

ОБЗОРЫ

УДК 54-386:[546.654.656.661.662.663.668:546.763]:547-318

**СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТОВ(III)
ОКТА(ε-КАПРОЛАКТАМ)ЛАНТАНОИДОВ(III).
ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД С ОБРАТИМЫМ ДВОЙНИКОВАНИЕМ**© 2009 А.В. Вировец¹, Е.В. Пересыпкина¹, Е.В. Черкасова², Т.Г. Черкасова^{2*},
Н.В. Подберезская¹¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Кузбасский государственный технический университет, Кемерово

Статья поступила 16 мая 2008 г.

Соединения составов $[\text{LnL}_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, $\text{L} = \varepsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$) получены из водных растворов, содержащих LnCl_3 , $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ и ε -капролактамы при pH 4—6. Все соединения обладают термохромными свойствами и обратимо изменяют окраску из бледно-сиреневой в темно-зеленую при нагревании на воздухе в интервале температур 473—483 К. Соединения кристаллизуются в одном из трех родственных структурных типов, взаимная упаковка ионов в структуре которых топологически соответствует таковой в структуре NaCl. Монокристалл $[\text{EuL}_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ претерпевает обратимый фазовый переход в интервале $T = 240\text{—}250$ К, сопровождающийся обратимым двойникованием.

Ключевые слова: лантан, празеодим, европий, гадолиний, тербий, ε -капролактамы, кристаллическая структура, фазовый переход, двойникование, термохромизм.

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении нескольких лет нами проводятся структурные исследования соединений с общей формулой $[\text{LnL}_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ ($\text{L} = \varepsilon$ -капролактамы). Они относятся к интересному классу двойных комплексных солей, образованных комплексными катионами и анионами, и исследуются нами в рамках работ по синтезу и изучению свойств биметаллических комплексов, содержащих роданидный и органический лиганды [1—4]. Амбидентатность тиоцианат-иона обуславливает возможности получения как тиоцианатных изолированных комплексов, так и соединений с мостиковой NCS-группой. Комплексообразование ε -капролактама изучено слабо, о чем косвенно свидетельствует небольшое количество структурно охарактеризованных соединений (менее тридцати), имеющих в Кембриджском банке структурных данных [5]. Вероятной причиной является конформационная гибкость семичленного цикла, приводящая к сильной разупорядоченности лиганда при комнатной температуре.

Наши исследования показывают, что соединения с общей формулой $[\text{LnL}_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (**1Ln**) обладают термохромными свойствами и обратимо изменяют окраску из бледно-сиреневой в темно-зеленую при нагревании на воздухе [6]. Рентгеноструктурные исследования показали, что структуры всех соединений относятся к островному типу и включают комплексные катионы $[\text{LnL}_8]^{3+}$ и анионы $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$, связанные между собой кулоновскими силами и водородными связями с участием NH-групп лигандов L и атомов серы NCS-групп. При этом для $\text{Ln} = \text{Nd}$ реализуется триклинная структура (**1Nd**), а для $\text{Ln} = \text{Er}$ — моноклинная (**1Er**) [7, 8]. Неодим и эрбий относятся к группе лантаноидов начала и конца ряда соответственно, одна-

* E-mail: vscherkasov@home.kemtel.ru

ко в исследованных соединениях их координационное окружение одинаково — искаженная квадратная антипризма из восьми атомов кислорода капролактамовых лигандов.

Для выяснения вопроса о структурных типах, реализующихся в соединениях ряда $[\text{LnL}_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$, представлялось интересным получение и изучение кристаллических структур комплексов других лантаноидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлориды лантаноидов $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$) и ε-капролактамы марок "х.ч." использованы в коммерчески доступной форме без дополнительной очистки, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ получен по известной методике [9] из KNCS и $\text{KCr}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (реактивы квалификации "х.ч."). Химический анализ на содержание Ln^{3+} выполнен гравиметрически осаждением в виде оксалатов, количество Cr^{3+} определено фотокалориметрическим методом, углерода и водорода — сжиганием навески в токе кислорода. ИК спектры регистрировали в таблетках с KBr на Фурье-спектрометре System-2000 фирмы Perkin-Elmer с фотоакустическим детектором МТЕС Model 200.

Синтез соединений 1Ln (общая методика). К раствору 0,01 ммоль $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 15 мл H_2O при перемешивании добавляли 0,059 г (0,01 ммоль) $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 15 мл H_2O и 0,090 г (0,08 ммоль) ε-капролактама в 20 мл H_2O , pH раствора смеси реагентов 4—6. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали холодной водой и высушивали на воздухе. Получены бледно-сиреневые мелкокристаллические порошки. Кристаллы, пригодные для РСА, выделены при медленном изотермическом испарении смеси разбавленных водных растворов исходных компонентов на воздухе.

Гекса(изотиоцианато)хромат(III) окта(ε-капролактама)лантана(III) (1La). Выход 0,100 г (69 %). Найдено, %: С 44,32, Н 5,68, Cr 3,44, La 9,48. $\text{C}_{54}\text{H}_{88}\text{CrN}_{14}\text{LaO}_8\text{S}_6$. Вычислено, %: С 44,89, Н 6,13, Cr 3,60, La 9,62.

ИК спектр (ν , см^{-1}): 3287,2(ср), 2927,5(с), 2854,1(ср), 2089,2(о.с), 1625,6(о.с), 1496,8(с), 1437,2(с), 1353,6(ср), 1286,0(сл), 1198,2(ср), 1118,3(сл), 1086,2(сл), 980,0(сл), 825,2(сл), 727,1(ср), 573,8(сл), 481,6(с).

Гекса(изотиоцианато)хромат(III) окта(ε-капролактама)празеодима(III) (1Pr). Выход 0,098 г (68 %). Найдено, %: С 44,62, Н 6,05, Cr 3,53, Pr 9,68. $\text{C}_{54}\text{H}_{88}\text{CrN}_{14}\text{PrO}_8\text{S}_6$. Вычислено, %: С 44,83, Н 6,13, Cr 3,59, Pr 9,74.

ИК спектр (ν , см^{-1}): 3383,3 (ср), 3243,2 (ср), 2929,1 (с), 2852,8 (ср), 2087,0 (о.с), 1628,6 (о.с), 1495,5 (с), 1434,9 (с), 1354,0 (ср), 1285,3 (сл), 1199,2 (ср), 1165,2 (сл), 1119,3 (сл), 1087,1 (сл), 1087,1 (сл), 980,4 (сл), 824,7 (сл), 728,6 (ср), 579,2 (сл), 481,9 (с).

Гекса(изотиоцианато)хромат(III) окта(ε-капролактама)европия(III) (1Eu). Выход 0,102 г (70 %). Найдено, %: С 44,35, Н 6,00, Cr 3,48, Eu, 10,32. $\text{C}_{54}\text{H}_{88}\text{CrN}_{14}\text{EuO}_8\text{S}_6$. Вычислено, %: С 44,49, Н 6,08, Cr 3,57, Eu, 10,42.

ИК спектр (ν , см^{-1}): 3350,1 (ср), 3240,9 (с), 3185,0 (ср), 2928,8 (о.с), 2852,6 (с), 2085,4 (о.с), 1626,7 (о.с), 1495,2 (с), 1434,0 (с), 1353,8 (ср), 1285,5 (ср), 1198,3 (ср), 1167,7 (сл), 1118,9 (ср), 1086,9 (ср), 981,0 (сл), 825,0 (ср), 754,4 (ср), 581,6 (сл), 481,3 (с).

Гекса(изотиоцианато)хромат(III) окта(ε-капролактама)гадолиния(III) (1Gd). Выход 0,099 г (68 %). Найдено, %: С 44,23, Н 5,97, Cr 3,46, Gd, 10,63. $\text{C}_{54}\text{H}_{88}\text{CrN}_{14}\text{GdO}_8\text{S}_6$. Вычислено, %: С 44,33, Н 6,06, Cr 3,55, Gd, 10,75.

ИК спектр (ν , см^{-1}): 3348,2 (ср), 3212,9 (с), 2927,5 (с), 2854,7 (ср), 2090,2 (о.с), 1625,4 (о.с), 1497,4 (с), 1438,8 (с), 1354,1 (ср), 1285,6 (ср), 1199,8 (ср), 1164,3 (сл), 1118,3 (сл), 1087,1 (сл), 980,0 (сл), 825,8 (ср), 766,9 (сл), 590,1 (сл), 481,1(с).

Гекса(изотиоцианато)хромат(III) окта(ε-капролактама)тербия(III) (1Tb). Выход 0,100 г (68 %). Найдено, %: С 44,18, Н 5,80, Cr 3,42, Tb 10,73. $\text{C}_{54}\text{H}_{88}\text{CrN}_{14}\text{TbO}_8\text{S}_6$. Вычислено, %: С 44,28, Н 6,06, Cr 3,55, Tb 10,85.

ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3248,3(ср), 2928,7(ср), 2853,4(ср), 2090,2(о.с), 1622,3(о.с), 1497,3(с), 1435,7(с), 1353,2(ср), 1285,7(ср), 1199,3(ср), 1164,2(сл), 1118,3(сл), 1085,1(сл), 981,1(сл), 825,1(ср), 746,9(сл), 588,5(сл), 481,2(с).

Гекса(изотиоцианато)хромат(III) окта(ϵ -капролактама)иттербия(III) (1Yb). Выход 0,099 г (67 %). Найдено, %: С 43,65, Н 5,84, Cr 3,42, Yb, 11,55. $\text{C}_{54}\text{H}_{88}\text{CrN}_{14}\text{YbO}_8\text{S}_6$. Вычислено, %: С 43,86, Н 6,00, Cr 3,52, Yb, 11,70.

ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3241,3 (сл), 3197,9 (ср), 2928,4 (ср), 2855,4 (ср), 2092,9 (о.с), 1620,6 (о.с), 1500,3 (с), 1439,8 (с), 1353,4 (ср), 1285,9 (ср), 1200,1 (ср), 1164,5 (сл), 1116,9 (сл), 1083,3 (сл), 980,4 (сл), 827,1 (ср), 747,1 (сл). 590,7 (сл), 481,2 (с).

Термические свойства изучали на воздухе с помощью дериватографа Q-1500D, эталон α - Al_2O_3 , скорость нагрева 5 град./мин.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов **1La**, **1Pr**, **1Eu**, **1Gd** проводили на четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD детектором и низкотемпературной приставкой KrioFlex, при температуре 90—100 К для устранения конформационной разупорядоченности молекул капролактама и при комнатной температуре (соединение **1Eu**) с использованием излучения молибденового анода ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора (табл. 1). Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [10]. Кристаллы соединений **1La** (рис. 1), **1Pr** и **1Gd** изоструктурны соединению **1Nd** [7] и уточнены по полученной ранее модели полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXL-97 [11]. Положение атомов азота в капролактамовых циклах во всех соединениях было определено по различию длин связей С—С и С—N. Кристалл **1Gd** оказался псевдомероздрическим двойником с относительным весом компонент 91,9(2) и 8,1(2) %, связанных законом двойникования ($0 \bar{1} 0, \bar{1} 0 0, 0 0 \bar{1}$).

Анализ первичных данных для кристалла **1Eu** показал отсутствие систематических погасаний за исключением погасаний от объемно-центрированной решетки Бравэ. Данные по усреднению эквивалентных рефлексов свидетельствовали о точечном классе кристалла $4/m$. В связи с этим расшифровка была предпринята в пространственной группе $I4/m$. После расшифровки прямым методом по программе SIR2004 [12] было обнаружено, что комплексный катион $[\text{EuL}_8]^{3+}$ демонстрирует очень сложную разупорядоченность, в то время как анион $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ упорядочен. Как катион, так и анион занимают частные позиции (символы Вайкоффа a и b соответственно) с точечной симметрией $4/m (C_{4h})$. Поскольку точечная симметрия катиона в этой структуре, по-видимому, $\bar{4} (S_4)$, наличие центра инверсии приводит к наложению двух ориентаций квадратно-антипризматических групп EuO_8 с перекрытием большей части атомов органических лигандов. На эту картину налагается также характерная конформационная разупорядоченность капролактамового цикла. Поэтому нам удалось лишь приблизительно аппроксимировать электронную плотность, соответствующую капролактамовым лигандам (рис. 2). Часть атомов углерода была найдена из разностного синтеза электронной плотности, часть — геометрически, путем наложения идеализированной модели лиганда, взятой из упорядоченной структуры **1Nd**, на уже найденные атомы. При таком наложении добивались максимального соответствия пикам электронной плотности. Далее, капролактамовые лиганды были уточнены с весом 0,5, общим для всех изотропным тепловым параметром (уточненным как $0,081(3) \text{ \AA}^2$) и ограничениями на длины связей С—С. Атомы азота локализовать не удалось, все атомы в циклах заданы как углерод. Остальные атомы структуры уточнены в анизотропном приближении. Уточнение структуры проведено по комплексу программ SHELXL-97 [11]. Высокое значение R -фактора (см. табл. 1) объясняется невозможностью адекватной аппроксимации электронной плотности вблизи капролактамовых циклов. Попытка расшифровки структуры в пространственной группе $I\bar{4}$ также не привела к снятию разупорядоченности. Принимая во внимание сложную разупорядоченность капролактамовых лигандов, а также достаточно большие параметры атомных смещений для атомов серы, обуславливающих высокое значение R -фактора, нельзя исключать возможность реализации несоизмеримой фазы. Однако объективно малые размеры кристаллов не позволяют наблюдать возможные сателлитные рефлексы.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры
 $[\text{Ln}(\varepsilon\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (**1Ln**), Ln = La, Pr, Eu, Gd, Tb

Параметр	1La	1Pr	1Eu	1Gd	1Tb
Формула	$\text{C}_{54}\text{H}_{88}\text{CrN}_{14}\text{LaO}_8\text{S}_6$	$\text{C}_{54}\text{H}_{88}\text{CrN}_{14}\text{PrO}_8\text{S}_6$	$\text{C}_{54}\text{H}_{88}\text{CrN}_{14}\text{EuO}_8\text{S}_6$	$\text{C}_{54}\text{H}_{88}\text{CrN}_{14}\text{GdO}_8\text{S}_6$	$\text{C}_{54}\text{H}_{88}\text{CrN}_{14}\text{TbO}_8\text{S}_6$
Код CCDC	685492	685493	685494	685495	685496
Мол. масса	1444,65	1446,65	1457,70	1462,99	1464,66
Температура, К	90,0(2)	90,0(2)	295(2)	100,0(2)	123(2)
Излучение (λ , Å)	MoK $_{\alpha}$ (0,71073)	MoK $_{\alpha}$ (0,71073)	MoK $_{\alpha}$ (0,71073)	MoK $_{\alpha}$ (0,71073)	CuK $_{\alpha}$ (1,54178)
Сингония	Триклинная	Триклинная	Тетрагональная	Триклинная	Моноклиная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$I4/m$	$P\bar{1}$	$C2/c$
Z	2	2	2	2	12
a, Å	14,2763(8)	14,2461(5)	12,2725(6)	14,2320(15)	39,8027(11)
b, Å	14,6431(8)	14,5785(5)	12,2725	14,4864(17)	22,4136(5)
c, Å	17,0529(7)	17,0347(4)	22,9333(19)	17,0006(19)	23,6904(7)
α , град.	92,401(2)	92,4440(10)	90	92,340(4)	90
β , град.	91,063(2)	91,0670(10)	90	91,109(4)	107,554(3)
γ , град.	108,677(2)	108,6170(10)	90	108,410(4)	90
V, Å ³	3372,3(3)	3347,76(18)	3454,1(4)	3320,9(6)	20150,5(9)
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,423	1,435	1,402	1,463	1,448
μ , мм ⁻¹	1,031	1,128	1,296	1,402	8,670
F(000)	1502	1506	1514	1516	9108
Размер кристалла, мм	0,10 × 0,10 × 0,09	0,124 × 0,061 × ×0,021	0,121 × 0,120 × ×0,080	0,091 × 0,084 × ×0,075	0,04 × 0,04 × ×0,03
Область сбора данных по θ , град.	1,47—27,50	1,20—25,00	1,88—24,94	1,20—25,00	2,29—22,50
Интервалы индексов отражений	$-18 \leq h \leq 18$, $-19 \leq k \leq 19$, $-22 \leq l \leq 16$	$-16 \leq h \leq 16$, $-17 \leq k \leq 17$, $-19 \leq l \leq 20$	$-9 \leq h \leq 14$, $-14 \leq k \leq 12$, $-27 \leq l \leq 22$	$-15 \leq h \leq 16$, $-17 \leq k \leq 17$, $-20 \leq l \leq 21$	$-36 \leq h \leq 36$, $-20 \leq k \leq 20$, $-21 \leq l \leq 21$
Измерено отражений	33960	33367	5266	28988	28245
Независимых отражений	15196	11762	1575	11593	8112
Отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	9953 ($R_{\text{int}} = 0,0631$)	8736 ($R_{\text{int}} = 0,0616$)	1077 ($R_{\text{int}} = 0,0517$)	7805 ($R_{\text{int}} = 0,0896$)	4190 ($R_{\text{int}} = 0,0841$)
Метод уточнения	Полно- матричный МНК по F^2	Полно- матричный МНК по F^2	Полно- матричный МНК по F^2	Полно- матричный МНК по F^2	Полно- матричный МНК по F^2
Число уточняемых параметров	757	757	81	758	719
R_1 ($I \geq 2\sigma(I)$)	0,0504	0,0515	0,1477	0,1028	0,0513
wR_2 (все отражения)	0,1036	0,1191	0,3514	0,2989	0,1273
GOOF (все отражения)	1,018	1,093	1,441	1,092	1,064
Ост. электрон. плотность (min/max), е/Å ³	-0,768/1,397	-0,846/2,193	-2,784/5,816	-1,991/7,806	-0,521/0,855

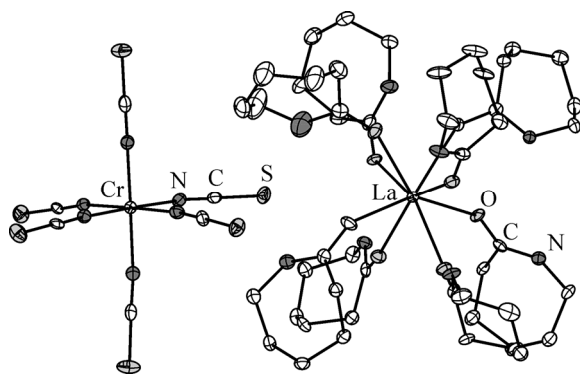
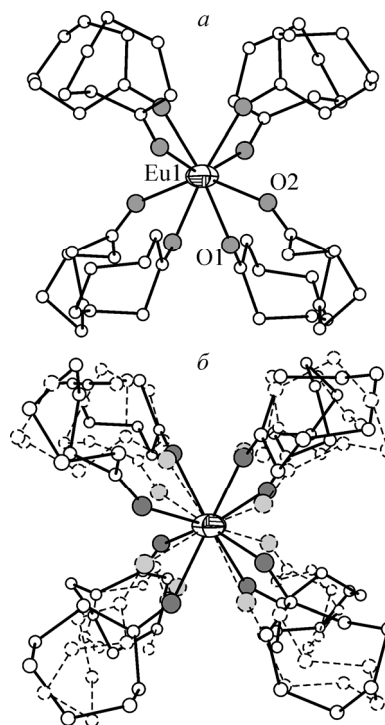


Рис. 1 (слева). Кристаллографически независимая часть в структуре комплекса **1La** (эллипсоиды 50 % вероятности), атомы водорода опущены для ясности

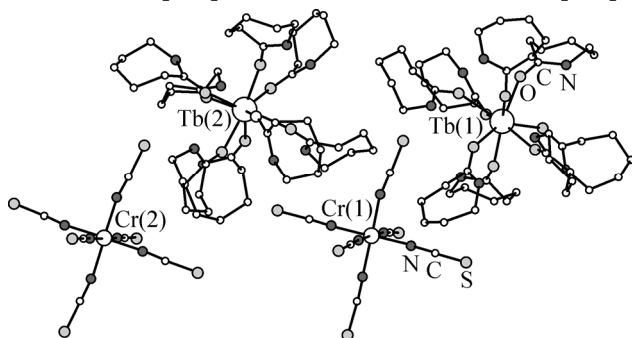
Рис. 2 (справа). Строение катиона $[\text{Eu}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{NO})_8]^{3+}$ в **1Eu** (a) и схема его разупорядоченности относительно оси 4-го порядка. Наложение двух ориентаций в кристалле, одна из которых показана штриховыми линиями



Данные дифракционного эксперимента для соединений **1Tb** (рис. 3) и **1Yb** получены на четырехкружном дифрактометре Oxford Gemini R-Ultra, оснащенном двухкоординатным CCD детектором, рентгеновской трубкой с внутренней фокусировкой с использованием излучения медного анода ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) и низкотемпературной приставкой KryoJet, методом φ - и ω -сканирования фреймов (1°) при температуре 123 К. Соединения **1Tb** и **1Yb** оказались изоструктурными изученному ранее **1Er** [8] и уточнялись по известной модели полноматричным МНК по комплексу программ SHELXTL [10]. Ввиду невысокого качества кристаллов **1Tb** и **1Yb** и их исключительно малых размеров не удалось получить достаточное количество данных с $I > 2(I/\sigma(I))$ и уточнить структуру **1Tb** в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы углерода и азота в структуре **1Tb** уточнены в изотропном приближении, а для соединения **1Yb** используемая модель была уточнена только до значения $R_1 \sim 20\%$ (уточненные параметры ячейки $a = 39,790(8)$, $b = 22,434(4)$, $c = 23,622(4) \text{ \AA}$, $\beta = 107,376(19)^\circ$, $V = 20142(6) \text{ \AA}^3$).

Координаты атомов и величины тепловых параметров для **1La**—**1Tb** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (коды CCDC 685492-685496), откуда могут быть получены по запросу на сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Кристаллографические данные, условия эксперимента и основные параметры уточнения для соединений **1La**—**1Tb** представлены в табл. 1.

Кристаллохимические расчеты выполнены при помощи комплекса программ TOPOS 4.0 Professional [13] по методике, описанной в [14].



Анализ данных Кембриджского банка структурных данных (КБСД). Поскольку стандартное матобеспечение КБСД [5] не позволяет выделять ряды соединений с составом, одинаковым с точностью до лантаноида, для анализа данных была напи-

Рис. 3. Кристаллографически независимые ионы в структуре комплекса **1Tb**, атомы водорода опущены для ясности

сана оригинальная программа RANGES на языке CLARION. На первом этапе из КБСД была сформирована выборка данных по 772 структурам комплексов, в которых атом лантаноида окружен восьмью донорными атомами кислорода органических или неорганических лигандов и для которых в базе данных приведены координаты атомов. Далее с помощью RANGES были отобраны ряды соединений, формулы которых совпадают с точностью до символа лантаноида, а символы пространственных групп и параметры элементарной ячейки различаются. Поскольку в полученную выборку могли попадать изомеры, далее результаты обрабатывались вручную. На заключительном этапе были отброшены полимерные структуры, где изменение структурного типа может происходить из-за различного типа координации мостиковых лигандов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение монокристаллов. Комплексы $[\text{LnL}_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$) выделены в виде сиреневых кристаллов, устойчивых на воздухе, слабо растворимых в воде, нерастворимых в бензоле, толуоле, предельных углеводородах, растворимых в ДМСО и ДМФА. ИК спектры соединений характеризуются смещением полос валентных колебаний карбонильной группы ε-капролактама в низкочастотную область, что свидетельствует о координации органического лиганда к иону лантаноида(III) через атом кислорода. Положение полос валентных колебаний $\nu(\text{CN})$ ниже 2100 см^{-1} подтверждает отсутствие тиоцианатных мостиков. Значения $\nu(\text{CS})$ указывают на увеличение кратности связи CS, характерное для изотиоцианатов, что дополнительно подтверждается значениями $\delta(\text{NCS})$. Ионное строение соединений объяснимо на основе концепции ЖМКО Пирсона [15], согласно которой ионы Ln^{3+} и Cr^{3+} являются "жесткими" акцепторами электронных пар и склонны к образованию связей с "жесткими" основаниями Льюиса: атомами кислорода органического лиганда и азота роданидной группы.

Термохромные свойства. Все синтезированные комплексы обладают термохромными свойствами и обратимо изменяют окраску из бледно-сиреневой в темно-зеленую при нагревании на воздухе в интервале температур 473—483 К. Температуры начала термолитиза на воздухе, К: La — 607; Pr — 578; Eu — 498; Gd — 506; Tb — 498; Yb — 516.

Структурные исследования сильно затруднены низким качеством кристаллов, а именно, их маленькими размерами, сильной тенденцией к срастанию в друзы и систематическому двойникованию. Наличие больших органических лигандов обуславливает низкую рассеивающую способность кристаллов, поэтому для дифракционного эксперимента требуются более крупные монокристаллы, которые для комплексов некоторых лантаноидов получить пока не удалось.

Структурные типы $[\text{LnL}_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$. Для соединений общей формулы $[\text{LnL}_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$, $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, нами обнаружены три структурных типа, далее обозначаемых как **I** (триклинный), **II** (моноклинный) и **III** (тетрагональный) (табл. 2). Данные о встречаемости данных типов для соединений лантаноидов **1Ln** приведены в табл. 3. Для ранее исследованных при пониженной температуре соединений **1Nd** и **1Er** были получены данные ди-

Т а б л и ц а 2

Структурные типы в соединениях **1Ln**

Структурный тип	Пр.гр.	Z	Позиции $[\text{LnL}_8]^{3+}$	Позиции $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$	Разупорядоченный фрагмент	Тип разупорядоченности		№ рисунка
						$T_{\text{комн}}$	$T = 90 \text{ К}$	
I	$P\bar{1}$	2	Общая	Общая	L	Конформационная	Отсутствует	Рис.1
II	$C2/c$	12	Общая, ось 2	Общая, ось 2	—	Отсутствует	»	Рис.3
III	$I4/m$	2	Центр инверсии	Центр инверсии	$[\text{LnL}_8]^{3+}$	Позиционная (две равновероятные позиции)	Неизвестна (происходит фазовый переход, сопровождающийся двойникованием кристалла)	Рис.2
					L	Конформационная		

Т а б л и ц а 3

Обнаруженные структурные типы соединений $[LnL_8][Cr(NCS)_6]$ и объемы молекулярных полиэдров Вороного—Дирихле катионов и анионов

Ln	La	Pr	Nd	Eu	Gd	Tb	Er
	I*	I	I	III	I	II	II
$d(Ln—O)$, min—max, Å	2,427(3)— 2,592(3)	2,380(4)— 2,554(4)	2,369(2)— 2,545(2)	2,34(3), 2,39(3)	2,317(11)— 2,490(10)	2,315(6)— 2,459(7)	2,290(3)— 2,441(3)
$d(Ln—O)$, средн. [σ], Å	2,497 [53]**	2,458 [54]	2,445 [54]	2,38 [2]	2,388 [56]	2,375 [46]	2,348 [51]
$V_{кат}$, Å ³	1405,7	1394,8	1393,1	1449,9	1383,2	1387,1 1394,4	1379,1 1383,5
$V_{ан}$, Å ³	280,4	279,1	278,2	277,2	277,3	276,0 309,9	274,2 306,2
Список лит-ры	Наст. работа	Наст. работа	[6]	Наст. работа	Наст. работа	Наст. работа	[7]

* Римскими цифрами **I—III** обозначены триклинная, моноклинная и тетрагональная структуры соответственно.

** В квадратных скобках приведены среднеквадратичные отклонения для набора расстояний Ln—O в каждой структуре.

фракционных экспериментов при комнатной температуре. Оказалось, что в диапазоне температур 90—293 К кристаллы данных соединений не претерпевают фазовых переходов, однако в **1Nd** при комнатной температуре происходит разупорядочение капролактамовых циклов, а в структуре **1Er** капролактамовые циклы остаются упорядоченными. При изучении влияния температурного фактора на кристаллическую структуру **1Eu** был обнаружен фазовый переход.

Фазовый переход и обратимое двойникование в 1Eu. С целью преодоления проблемы разупорядоченности в **1Eu** (тип **III**) (см. табл. 2) мы предприняли попытку получить дифракционные данные при температуре 90 К, как это успешно делалось ранее [7, 8]. В случае соединений **1La**, **1Pr**, **1Gd** и **1Yb** понижение температуры позволило получить упорядоченные структуры, однако при понижении температуры для кристалла **1Eu** мы обнаружили раздвоение дифракционных максимумов (рис. 4). Предположив, что произошло растрескивание кристалла, мы отключили охлаждение, после чего раздвоение исчезло. Такое поведение указывает не на необратимое механическое растрескивание, а на обратимый фазовый переход. Ступенчатое охлаждение кристалла с шагом 10 К показало, что температура перехода лежит в интервале 240—250 К. На дифракционной картине, соответствующей рентгенограмме качания вокруг оси четвертого порядка, в результате фазового перехода появляются сверхструктурные рефлексы (рис. 5).

Попытка индентирования дифрактограммы после фазового перехода привела к следующим оценочным величинам параметров моноклинной бокоцентрированной ячейки: $a = 16,89$, $b = 23,14$, $c = 16,73$ Å, $\beta = 90,81^\circ$, $V = 6538$ Å³. Ее можно рассматривать как сверхструктурную, построенную на диагоналях грани ab исходной тетрагональной ячейки. При этом метрики ячеек совпадают лишь приблизительно, что согласуется с возникающим двойникованием — распадом кристалла на домены с различной ориентацией. К сожалению, монокристалл давал слишком слабую дифракционную картину, что не позволило получить структурные данные при низкой температуре, однако работы в этом направлении будут продолжены. Последующие эксперименты показали, что обратимое двойникование кристаллов в ходе фазового перехода наблюдается у кристаллов различного размера как при быстром, так и при медленном охлаждении. Кристалл выдерживает 3—4 цикла обратимых переходов "охлаждение—нагрев" без потери качества, после чего дифракционные максимумы окончательно расщепляются.

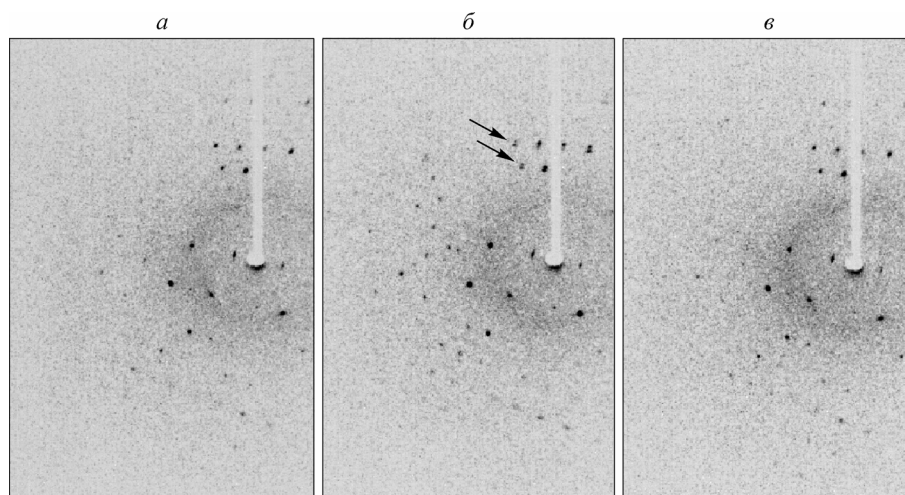


Рис. 4. ω -Сканирование узких фреймов ($0,5^\circ$) для **1Eu**, выявляющее расщепление дифракционных максимумов в результате фазового перехода: до фазового перехода, $T_{\text{комн}}$ (а), после фазового перехода, $T = 240$ К (б), после обратимого фазового перехода, $T_{\text{комн}}$ (в). Стрелками показаны расщепленные дифракционные максимумы

При отсутствии структурных данных после фазового перехода его природа остается неясной. Однако можно предположить, что при комнатной температуре капролактамовые циклы подвержены конформационному разупорядочению, а при ее понижении происходит их упорядочение по аналогии с кристаллами **1Nd**. При этом в **1Nd** при охлаждении фазового перехода не наблюдается. По-видимому, в **1Eu** при понижении температуры происходит не только упорядочение капролактамовых циклов, но и "замораживание" катиона $[\text{EuL}_8]^{3+}$ в одной из двух ориентаций. В результате этого, вероятно, в структуре исчезает ось четвертого порядка, но может сохраняться ось второго порядка. Отсюда логично вытекает возникновение двойничества с двумя сортами доменов. Такая модель неявно предполагает определенную свободу "вращения" катиона как целого вокруг оси C_4 в структуре при комнатной температуре. Косвенно в пользу этого говорит относительно более рыхлая упаковка **1Eu**, о чем свидетельствует более низкая плотность и больший объем катиона (см. табл. 1, 3) по сравнению с другими **1Ln**.

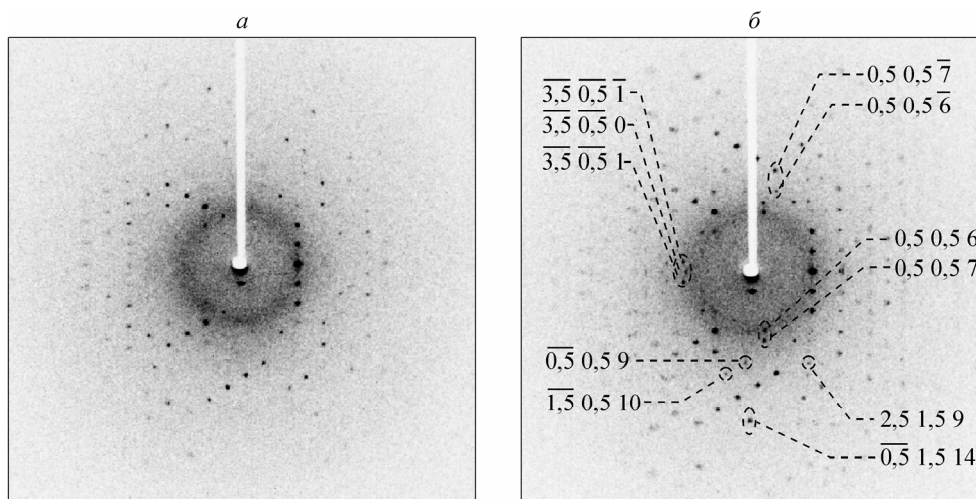


Рис. 5. Дифрактограммы качания вокруг направления $00\bar{1}$ ($\omega \pm 2,5^\circ$), выявляющее появление сверхструктурных рефлексов в результате фазового перехода: а — при $T = 297$ К, б — при $T = 90$ К. Отмечены дифракционные максимумы, отвечающие сверхструктуре, со своими индексами hkl в исходной тетрагональной объемно-центрированной ячейке

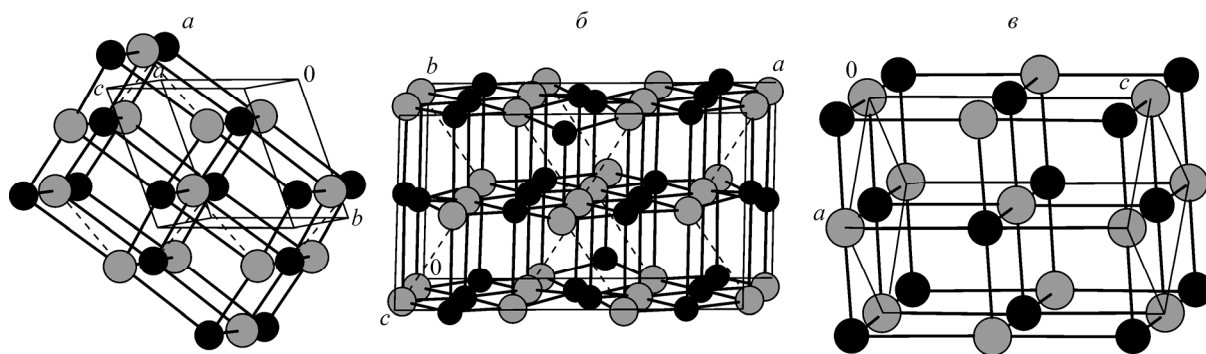


Рис. 6. Фрагмент мотива упаковки, подобный NaCl, в структурах $[\text{Ln}(\varepsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$: *a* — **1Nd** (структурный тип I), *b* — **1Er** (структурный тип II), *c* — **1Eu** (структурный тип III). Комплексные катионы и анионы показаны серыми и черными кружками соответственно. Тонкими линиями показана элементарная ячейка, штриховыми линиями — дополнительные контакты катион—катион

Мотивы упаковки в структурных типах I—III. Расчет топологических характеристик (координационные последовательности и полные символы Шлафли) подрешеток катионов и анионов [13] во всех трех структурных типах показал, что мотив пространственного расположения комплексных катионов и анионов подобен наблюдаемому в NaCl: каждый ион, $[\text{LnL}_8]^{3+}$ и $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$, в кристалле окружен шестью противоионами. По аналогии со структурой NaCl в кристаллической упаковке **1Ln** можно выделить параллелепипеды, в вершинах которых поочередно находятся 4 катиона и 4 аниона, подобные кубам Na_4Cl_4 (рис. 6). Расстояния Ln...Cr в разных направлениях различны, при этом они разбиваются на две группы: четыре по $\sim 8,2\text{--}8,6 \text{ \AA}$ и два по $\sim 11,6 \text{ \AA}$. Причина такого искажения от "идеального куба" заключается в следующем: четыре комплексных катиона располагаются примерно в одной плоскости с четырьмя из шести линейных NCS-групп аниона $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$, находясь в промежутках между ними, в то время как два оставшихся вынуждены располагаться "встык" к двум другим роданидным группам. Таким образом, в четырех направлениях, лежащих в одной плоскости, реализуются более короткие расстояния Ln...Cr, нежели в двух им перпендикулярных.

С точки зрения кристаллохимии возможность реализации трех вариантов кристаллической упаковки в типах I—III может быть связана как с конформационной гибкостью капролактамовых лигандов, приводящей к варьированию формы комплексных катионов $[\text{LnL}_8]^{3+}$, так и с эффектом лантаноидного сжатия. В обоих случаях комплексный катион на протяжении всего ряда структур **1Ln** остается "квазисферическим", что обеспечивает сохранение топологии упаковки.

Объемы молекулярных полиэдров Вороного—Дирихле катионов ($V_{\text{кат}}$) [14, 16, 17] систематически уменьшаются в ряду изоструктурных соединений I в согласии с лантаноидным сжатием при постоянстве объема аниона ($V_{\text{ан}}$). При переходе от **1Tb** (тип I) к **1Gd** (тип II) они скачкообразно возрастают и далее, при переходе к **1Er** (тип II), снова уменьшаются (см. табл. 2, рис. 7). Относительное увеличение $V_{\text{кат}}$ в структурах II указывает на более рыхлую упаковку.

Интересно, что для аниона, находящегося на оси 2, $V_{\text{ан}}$ аномально велик. Структура III (**1Eu**) выпадает из указанных рядов своим аномально большим значением $V_{\text{кат}}$, что согласуется с полным разупорядочением катиона. Следует иметь

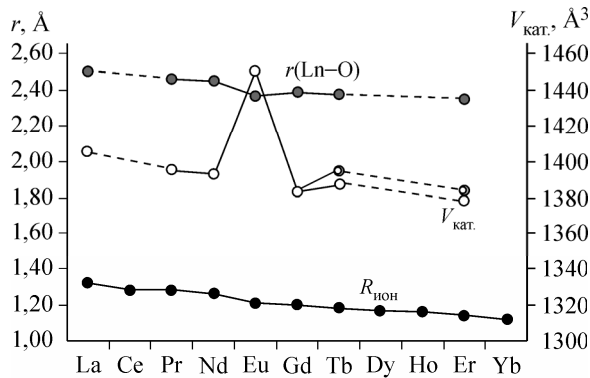


Рис. 7. Зависимость ионного радиуса Ln(III) (для КЧ 8) [18], средних расстояний Ln—O и объемов молекулярных полиэдров Вороного—Дирихле комплексных катионов $[\text{Ln}(\varepsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8]^{3+}$ ($V_{\text{кат}}$) в структуре комплексов **1Ln** от порядкового номера лантаноида

в виду, что значение $V_{\text{кат}}$ (**1Eu**) рассчитано для гипотетической упорядоченной структуры, в которой систематически реализуется только одна ориентация катиона и конформация капролактамовых лигандов. Следует также учитывать, что экспериментальные данные для **1Eu** получены при комнатной температуре, а не при 90—123 К, как для кристаллов остальных соединений.

Таким образом, в соединениях **1Ln** реализуются, по крайней мере, три варианта кристаллической упаковки при одинаковом составе и строении, если не считать низкотемпературную модификацию **1Eu**. В литературе нам не удалось обнаружить работ обобщающего характера, посвященных изучению закономерностей реализации того или иного структурного типа для координационных соединений лантаноидов. Поэтому мы при помощи оригинального матобеспечения (см. экспериментальную часть) проанализировали данные из Кембриджского банка структурных данных [5], из которого были отобраны 772 структуры комплексов, в которых, как и в **1Ln**, атом лантаноида окружен восьмью донорными атомами кислорода органических или неорганических лигандов, с целью обнаружения примеров неполимерных соединений, где смена структурного типа была бы обусловлена природой атома лантаноида или конформацией лиганда. В данной выборке были обнаружены 62 ряда соединений лантаноидов, число представителей в которых варьировалось от двух до девяти. Оказалось, что в целом структурные исследования соединений лантаноидов носят разрозненный и несистематичный характер, так как подавляющее большинство примеров представляли собой пару соединений соседних лантаноидов одного структурного типа и в данном контексте оказались неинформативными. В большинстве случаев структурный тип соединений сохраняется на протяжении всего ряда лантаноидов при условии постоянства КЧ(Ln) и сольватного состава, как, например, в наиболее полных рядах $[\text{Ln}_2(p\text{-Tos})_2(\text{H}_2\text{O})_6](p\text{-Tos}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, *p*-Tos — *para*-толилсульфонат) [19, 20], $[\text{Ln}_2(\text{tfa})_6(\text{H}_2\text{O})_6]$ (Ln = Pr, Sm, Eu, Gd, Er, Yb, Lu, tfa — трифторацетилацетонат) [21, 22] и $[\text{Ln}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Ln = La, Pr, Sm, Nd, Yb, acac — ацетилацетонат) [23]. Однако существуют примеры рядов соединений, в которых происходит смена структурного типа, как правило, единожды на протяжении ряда. В табл. 4 приведены все семь обнаруженных примеров для островных (неполимерных) соединений **2Ln—8Ln**.

Принимая во внимание неполноту рядов, можно, однако, видеть, что упомянутая смена структурного типа может происходить как при переходе от La^{3+} к остальным лантаноидам (ряды **2Ln**, **3Ln** и **8Ln**), так и между лантаноидами начала и конца ряда (ряды **2Ln**, **5Ln—7Ln**). Ряд соединений **8Ln** является единственным примером двойной смены структурного типа. Так, в **8Eu** по сравнению с **8Nd** пространственная группа не содержит плоскости скользящего отражения, хотя параметры элементарной ячейки подобны. При этом для **8Eu** в КБСД содержатся только координаты атомов фрагментов EuO_8 , что не позволяет надежно судить о смене структурного типа.

Наибольший интерес вызывает ряд комплексов **2Ln** (см. табл. 4), в котором смена структурного типа сопровождается полиморфизмом соединения **2Er**, возможность реализации которого проливает новый свет на все явление, так как реализация триклинной структуры для **2La** и **2Gd** и моноклинной в случае **2Nd** может означать, что для данных соединений, возможно, найдена только одна из полиморфных модификаций. Возможность полиморфизма не исключена и в других рядах, в том числе и в **1Ln**, хотя к настоящему моменту тому нет экспериментальных доказательств. Однако, исходя из распределения соединений **1Ln** по структурным типам (см. табл. 3), появление триклинной полиморфной модификации (тип **I**), по нашему мнению, следует ожидать в **1Eu**.

Отметим, что направленный поиск возможного полиморфизма в **1Ln** очень сильно затруднен рядом факторов. Прежде всего, процесс кристаллизации осуществляется в течение нескольких недель, поэтому не удается обеспечить постоянство условий роста кристаллов. Вероятно, что в этом заключается причина их низкого качества: во многих кристаллизациях не удавалось найти ни одного монокристалла, а параметры элементарных ячеек со сростков определялись ненадежно из-за близости параметров примитивных ячеек и недостатков алгоритмов индентирования. В случаях, когда монокристаллы удавалось найти, не было уверенно-

Примеры реализации различных структурных типов в рядах соединений лантаноидов Ln³⁺ с КЧ 8 в кислородном окружении*

Формула	Ряд	Ln(III)	Пр. гр.	Ссылка или RefCode [5]
[Ln(ε-L) ₈][Cr(NCS) ₆], L — капролактан	1Ln	La	$P\bar{1}$	Наст. работа
		Pr	$P\bar{1}$	Наст. работа
		Nd	$P\bar{1}$	[6]
		Eu	$I\bar{4}/m$	Наст. работа
		Gd	$P\bar{1}$	Наст. работа
		Tb	$C2/c$	Наст. работа
		Er	$C2/c$	[7]
		Yb	$C2/c$	Наст. работа
		La	$P\bar{1}$	YIVZIM
		Nd	$C2/c$	TIMLUW
[Ln ₂ (D,L-ala) ₄ (H ₂ O) ₈](ClO ₄) ₆	2Ln	Gd	$P\bar{1}$	WUREG
		Er**	$P\bar{1}, C2/c$	VUSHEW01, VUSHEW
[Ln(L) ₄](CF ₃ SO ₃) ₃ , L — тетраметилсукцинамид	3Ln	La	$P2_1/n$	QAKWEE
		Nd	$C2/c$	QAKWII
		Eu	$C2/c$	QAKWOO
		Lu	$C2/c$	QAKXAB
		Dy	$P\bar{1}$	DIDBOH
		Ho	$P\bar{1}$	DIDBUN
[Ln ₂ (CH ₃ COO) ₂ (acac) ₄ (H ₂ O) ₂]	4Ln	Er	$P\bar{1}$	DIDCAU
		Tm	$Pbcn$	DEXYOU
		Yb	$Pbcn$	NIJFAN
[Ln(L) ₄](PF ₆) ₃ , L — тетраметилмалонамид	5Ln	Lu	$Pbcn$	DEXYUA
		Sm	$C2/c$	SMFPHA
[Ln(NO ₃)(Co(L) ₂)(t-BuCOO) ₆], L — хинолин	6Ln	Er	$P2_1/c$	SMFPHB
		Nd	$P\bar{1}$	SUGQEQ
[Ln(H ₂ O) ₂ (L) ₃], L — 4,4,4-трифтор-1-(2-тиенил)-1,3-бутадион	7Ln	Gd	$C2/c$	XEFFOD
		Eu	$P2_1/c$	AFTBEU
[Ln(L) ₄](ClO ₄) ₃ , L — 2,2'-бипиридиндиоксид	8Ln	Ho	$P\bar{1}$	DIBRIP
		La	$Pbcn$	DPYOLA
		Nd	$P2_1/c$	MUMBIF
		Eu***	$P2_1$	HABKAX

* Для определения принадлежности к одному структурному типу использовали классическое определение, для краткости приведена только пространственная группа.

** Триклинная и моноклинная полиморфные модификации.

*** Координаты атомов С, N не приведены. Параметры элементарной ячейки близки к таковым для неодимового аналога.

сти, что они адекватно отражали фазовый состав образца. Использование данных рентгенофазового анализа оказывается неэффективным, поскольку подобие мотива упаковки в соединениях **1Ln** приводит к близкому сходству теоретических дифрактограмм для всех трех структурных типов.

Выводы. Таким образом, в ряду соединений [LnL₈][Cr(NCS)₆] нами обнаружено интересное, хотя и не новое для комплексов лантаноидов явление — смена структурного типа при пе-

переходе от одного Ln к другому с сохранением состава соединений. В дальнейшем мы планируем предпринять новые попытки кристаллизации данных комплексов для обнаружения возможного полиморфизма, а также получения дифракционных данных от кристаллов типа III при низкой температуре с целью выяснения возможных причин фазового перехода.

Авторы выражают признательность профессору М. Шееру (университет г. Регенсбурга, Германия) за доступ к дифрактометру Oxford Gemini R-Ultra и профессору В.А. Блатову (Самарский государственный университет) за предоставление комплекса кристаллохимических программ TOPOS4.0 Professional.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черкасова Т.Г. // Журн. неорганической химии. – 1994. – **39**, № 8. – С. 2316.
2. Черкасова Т.Г., Золотухина Н.А. // Там же. – 2002. – **47**, № 3. – С. 433.
3. Черкасова Т.Г., Цалко Е.В. // Там же. – 2004. – **49**, № 11. – С. 1813.
4. Черкасова Т.Г., Горюнова И.П. // Там же. – 2003. – **48**, № 4. – С. 611.
5. Allen F.H. // Acta Crystallogr. – 2002. – **B58**. – P. 380.
6. Черкасова Т.Г., Татарникова Э.С., Черкасов В.С. // Журн. неорганической химии. – 1994. – **39**, № 9. – С. 1483.
7. Cherkasova E.V., Virovets A.V., Peresyapkina E.V. et al. // Inorg. Chem. Commun. – 2006. – **9**, N 1. – P. 4.
8. Cherkasova E.V., Virovets A.V., Peresyapkina E.V. et al. // Acta Crystallogr. Sect. C.: Cryst. Struct. Comm. – 2007. – **63**. – P. m195.
9. Руководство по неорганическому синтезу. Т. 5 / Ред. Г. Брауэр. – М.: Мир, 1985.
10. Sheldrick G.M. SADABS, v. 2.10. – Germany, University of Goettingen, 2004.
11. Sheldrick G.M. SHELXL-97, release 97-2. – Germany, University of Goettingen, 1998.
12. Burla M.C., Caliandro R., Camalli M. et al. // J. Appl. Crystallogr. – 2005. – **38**. – P. 381.
13. Blatov V.A. // Chem. Comp. Newsletter. – 2006. – **7**. – P. 4. (<http://www.iucr.org/iucr-top/comm/ccom/newsletters/>)
14. Peresyapkina E.V., Blatov V.A. // Z. Kristallogr. – 2002. – **217**. – S. 91.
15. Pearson R.G. // J. Amer. Chem. Soc. – 1963. – **85**. – P. 3533.
16. Овчинников Ю.Э., Потехин К.А., Панов В.Н. и др. // Докл. РАН. – 1995. – **340**, № 1. – С. 62.
17. Пересыпкина Е.В., Блатов В.А. // Журн. неорганической химии. – 2003. – **48**, № 2. – С. 291.
18. Shannon R.D., Prewitt C.T. // Acta Crystallogr. – 1969. – **B56**. – P. 925.
19. Ohki Y., Suzuki Y., Takeuchi T. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1988. – **61**, N 2. – P. 393.
20. Jones C., Junk P.C., Smith M.K. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2000. – **626**, N 12. – S. 2491.
21. Rohde A., Urland W. // Ibid. – 2004. – **630**, N 13-14. – S. 2434.
22. Junk P.C., Kepert C.J., Lu W.-M. et al. // Aust. J. Chem. – 1999. – **52**, N 4. – P. 459.
23. Мартыненко Л.И., Бурова С.А., Писаревский А.П. // Координационная химия. – 1995. – **21**. – С. 424.