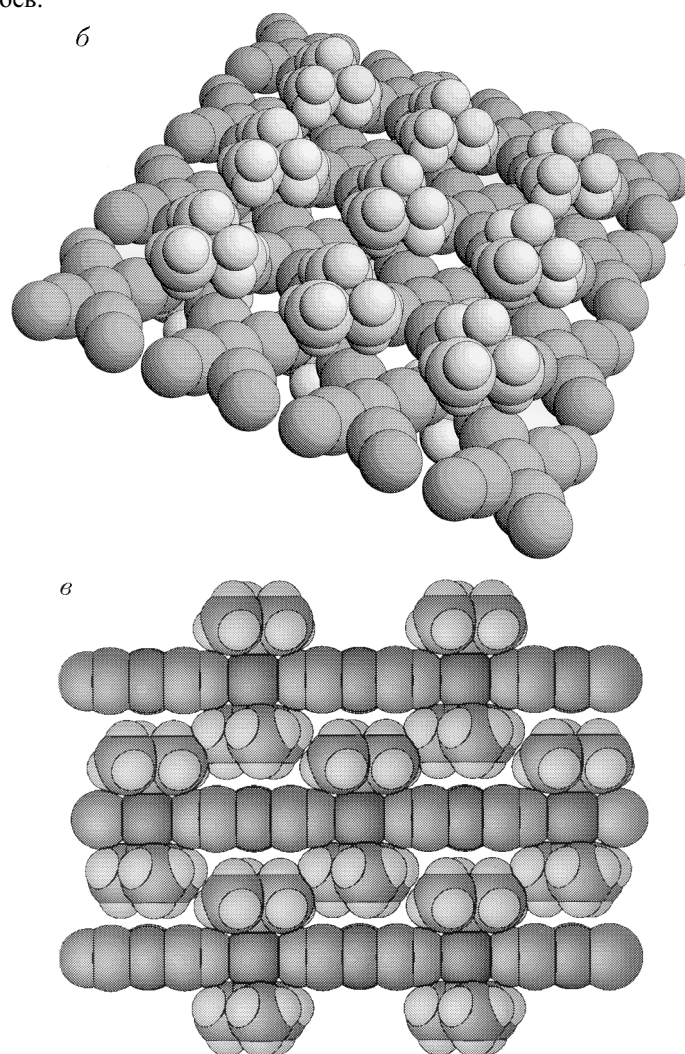


Рис. 1. Фрагмент слоя в структуре $[\text{Cd}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$. *a* — ORTEP-проекция с границами элементарной ячейки и схемой нумерации атомов (атомы водорода не показаны); *b* — тот же фрагмент в ван-дер-ваальсовых радиусах; *в* — наложение слоев (вид сбоку)

Фрагмент слоя в ван-дер-ваальсовых радиусах изображен на рис. 1, б. Поверхность слоя представляет собой последовательность чередующихся в шахматном порядке "впадин" вблизи атомов никеля и "выступов", образуемых объемистыми триметиламинами. Слои уложены в соответствии с ван-дер-ваальсовым типом упаковки и сближены на 7 \AA за счет заполнения "впадин" "выступами" соседнего слоя. Соседние слои, таким образом, сдвинуты относительно друг друга на половину диагонали основания элементарной ячейки. Пространственная комплементарность слоев приводит к достаточно плотной упаковке (см. рис. 1, в).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как было показано [30], при термическом разложении клатрата $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ с бензолом удаление гостя сопровождается отщеплением аминных групп хозяина. По-видимому, плоскополимерные молекулы $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ не способны образовать собственную устойчивую кристаллическую фазу. Попытаемся разобраться.

На рис. 2 показаны сечения структуры клатрата $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, проходящие через атомы гостевого бензола и амминных групп хозяина (а) и полимерный слой хозяина (б). Видно, что пространство используется весьма эффективно (коэффициент упаковки $k = 0,725$). Как и в классическом клатрате Гофмана, слои хозяина расположены точно один над другим (без сдвига), так что амины соседних слоев расположены друг против друга, а оставшиеся межслоевые пустоты плотно заполнены гостевыми молекулами бензола (рис. 3, а). Если же попытаться уложить слои $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ плотнейшим образом без гостя (см. рис. 3, б) аналогично вышеописанной структуре $[\text{Cd}(\text{N}(\text{CH}_3)_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (см. рис. 1, в), то k был бы только равным 0,535. Столь рыхлая структура могла бы быть устойчива (по крайней мере, кинетически) при достаточно прочной молекуле хозяина. Таковой, по-видимому, является $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$, поскольку комплекс такого состава удается получить из клатрата после удаления гостя [30]. В случае же $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ молекула недостаточно устойчива и при потере контактной (невалентной) "поддержки" молекулами гостя она распадается.

Интересный результат был получен с разновидностью хозяйского комплекса гофмановского типа, когда в качестве нейтрального лиганда использовался бидентатный диамин $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NH}_2$ (*pn*), а в качестве гостя — пиррол [31]. Объемные метильные группы лигандов, развернутые в сторону от направления цепочки, занимают четвертую часть полостей (по две в полости), оставляя гостевым молекулам свободными только 3/4 полостей. Отсюда вытекает стехиометрия клатрата — $[\text{Cd}(\text{pn})\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 3/4\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$. Данный пример иллюстрирует частичную самостабилизацию хозяина за счет заполнения пустого пространства в кристаллической структуре химически инертными частями своей молекулы.

Еще более наглядный пример такой "самостабилизации" дает упомянутый выше ряд хозяев $[\text{Cd}(\text{NH}_{3-y}(\text{CH}_3)_y)_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$, которому принадлежит исследованный в данной работе комплекс ($y = 3$). По мере увеличения y стехиометрический коэффициент при госте уменьшается от 2 при $y = 0$ до 1 при $y = 2$ (и даже до 0,5 в клатрате с бензолом, имеющем иной тип структуры), т.е. доля хозяина в стабилизации своей молекулы за счет невалентных взаимодействий возрастает. Наконец, при $y = 3$ наступает полная самостабилизация молекулы хозяина за счет достаточно эффективных невалентных взаимодействий хозяйских молекул между собой (назовем это явление — *контактная самостабилизация*). Стехиометрический ко-

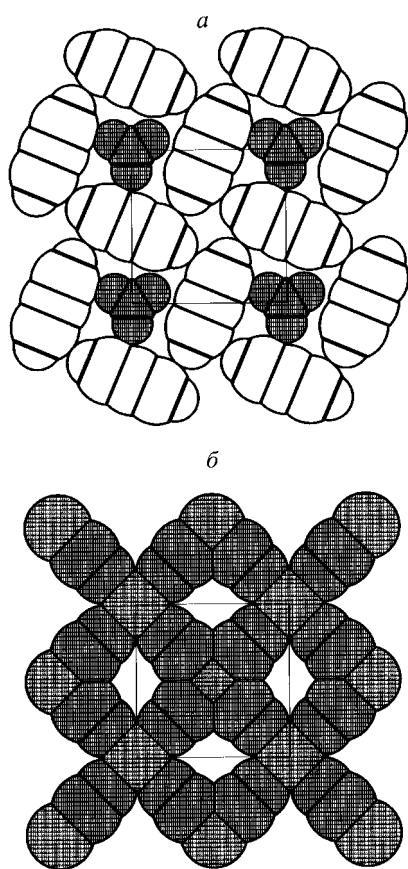


Рис. 2. Сечения кристаллической структуры клатрата $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ плоскостями 003 (а) и 001 (б)

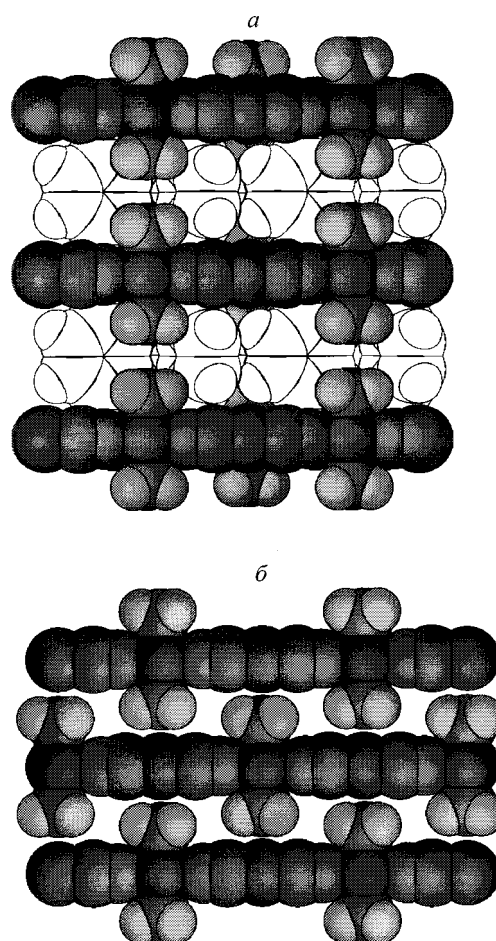


Рис. 3. Фрагмент кристаллической структуры клатрата $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, показывающий расположение слоев хозяина (атомы хозяина заштрихованы, атомы гостя белые) (а) и гипотетическое расположение слоев после удаления гостя (б)

эффицент при госте становится равным 0, т.е. упаковка достаточно плотная и нет необходимости в гостевых молекулах для стабилизации структуры.

Эти исследования показывают, хотя и на качественном уровне, чрезвычайно важную роль невалентных взаимодействий в стабилизации не только клатратных каркасов (где их роль определяющая), но и самих молекул, строящих структуру.

На количественном уровне меру нестабильности комплексных молекул хозяина удалось оценить в ряду клатратов $[\text{M}\text{Py}_4(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{Py}$ (где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$; $\text{Py} =$ пиридин) [32]. Во всех случаях, кроме $\text{M} = \text{Cu}$, молекулы хозяина распадаются вместе с разрушением клатратных фаз, и устойчивость этих фаз коррелирует главным образом с прочностью связи $\text{M}-\text{N}_{\text{амин}}$, а не с коэффициентами упаковки, которые в рассматриваемом ряду клатратов различаются мало.

Российские авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (грант № 97-03-33521а), Президиум СО РАН (Интеграционный грант 97-18 и молодежный грант) и Российскую Федеральную целевую программу "Интеграция" УНК Супрамолекулярная химия (проект 274).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Iwamoto T.* // Inclusion Compounds. – L.: Academic Press, 1984. – **1**. – P. 29 – 57.
2. *Hoffmann K.A., Kuspert F.Z.* // Z. Anorg. Chem. – 1897. – **15**. – P. 204 – 207.
3. *Powell H.M., Rayner J.H.* // Nature – 1949. – **163**. – P. 566 – 567.
4. *Powell H.M.* // J. Chem. Soc. – 1948. – P. 61 – 73.
5. *Iwamoto T.* // J. Incl. Phenom. – 1996. – **24**. – P. 61 – 132.
6. *Gerbeleu N.V., Simonov Yu.A., Arion V.B. et al.* // Inorg. Chem. – 1992. – **31**. – P. 3264 – 3268.
7. *Simonov Yu.A., Fonari M.S., Lipkowski J. et al.* // J. Incl. Phenom. – 1996. – **24**. – P. 149 – 161.
8. *Gavrilova G.V., Kislykh N.V., Logvinenko V.A.* // J. Therm. Anal. – 1988. – **33**. – P. 229 – 235.
9. *Jona E., Boca R.* // J. Incl. Phenom. – 1992. – **14**. – P. 65 – 71.
10. *Timmerman P., Vreekamp R.H., Hulst R. et al.* // Chem. Eur. J. – 1997. – **3**. – P. 1823 – 1832.
11. *Soldatov D.V., Ripmeester J.A., Shergina S.I. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1999. – **121**. – P. 4179 – 4188.
12. *Солдатов Д.В., Колесов Б.А., Липковски Я., Дядин Ю.А.* // Журн. структур. химии. – 1997. – **38**. – С. 976 – 987. (J. Struct. Chem. – 1997. – **38**. – P. 819 – 828.)
13. *Dyadin Yu.A., Kislykh N.V.* // Mendeleev Comm. – 1991. – P. 134 – 136.
14. *Солдатов Д.В., Логвиненко В.А., Дядин Ю.А.* // Журн. неорганич. химии. – 1995. – **40**. – С. 324 – 328. (Russ. J. Inorg. Chem. – 1995. – **40**. – P. 309 – 313.)
15. *Dyadin Yu.A., Soldatov D.V., Logvinenko V.A., Lipkowski J.* // J. Coord. Chem. – 1996. – **37**. – P. 63 – 75.
16. *Soldatov D.V., Dyadin Yu.A., Ukraintseva E.A. et al.* // J. Incl. Phenom. – 1996. – **26**. – P. 269 – 280.
17. *Ukraintseva E.A., Soldatov D.V., Logvinenko V.A., Dyadin Yu.A.* // Mendeleev Comm. – 1997. – P. 102 – 104.
18. *Sasaki Y.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1969. – **42**. – P. 2412.
19. *Nishikiori S., Kitazawa T., Kuroda R., Iwamoto T.* // J. Incl. Phenom. – 1989. – **7**. – P. 369 – 377.
20. *Nishikiori S., Iwamoto T.* // Chem. Lett. – 1982. – P. 1035 – 1038.
21. *Nishikiori S., Iwamoto T.* // Ibid. – 1983. – P. 1129 – 1130.
22. *Nishikiori S., Iwamoto T.* // Ibid. – 1984. – P. 319 – 322.
23. *Nishikiori S., Iwamoto T.* // Anal. Sci. – 1988. – **4**. – P. 25 – 30.
24. *Nishikiori S., Iwamoto T.* // Журн. структур. химии. – **40**, № 5. – С. 900 – 928.
25. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. – 1990. – **A46**. – P. 467 – 473.
26. *Sheldrick G.M.* // Ibid. – 1993. – **A49**(Suppl.). – P. C53.
27. *Китайгородский А.И.* Молекулярные кристаллы. – М.: Наука, 1971. – 424 с.
28. *Зефиоров Ю.В., Зоркий П.М.* // Усп. химии. – 1995. – **64**. – С. 417 – 524.
29. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. – 1964. – **68**. – P. 441 – 451.
30. *Ohyama J., Tsuchiya R., Uehara A., Kyuno E.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1977. – **50**. – P. 410 – 414.
31. *Nishikiori S., Iwamoto T., Yoshino Y.* // Ibid. – 1980. – **53**. – P. 2236 – 2240.
32. *Ukraintseva E.A., Soldatov D.V., Dyadin Yu.A. et al.* // Mendeleev Comm. – 1999. – P. 123 – 125.

Университет Иваки Мейсей
Фукушима, Япония
Школа искусств и наук
Токийский университет,
Токио, Япония

Институт неорганической химии СО РАН
E-mail: clut@che.nsk.su

Статья поступила
26 января 1999 г.