

УДК 541.123.2;541.49;541.572.7;548.737

Д.В. СОЛДАТОВ, В.А. ЛОГВИНЕНКО, Ю.А. ДЯДИН, Я. ЛИПКОВСКИ, К. СУВИНЬСКА

**КЛАТРАТЫ  $[M\text{Py}_4(\text{NCO})_2]\cdot 2\text{Py}$   
( $M = M(\text{II}) = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd}$ ;  $\text{Py} = \text{ПИРИДИН}$ )**

Исследованные соединения образуют изоструктурную серию и изоморфны другим клатратам  $[M\text{Py}_4\text{X}_2]\cdot 2\text{Py}$  (РСА, дифрактометр КМ4, параметры элементарной ячейки и пр. гр. *Scca* по 17 — 80 отражениям). В подробно исследованном  $[\text{NiPy}_4(\text{NCO})_2]\cdot 2\text{Py}$  (РСА, дифрактометр САД-4,  $\lambda\text{CuK}\alpha$ ,  $\omega/2\theta$ -сканирование,  $\theta_{\text{max}} = 78^\circ$ , 990 сильных отражений, 104 параметра,  $R = 0,053$ ) симметрия молекулы хозяина 222, двойные оси идут вдоль координационных связей. *транс*-Октаэдрическое окружение никеля образовано шестью атомами азота четырех пиридиновых и двух изоцианатных лигандов. Координационный полиэдр слегка искажен лишь за счет различий в длинах связей. Конформация молекулы пропеллерная. Молекулы гостя расположены в полостях кристаллической структуры в соответствии с ван-дер-ваальсовым типом упаковки. Комплекс хозяина  $[\text{NiPy}_4(\text{NCO})_2]$  (РСА, дифрактометр САД-4, 4615 сильных отражений, 560 параметров,  $R = 0,037$ ) кристаллизуется в триклинной системе (пр. гр. *P1*) с двумя независимыми асимметричными молекулами в элементарной ячейке. Структура молекул аналогична таковой в фазе клатрата, но координационные углы сильно искажены; одна из молекул принимает искаженную пропеллерную конформацию, другая — менее благоприятную centrosymmetricного типа. Несмотря на структурную идентичность клатратов  $[M\text{Py}_4(\text{NCO})_2]\cdot 2\text{Py}$ , их свойства сильно разнятся. Первые четыре диссоциируют до комплексов-хозяев, термическая стабильность изменяется в последовательности  $\text{Mn} < \text{Fe} < \text{Co} < \text{Ni}$ ;  $\text{Cu}$ - и  $\text{Zn}$ -клатраты разлагаются в одну стадию до дипиридиновых комплексов с разложением комплексов-хозяев. Разложение  $\text{Cd}$ -клатрата в зависимости от условий проходит по одному из этих типов. Обсуждение результатов проведено в сравнении с другими известными системами. Приведены методики синтеза клатратов.

Структурные исследования соединений брутто-формулы  $\text{MX}_2\cdot 6\text{Py}$  ( $\text{MX}_2$  — соль металла(II),  $\text{Py}$  — пиридин) показали, что они имеют надмолекулярную природу и должны описываться формулой  $[M\text{Py}_4\text{X}_2]\cdot 2\text{Py}$  [ 1 ]. Химически несвязанные молекулы пиридина включены в молекулярный кристаллический каркас *транс*- $[M\text{Py}_4\text{X}_2]$ -комплекса. В результате замены несвязанного пиридина в соединении  $[\text{CuPy}_4(\text{NO}_3)_2]\cdot 2\text{Py}$  на другие компоненты были получены соединения состава  $[\text{CuPy}_4(\text{NO}_3)_2]\cdot 2\text{G}$  (где  $\text{G}$  — бензол, тетрагидрофуран или хлороформ), причем соединение с бензолом оказалось изоморфным исходному [ 2 ]. Последнее обстоятельство предполагает клатратную природу соединений ряда  $[M\text{Py}_4\text{X}_2]\cdot 2\text{Py}$  и позволяет отнести их к классу так называемых вернеровских клатратов [ 3 ].

Круг структурно охарактеризованных на сегодня клатратов  $[M\text{Py}_4\text{X}_2]\cdot 2\text{Py}$  весьма широк, однако все они изоморфны. Подавляющее большинство кристаллизуются в пространственной группе *Scca*:

M = Mg: X = Br [ 4, 5 ]; NO<sub>3</sub>, ClO<sub>4</sub> [ 6 ];  
 M = Ca: X = Br, I [ 7 ];  
 M = Mn: X = NO<sub>3</sub> [ 8 ];  
 M = Co: X = Br, I, NO<sub>3</sub> [ 1 ];  
 M = Ni: X = Br, I, HCOO [ 1 ]; NO<sub>2</sub> [ 9 ]; NO<sub>3</sub> [ 10 ]; ClO<sub>4</sub> [ 6 ];  
 M = Cu: X = Br [ 11, 12 ]; I [ 13 ];  
 M = Zn: X = NO<sub>3</sub> [ 1, 14 ];  
 M = Cd: X = I [ 15 ]; NO<sub>3</sub> [ 1, 16 ].

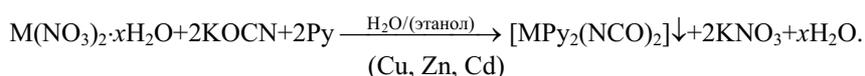
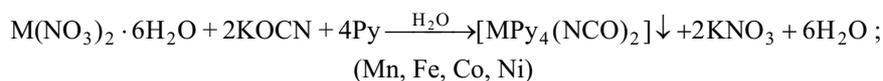
При аксиальном увеличении размера комплекса-хозяина структура претерпевает небольшие изменения. Повышение симметрии до тетрагональной наблюдается для [CuPy<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> [ 2 ] и [NiPy<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2Py [ 17 ], причем в первом случае размер комплекса увеличивается за счет связи Cu — нитрат, а во втором — за счет длины самого лиганда. Для [CdPy<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2Py (низкотемпературная модификация) [ 16 ], [CuPy<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2Py [ 18 ] и [MPy<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2Py (M=Co, Ni) [ 19 ], наоборот, происходит понижение симметрии структуры, связанное с переходом в примитивную элементарную ячейку. С точки зрения влияния параметров лиганда X на структуру клатратной фазы интересен цианат. Исходя из его размеров можно было бы ожидать как ромбический, так и тетрагональный тип структуры. С другой стороны, по размеру и форме цианат подобен азиду, но часто имеет иную геометрию координации к центральному атому.

Данная работа посвящена исследованию продуктов присоединения шести молей пиридина к цианатам металлов M(OCN)<sub>2</sub>·6Py (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd). Все соединения, кроме Zn, описаны в литературе [ 20 ], но рентгеноструктурно не охарактеризованы. Электронные и ИК спектры указали на присутствие как лигандного, так и несвязанного пиридина в Fe- [ 21 ], Co- [ 22 ] и Ni-соединениях [ 23 ], позволив авторам формулировать их в виде [MPy<sub>4</sub>(NCO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2Py. Мы предположили, что соединения этого ряда — клатраты, аналогичные вышеупомянутым [MPy<sub>4</sub>X<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2Py. Нашей целью было подтверждение этой гипотезы, установление структурного типа соединений, изучение и сравнение их термических свойств и рационализация полученных и имеющихся данных об этом ряде соединений.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

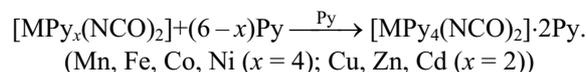
### Синтез и анализ

Исследованные соединения, исключая Zn-клатрат, уже известны. Приведенные ниже методики разработаны на основе известных методов [ 21, 22, 24, 25 ]. Общий подход к синтезу [MPy<sub>4</sub>(NCO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2Py клатратов включает в качестве первой стадии получение исходных пиридиновых комплексов методом Шеффера [ 24 ] путем взаимодействия водных растворов соответствующей соли металла, подходящего цианата и пиридина:



Получающиеся комплексы лучше растворимы в воде, чем, например, их изотиоцианатные аналоги. Поэтому объемы сливаемых растворов должны быть мини-

мальны. Кроме того, во избежание получения мелкодисперсных осадков к раствору соли металла добавляли слабый комплексообразователь (диметилформамид) или реакции проводились в водно-спиртовых растворах. Вторая стадия включала кристаллизацию клатратов из пиридина:



Заметим, что использование других растворителей может приводить к смешанным клатратам. Так, при использовании хлороформ-пиридиновой среды (по методу Дэвиса и Логана [25]) хлороформ может включаться наряду с пиридином (что обнаруживается при растворении кристаллов клатратов в кислоте: выделяется капля хлороформа). Растворы не следует нагревать долго и слишком сильно, так как это ведет к разложению цианатной группы. Для получения клатратов с точной стехиометрией их кристаллы отделяли на стеклянном фильтре с вакуумным отсосом и там же сушили, все время перемешивая, до первых признаков разложения. Наконец, продукты выдерживали в эксикаторе под парами пиридина до постоянного веса (3 дня было достаточно).

Анализ на металл проводили титрованием раствором ЭДТА с индикаторами эриохромом черным Т (Mn, Zn, Cd) или мурексидом (Co, Ni, Cu); анализ на Fe — раствором  $\text{KMnO}_4$ . Три или более определений — в каждом анализе. Дополнительным методом служил термогравиметрический анализ (см. рис. 5). Результаты определений, цвет соединений, температуры и характер разложения даны в табл. 1. Все клатраты на воздухе разлагаются, но совершенно стабильны в атмосфере пиридина.

Исходные соли и растворители были квалификации "ч.д.а." или выше,  $\text{KOCN}$  был "ч", этанол медицинский, пиридин марки "ч" с содержанием воды не более 0,2 %.

$[M\text{Py}_4(\text{NCO})_2]\cdot 2\text{Py}$ . В раствор 5,74 г (0,02 моля)  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 15 мл воды при перемешивании добавили 10 мл ( $> 0,12$  моля) пиридина и немного солянокислого гидросиламина до обесцвечивания раствора. В несколько приемов прилили раствор 3,24 г (0,04 моля)  $\text{KOCN}$  в 15 мл воды. Кристаллический комплекс  $[M\text{Py}_4(\text{NCO})_2]$  отделили на стеклянном фильтре, промыли минимальным количеством 5%-го водного раствора пиридина (дважды по 8 мл) и сушили на воздухе; 6,0 г (0,013 моля) полученного комплекса перекристаллизовывали из 35 мл

Т а б л и ц а 1

Цвет, данные химического анализа, температуры и характер инконгруэнтного плавления клатратов  $[M\text{Py}_4(\text{NCO})_2]\cdot 2\text{Py}$

M	Цвет	Содержание M, %		Параметры инконгруэнтного плавления	
		Найдено	Вычислено	$t$ , °C	Твердый продукт
Mn	Бесцветный	8,92(3)	8,95	88–89	$[M\text{Py}_4(\text{NCO})_2]$
Fe	Желтый	9,16(4)	9,09	94–95	$[\text{FePy}_4(\text{NCO})_2]$
Co	Темно-красный	9,60(5)	9,54	103–104	$[\text{CoPy}_4(\text{NCO})_2]$
Ni	Синий	9,45(4)	9,51	118–119	$[\text{NiPy}_4(\text{NCO})_2]$
Cu	Ярко-синий	10,15(3)	10,21	62–63	$[\text{CuPy}_2(\text{NCO})_2]$
Zn	Бесцветный	10,3(1)	10,5	15–17	$[\text{ZnPy}_2(\text{NCO})_2]$
Cd	Бесцветный	16,71(5)	16,75	85–86	$[\text{CdPy}_4(\text{NCO})_2]$

горячего (80 °С) пиридина с добавлением аскорбиновой кислоты. Горячий раствор быстро фильтровали через нагретый стеклянный фильтр в холодную колбу. После полного остывания кристаллы клатрата отделяли и сушили на стеклянном фильтре, выдерживали и хранили над пиридином. Выход 6,0 г (0,01 моль, 50 % по Mn).

**[FePy<sub>4</sub>(NCO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Py.** 7,84 г (0,02 моля) соли Мора FeSO<sub>4</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O и 3,24 г (0,04 моля) KOCN растворили в 40 мл воды с добавлением аскорбиновой кислоты. В перемешиваемый темно-сиреневый раствор медленно (за полчаса) прикапали смесь 10 мл (> 0,12 моля) пиридина и 10 мл воды. Выделившийся желтый кристаллический осадок комплекса [FePy<sub>4</sub>(NCO)<sub>2</sub>] отделили на стеклянном фильтре, дважды промыли 10 мл воды, отжали. Влажный продукт растворили в 40 мл горячего (75 °С) пиридина с добавлением аскорбиновой кислоты; горячий зеленый раствор быстро фильтровали через нагретый стеклянный фильтр в холодную колбу. Далее как описано выше для Mn-соединения. Выход 10,2 г (0,017 моль, 85 % по Fe). В атмосфере пиридина клатрат хорошо сохраняется, в течение многих месяцев признаков окисления железа не отмечено.

**[CoPy<sub>4</sub>(NCO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Py.** Растворы 5,82 г (0,02 моля) Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O в 15 мл воды и 3,24 г (0,04 моля) KOCN в 15 мл воды слили, добавили 6 мл диметилформамида. В перемешиваемый густо-синий раствор медленно (за полчаса) прикапали смесь 10 мл (> 0,12 моля) пиридина и 10 мл воды. Розовый кристаллический осадок комплекса [CoPy<sub>4</sub>(NCO)<sub>2</sub>] отделили на стеклянном фильтре, дважды промыли 10 мл 5%-го водного раствора пиридина, один раз 10 мл воды и сушили на воздухе; 7,86 г (0,017 моля) комплекса перекристаллизовывали из 60 мл горячего (85 °С) пиридина. Выход 10,5 г (0,017 моля, 85 % по Co).

**[NiPy<sub>4</sub>(NCO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Py.** Растворы 5,82 г (0,02 моля) Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O в 15 мл воды и 3,24 г (0,04 моля) KOCN в 15 мл воды слили, добавили 6 мл диметилформамида. В перемешиваемый зелено-желтый раствор медленно (за полчаса) прикапали смесь 10 мл (> 0,12 моля) пиридина и 10 мл воды. Синий кристаллический осадок комплекса [NiPy<sub>4</sub>(NCO)<sub>2</sub>] отделили на стеклянном фильтре, дважды промыли 10 мл 5%-го водного раствора пиридина, один раз 10 мл воды и сушили на воздухе; 8,1 г (0,018 моля) комплекса перекристаллизовывали из 80 мл горячего (90 °С) пиридина. Выход 10,8 г (0,018 моля, 90 % по Ni).

**[CuPy<sub>4</sub>(NCO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Py.** 4,83 г (0,02 моля) Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O растворили в 15 мл воды, прилили 15 мл этанола и 5 мл (> 0,06 моля) пиридина. В перемешиваемый фиолетовый раствор медленно (за полчаса) прикапали раствор 3,24 г (0,04 моля) KOCN в 15 мл воды и 15 мл этанола. Синий мелкокристаллический осадок комплекса [CuPy<sub>2</sub>(NCO)<sub>2</sub>] отделили на стеклянном фильтре, промыли 10 мл этанола и дважды 10 мл воды, сушили на воздухе. 5,7 г (0,019 моля) комплекса перекристаллизовывали из 30 мл горячего (60 °С) пиридина. Выход 11,0 г (0,018 моль, 90 % по Cu).

**[ZnPy<sub>4</sub>(NCO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Py.** 5,95 г (0,02 моля) Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O растворили в 15 мл воды, прилили 5 мл (>0,06 моля) пиридина. В перемешиваемый раствор в несколько приемов прилили раствор 3,24 г (0,04 моля) KOCN в 15 мл воды. По завершении реакции кристаллический осадок комплекса [ZnPy<sub>2</sub>(NCO)<sub>2</sub>] отделили на стеклянном фильтре, трижды промыли 10 мл воды, сушили на воздухе; 5,54 г (0,018 моля) комплекса растворили при комнатной температуре в 12 мл пиридина. Отфильтрованный раствор на ночь поместили в холодильник (0 °С). В холодной комнате (10 °С) большие кристаллы клатрата отделили на стеклянном фильтре, отжали на фильтровальной бумаге и хранили в холодильнике в закрытой банке. Выход 7,5 г (0,012 моля, 60 % по Zn).

**$[\text{CdPy}_4(\text{NCO})_2] \cdot 2\text{Py}$ .** 6,17 г (0,02 моля)  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  растворили в 15 мл воды, прилили 15 мл этанола и 5 мл ( $> 0,06$  моля) пиридина. В перемешиваемый раствор медленно (за полчаса) прикапали раствор 3,24 г (0,04 моля)  $\text{KOCN}$  в 15 мл воды и 15 мл этанола. Мелкокристаллический осадок комплекса  $[\text{CdPy}_2(\text{NCO})_2]$  отделили на среднеспористом стеклянном фильтре, промыли 10 мл этанола и дважды 10 мл воды, сушили на воздухе; 6,4 г (0,018 моля) комплекса перекристаллизовывали из 55 мл горячего ( $65^\circ\text{C}$ ) пиридина. Выход 10,5 г (0,016 моля, 80 % по Cd).

### *Термический анализ*

Температуры плавления клатратов определяли в запаянных ампулах методом ДТА [26], характер плавления — визуально, состав получающихся продуктов — путем сравнения с результатами квазиравновесной термогравиметрии и/или путем регистрации термограмм ДТА нескольких образцов разного состава. ДТА-термограмма образца клатрата  $[\text{CdPy}_4(\text{NCO})_2] \cdot 2\text{Py}$  имела сложный вид. Первый термический эффект при  $75—76^\circ\text{C}$  должен соответствовать полиморфному превращению клатрата, при  $85—86^\circ\text{C}$  происходит его разложение на жидкость и комплекс  $[\text{CdPy}_4(\text{NCO})_2]$ , и следующий эффект при  $95—96^\circ\text{C}$  отвечает разложению тетрапиридинового комплекса.

Процессы термического разложения клатратов изучали методом ТГА на дериватографе Q-1500-D фирмы MOM (Венгрия) в квазиизобарном квазиизотермическом режиме нагрева [27, 28]. Масса образцов около 150 мг, скорость потери массы 0,3 мг/мин. Использованный набор стандартных держателей образца обеспечивал следующий диапазон давлений выделяющегося газа: 0,01 атм (тарелочный тигель), 0,05 атм (открытый), 0,2 атм (закрытый) и 0,8 атм (конический).

### *Рентгеноструктурный анализ*

**$[\text{NiPy}_4(\text{NCO})_2]$ .** Кристаллы для PCA были получены путем медленного испарения раствора комплекса в этаноле в виде синих косых призм. Все исследования проводили на четырехкружном монокристалльном дифрактометре CAD-4 с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением и графитовым монохроматором. Параметры элементарной ячейки определяли по набору из 25 рефлексов, выбранных случайным образом в области низких углов ( $\theta = 10 \div 20^\circ$ ) и затем проверяли и уточняли по 25 рефлексам, найденным при более высоких углах ( $\theta = 20 \div 30^\circ$ ).

Сбор данных по отражениям проведен методом  $\omega/2\theta$ -сканирования в  $\theta$ -интервале  $2—78^\circ$  со скоростью по  $\omega$  от 2,0 до 5,5 град/мин. Ширина сканирования по  $\omega$   $2,0 \pm 0,14 \text{ tg}\theta$  на рефлекс и половина этой величины на измерение интенсивности фона. Для контроля за ориентацией кристалла через каждые 100 отражений проводилась проверка положения трех контрольных рефлексов, а для контроля стабильности состояния — трех интенсивных рефлексов после каждого часа съемки. В случае необходимости уточняли матрицу ориентации. Существенного падения интенсивности отражений не отмечено. В данные были введены поправки на факторы Лоренца и поляризации; поглощение учтено по кривой азимутального сканирования.

Структура была решена в пр. гр.  $P1$  методом Паттерсона с последующими разностными синтезами Фурье с использованием SHELXS-86 [29]. Уточнение проводили полноматричным МНК по  $F^2$  с использованием всех отражений по комплексу программ SHELXL-93 [30]. Неводородные атомы уточняли анизотропно. Атомы водорода фиксировались в рассчитанных положениях и уточнялись изо-

Т а б л и ц а 2

## Основные параметры определенных структур и РСА эксперимента

Соединение	[NiPy <sub>4</sub> (NCO) <sub>2</sub> ]	[NiPy <sub>4</sub> (NCO) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Py
Эмпирическая формула	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> NiO <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>30</sub> N <sub>8</sub> NiO <sub>2</sub>
<i>M</i>	459,15	617,35
Система / пр.гр.	Триклинная / P1(1)	Ромбическая / Ccca(68)
Параметры элементарной ячейки:		
<i>a</i> , Å/α, град	8,607(5) / 103,14(3)	12,59(1) / –
<i>b</i> , Å/β, град	9,453(5) / 95,36(4)	15,03(1) / –
<i>c</i> , Å/γ, град	15,27(1) / 112,59(3)	16,75(1) / –
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1094(1) Å <sup>3</sup>	3168(5) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	2	4
<i>F</i> (000)	476	1288
<i>d</i> <sub>выч</sub> , г/см <sup>3</sup>	1,394	1,294
Цвет / размеры кристалла, мм	Синий / 0,3×0,4×0,5	Синий / 0,5×0,5×0,5
μ(CuKα), см <sup>-1</sup>	15,4	12,2
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> (min / max)	0/10, –12/12, –19/19	0/15, 0/18, –21/0
Число рефлексов:		
измерено	4927	1835
использовано ( <i>I</i> > 0)	4814	1413 (независимых)
интенсивных ( <i>I</i> > 2σ <sub><i>I</i></sub> )	4615	990 (независимых)
Число параметров уточнения	560	104
<i>R</i> -значения:		
<i>R</i> * (по интенсивным данным)	0,037	0,053
<i>R</i> * (по данным с <i>I</i> > 0)	0,042	0,079
<i>R</i> <sub><i>w</i></sub> <sup>2</sup> ** (по данным с <i>I</i> > 0)	0,108 ( <i>k</i> = 0,0606, <i>m</i> = 0,05)	0,192 ( <i>k</i> = 0,0805, <i>m</i> = 1,58)
Параметр абсолютной структуры	0,15(3)	
Остаточные экстремумы, e/Å <sup>3</sup>	–0,35 / +0,41	–0,43 / +0,37

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

$$** R_w^2 = \frac{\sum [w(F_{\text{набл}}^2 - F_{\text{выч}}^2)^2]}{\sum [w(F_{\text{набл}}^2)^2]}; w = 1/[\sigma^2(F_{\text{набл}}^2) + (k \cdot P)^2 + m \cdot P], \text{ где } P = (\max(F_{\text{набл}}^2) + 2 \cdot F_{\text{набл}}^2)/3.$$

тропно с температурными факторами, в 1,2 раза превышающими таковые для соседних атомов углерода. Подробности эксперимента и кристаллоструктурные параметры комплекса даны в табл. 2. Координаты атомов, важнейшие величины длин связей и валентных углов — в табл. 3 и 4. Схема нумерации атомов показана

Т а б л и ц а 3

Координаты ( $\times 10^4$ ) и эквивалентные изотропные тепловые параметры  
 $U = 1/3(U_{11}+U_{22}+U_{33})$  ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) неводородных атомов в структуре  $[\text{NiPy}_4(\text{NCO})_2]$

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U$
1	2	3	4	5
Молекула А				
Ni(A)	2389(1)	4961(1)	2502(1)	39(1)
N(1A)	854(4)	3626(4)	3225(3)	49(1)
C(1A)	-13(5)	2989(5)	3676(3)	51(1)
O(1A)	-949(5)	2320(6)	4132(3)	103(2)
N(2A)	3962(5)	6408(4)	1815(3)	53(1)
C(2A)	4999(4)	7319(4)	1571(2)	44(1)
O(2A)	6081(4)	8274(4)	1301(3)	80(1)
N(11A)	980(4)	6407(4)	2642(2)	48(1)
C(11A)	612(5)	6898(5)	3445(3)	56(1)
C(12A)	-311(6)	7836(5)	3588(3)	68(1)
C(13A)	-860(6)	8260(6)	2849(4)	72(1)
C(14A)	-518(6)	7743(6)	2024(4)	72(1)
C(15A)	434(5)	6830(5)	1934(3)	57(1)
N(21A)	4210(4)	6521(3)	3764(2)	41(1)
C(21A)	4611(5)	5919(4)	4425(2)	49(1)
C(22A)	5809(5)	6835(5)	5210(3)	59(1)
C(23A)	6686(6)	8446(5)	5341(3)	62(1)
C(24A)	6318(6)	9101(4)	4676(3)	57(1)
C(25A)	5077(5)	8099(4)	3899(3)	50(1)
N(31A)	3816(4)	3508(3)	2399(2)	40(1)
C(31A)	3080(4)	1963(4)	2361(2)	45(1)
C(32A)	3984(5)	1035(4)	2340(3)	54(1)
C(33A)	5713(6)	1693(5)	2362(4)	65(1)
C(34A)	6484(5)	3296(5)	2423(4)	72(1)
C(35A)	5508(5)	4143(4)	2425(3)	56(1)
N(41A)	724(4)	3350(4)	1195(2)	45(1)
C(41A)	1083(7)	3628(6)	410(3)	80(2)
C(42A)	152(9)	2602(6)	-435(3)	95(2)
C(43A)	-1285(7)	1278(5)	-484(3)	71(1)
C(44A)	-1674(6)	965(5)	316(3)	66(1)
C(45A)	-644(5)	2029(4)	1136(3)	52(1)
Молекула В				
Ni(B)	7707(1)	5113(1)	7521(1)	45(1)
N(1B)	6774(5)	6806(4)	7811(3)	56(1)
C(1B)	6027(5)	7557(5)	7757(3)	57(1)
O(1B)	5264(7)	8400(6)	7711(4)	126(2)
N(2B)	8557(5)	3332(4)	7210(3)	60(1)
C(2B)	9057(5)	2379(4)	7205(3)	52(1)
O(2B)	9585(7)	1377(5)	7205(3)	105(2)
N(11B)	9401(5)	6413(4)	6707(2)	50(1)

О к о н ч а н и е т а б л . 3

1	2	3	4	5
C(11B)	9920(5)	7977(5)	6886(3)	56(1)
C(12B)	11267(6)	8931(6)	6567(3)	68(1)
C(13B)	12138(8)	8251(7)	6039(4)	84(1)
C(14B)	11583(9)	6619(7)	5830(4)	87(2)
C(15B)	10254(7)	5759(6)	6181(3)	70(1)
N(21B)	9941(4)	6553(4)	8636(2)	49(1)
C(21B)	10022(6)	7814(5)	9269(3)	57(1)
C(22B)	11426(7)	8786(6)	9961(3)	68(1)
C(23B)	12850(6)	8430(5)	10013(3)	66(1)
C(24B)	12799(6)	7165(6)	9364(4)	74(1)
C(25B)	11349(6)	6262(5)	8696(3)	63(1)
N(31B)	6272(5)	3942(4)	8426(2)	51(1)
C(31B)	5583(6)	2344(5)	8249(3)	58(1)
C(32B)	4729(7)	1568(6)	8838(4)	76(1)
C(33B)	4660(10)	2464(7)	9664(4)	99(2)
C(34B)	5405(9)	4099(6)	9871(4)	94(2)
C(35B)	6141(7)	4768(5)	9227(3)	68(1)
N(41B)	5557(5)	3706(4)	6396(2)	55(1)
C(41B)	5759(8)	2937(6)	5605(3)	75(1)
C(42B)	4407(11)	2062(7)	4863(4)	96(2)
C(43B)	2797(9)	1950(6)	4940(4)	93(2)
C(44B)	2573(7)	2725(6)	5758(4)	83(2)
C(45B)	3983(7)	3589(5)	6470(3)	68(1)

Т а б л и ц а 4

Важнейшие длины связей  $d$  (Å) и валентные углы  $\omega$  (град) в структуре  $[\text{NiRu}_4(\text{NCO})_2]$

Связь	$d$	Связь	$d$
1	2	3	4
Ni(A)—N(1A)	2,044(4)	Ni(B)—N(1B)	2,033(4)
Ni(A)—N(2A)	2,073(4)	Ni(B)—N(2B)	2,061(4)
Ni(A)—N(11A)	2,138(4)	Ni(B)—N(41B)	2,149(4)
Ni(A)—N(31A)	2,158(3)	Ni(B)—N(31B)	2,150(4)
Ni(A)—N(21A)	2,170(3)	Ni(B)—N(21B)	2,185(4)
Ni(A)—N(41A)	2,182(3)	Ni(B)—N(11B)	2,199(4)
N(1A)—C(1A)	1,155(5)	N(1B)—C(1B)	1,135(5)
C(1A)—O(1A)	1,202(5)	C(1B)—O(1B)	1,221(6)
N(2A)—C(2A)	1,138(5)	N(2B)—C(2B)	1,136(5)
C(2A)—O(2A)	1,203(5)	C(2B)—O(2B)	1,198(5)
Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
N(1A)—Ni(A)—N(11A)	88,8(2)	N(1B)—Ni(B)—N(11B)	91,2(2)
N(1A)—Ni(A)—N(21A)	90,5(1)	N(1B)—Ni(B)—N(21B)	91,1(2)
N(1A)—Ni(A)—N(31A)	90,1(1)	N(1B)—Ni(B)—N(31B)	89,8(2)
N(1A)—Ni(A)—N(41A)	91,8(2)	N(1B)—Ni(B)—N(41B)	89,6(2)

О к о н ч а н и е т а б л . 4

1	2	3	4
N(1A)—Ni(A)—N(2A)	177,4(2)	N(1B)—Ni(B)—N(2B)	177,8(2)
N(2A)—Ni(A)—N(11A)	89,4(2)	N(2B)—Ni(B)—N(11B)	90,1(2)
N(2A)—Ni(A)—N(21A)	87,6(1)	N(2B)—Ni(B)—N(21B)	90,8(2)
N(2A)—Ni(A)—N(31A)	91,5(2)	N(2B)—Ni(B)—N(31B)	89,0(2)
N(2A)—Ni(A)—N(41A)	90,2(1)	N(2B)—Ni(B)—N(41B)	88,6(2)
N(11A)—Ni(A)—N(21A)	91,1(1)	N(11B)—Ni(B)—N(21B)	82,9(1)
N(11A)—Ni(A)—N(31A)	178,5(2)	N(11B)—Ni(B)—N(31B)	174,3(2)
N(11A)—Ni(A)—N(41A)	92,9(1)	N(11B)—Ni(B)—N(41B)	95,6(2)
N(21A)—Ni(A)—N(31A)	87,7(1)	N(21B)—Ni(B)—N(31B)	91,4(1)
N(21A)—Ni(A)—N(41A)	175,4(1)	N(21B)—Ni(B)—N(41B)	178,3(2)
N(31A)—Ni(A)—N(41A)	88,3(1)	N(31B)—Ni(B)—N(41B)	90,1(2)
Ni(A)—N(1A)—C(1A)	174,3(4)	Ni(B)—N(1B)—C(1B)	163,0(4)
N(1A)—C(1A)—O(1A)	178,4(5)	N(1B)—C(1B)—O(1B)	178,3(5)
Ni(A)—N(2A)—C(2A)	169,1(3)	Ni(B)—N(2B)—C(2B)	167,5(4)
N(2A)—C(2A)—O(2A)	179,1(5)	N(2B)—C(2B)—O(2B)	179,6(5)

на рис. 1. Дополнительные материалы об этой и других структурах могут быть получены по требованию\*.

$[\text{NiPy}_4(\text{NCO})_2]\cdot 2\text{Py}$ . Синий компактный кристалл клатрата был извлечен прямо из маточного раствора на конечной стадии синтеза, закреплен и запаян внутри капилляра из линдеммановского стекла с каплей пиридина. Скорость сканирования при сборе данных по  $\omega$  от 1,2 до 5,5 град/мин. Ширина сканирования по  $\omega$  1,2+0,14 tg $\theta$  на рефлекс. Другие параметры эксперимента и определения структуры аналогичны описанным выше.

Структура решена в пр. гр. *Ccca*. Параметры структуры даны в табл. 2, координаты атомов, величины длин связей и валентных углов — в табл. 5 и 6. Схема нумерации атомов показана на рис. 3.

$[\text{MPy}_4(\text{NCO})_2]\cdot 2\text{Py}$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Cd}$ ). Для этих клатратов были определены лишь параметры элементарных ячеек и пространственная группа. Эксперименты проводили на дифрактометре КМ-4 с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением и графитовым монохроматором. Кристаллы отбирали и герметизировали в капиллярах, как описано выше для Ni-клатрата. Для всех соединений, кроме Zn-го, измерения проводились при комнатной температуре. По погасаниям двух-трех десятков рефлексов на малых углах во всех случаях установлена пространственная группа *Ccca*. Кристалл  $[\text{ZnPy}_4(\text{NCO})_2]\cdot 2\text{Py}$  был быстро вынут из холодного маточного раствора и помещен на головку дифрактометра в струю охлажденного азота. Из-за плохого качества кристалла точно определить симметрию и пространственную группу не удалось, однако, судя по определенным параметрам, клатрат изоструктурен другим соединениям ряда. Полученные данные приведены в табл. 7.

\* Солдатов Д.В. ИНХ СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090.

Т а б л и ц а 5

Координаты ( $\times 10^4$ ) и эквивалентные изотропные тепловые параметры  
 $U = 1/3(U_{11}+U_{22}+U_{33})$  ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) неводородных атомов в структуре  $[\text{NiPy}_4(\text{NCO})_2] \cdot 2\text{Py}$

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U$
Хозяин				
Ni	5000	2500	2500	68(1)
N(1)	6632(3)	2500	2500	85(1)
C(1)	7513(5)	2500	2500	108(2)
O(1)	8459(4)	2500	2500	248(5)
N(11)	5000	2500	1201(2)	72(1)
C(11)	5770(4)	2105(3)	786(2)	89(1)
C(12)	5794(4)	2096(3)	-41(3)	105(1)
C(13)	5000	2500	-462(4)	108(2)
N(21)	5000	1071(2)	2500	68(1)
C(21)	5754(3)	603(2)	2884(2)	72(1)
C(22)	5778(3)	-316(2)	2899(2)	78(1)
C(23)	5000	-789(3)	2500	80(1)
Гость				
N(1G)	2500	0	5500(3)	111(2)
C(1G)	3241(4)	-408(3)	5078(3)	114(2)
C(2G)	3264(4)	-432(4)	4262(3)	118(2)
C(3G)	2500	0	3856(4)	114(2)

Т а б л и ц а 6

Важнейшие длины связей  $d$  ( $\text{\AA}$ ) и валентные углы  $\omega$  (град) в структуре  $[\text{NiPy}_4(\text{NCO})_2] \cdot 2\text{Py}$

Связь	$d$	Связь	$d$
Ni—N(1)	2,054(5)	C(1)—O(1)	1,190(8)
Ni—N(11)	2,176(4)	N(1G)—C(1G)	1,320(5)
Ni—N(21)	2,147(4)	C(1G)—C(2G)	1,367(6)
N(1)—C(1)	1,108(7)	C(2G)—C(3G)	1,345(6)
Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
N(1)—Ni—N(11)	90	C(1G)—N(1G)—C(1G)'''	115,3(6)
N(1)—Ni—N(21)	90	N(1G)—C(1G)—C(2G)	124,2(5)
N(11)—Ni—N(21)	90	C(1G)—C(2G)—C(3G)	118,6(5)
Ni—N(1)—C(1)	180	C(2G)—C(3G)—C(2G)'''	119,2(6)
N(1)—C(1)—O(1)	180		

Примечание. Операция симметрии: (')  $-x+1/2, -y, z$ .

Т а б л и ц а 7

Симметрия и параметры элементарных ячеек клатратов  $[\text{MPy}_4(\text{NCO})_2] \cdot 2\text{Py}$  по данным PCA (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd)

Характеристика	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd
1	2	3	4	5	6	7	8
Пр.гр.	$Ccca$	$Ccca$	$Ccca$	$Ccca$	$Ccca$	?*	$Ccca$
$a, \text{\AA}$	12,525(4)	12,456(2)	12,491(2)	12,59(1)	12,107(2)	12,07(1)	12,482(5)
$b, \text{\AA}$	15,340(6)	15,195(3)	15,075(2)	15,03(1)	15,034(2)	14,86(5)	15,511(6)

О к о н ч а н и е т а б л . 7

1	2	3	4	5	6	7	8
$c, \text{Å}$	16,792(3)	16,856(3)	16,779(2)	16,75(1)	17,270(2)	17,08(2)	16,822(8)
$V, \text{Å}^3$	3226(2)	3190(1)	3159(1)	3168(5)	3143(1)	3064(11)	3257(2)
$d_{\text{выч}}$ (принимая $Z=4$ ), г/см <sup>3</sup>	1,26	1,28	1,30	1,30	1,32	1,35	1,37
Температура, К	293	293	293	293	293	150	293
Размеры кристалла, мм	0,5×0,5× ×0,5	0,3×0,4× ×0,4	0,3×0,3× ×0,4	0,5×0,5× ×0,5	0,4×0,4× ×0,5	< 0,2	0,3×0,4× ×0,4
Число рефлексов	50	50	80	25	80	17	50

\* В пределах экспериментальной ошибки  $0,3^\circ$  все углы прямые.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Структура комплекса $[\text{NiPy}_4\text{NCO}]_2$

Комплекс кристаллизуется в триклинной системе. В ячейке содержатся две асимметричные кристаллографически неэквивалентные молекулы (А и В, рис. 1). Обе имеют *транс*-октаэдрическое окружение никеля шестью атомами азота четырех пиридиновых лигандов и двух изоцианатных групп. Расстояния Ni — N варьируют в пределах 2,15 — 2,20 Å для связей с пиридином и 2,03 — 2,07 Å для связей с изоцианатом. Координационный полиэдр значительно искажен, особенно за счет валентных углов (см. табл. 4). В молекуле А они изменяются в интервале  $87,6 — 92,9^\circ$ , а в молекуле В —  $82,9 — 95,6^\circ$ . Изоцианатные группы наклонены относительно связей Ni — N<sub>CO</sub> на  $6 — 17^\circ$  и слегка изогнуты. Пиридиновые фрагменты планарны в пределах 0,02 Å, а отклонения атома никеля от их плоскостей составляют 0,02; 0,12; 0,11 и 0,09 Å для лигандов, содержащих N3, N4, N5 и N6, в молекуле А и 0,51; 0,07; 0,16 и 0,05 Å в молекуле В соответственно.

Имеющиеся конформационные отличия двух молекул связаны с разной последовательностью углов поворота пиридиновых лигандов относительно экваториальной плоскости комплекса (Ni, N3, N4, N5, N6). Согласно расчету энергии межлигандного взаимодействия [31], наиболее выгодным для подобных молекул является пропеллерный тип конформации ("++ +"), т.е. когда пиридиновые фрагменты развернуты симбатно. Этот тип, хотя и сильно искаженный, имеет молекула А: углы поворота составляют  $43,9(2)$  (N3A...),  $52,5(1)$  (N4A...),  $57,0(1)$  (N5A...) и  $89,5(1)^\circ$  (N6A...). Молекула В имеет менее выгодный centrosymmetric тип ("++ -") с углами поворота  $+72,6(1)$  (N3B...),  $+75,1(1)$  (N4B...),  $-52,5(2)$  (N5B...) и  $-49,2(1)^\circ$  (N6B...). Взаимное отталкивание лигандов в этом случае должно быть существенно большим, что и проявляется в более сильных искажениях координационного полиэдра и молекулы в целом.

Упаковка молекул в кристалле показана на рис. 2. Характер структуры молекулярный, расстояние между атомами разных молекул не меньше сумм их вандер-ваальсовых радиусов. В структуре отсутствуют полости, где могли бы разместиться молекулы растворителя.

Описанная здесь структура иллюстрирует как устроены или могут быть устроены неклатратные фазы  $[M\text{Py}_4(\text{NCO})_2]$  комплексов. Заметим, что подобные комплексы

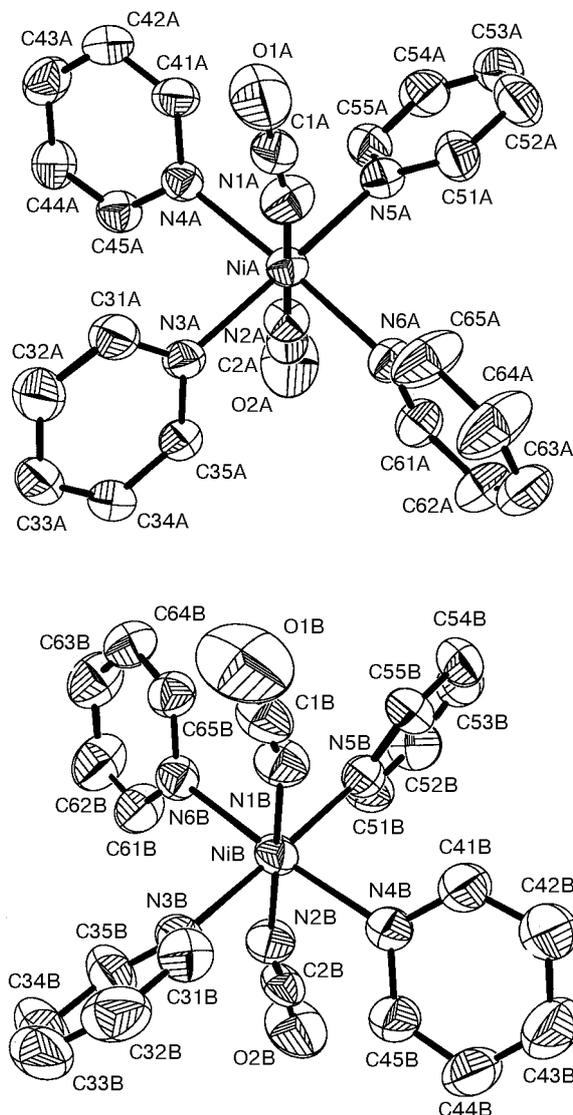


Рис. 1. ORTEP-проекция двух кристаллографически независимых молекул в структуре  $[\text{NiPy}_4(\text{NCO})_2]$  со схемой нумерации атомов (атомы водорода не показаны)

$[\text{MPy}_4(\text{NCS})_2]$  ( $M = \text{Mg}$  [ 32 ],  $\text{Fe}$  [ 33 ],  $\text{Co}$  [ 34 ],  $\text{Ni}$  [ 35 ]) более симметричны как по своей молекулярной, так и по кристаллической структуре. Их геометрия позволяет им лучше упаковываться в кристалле и сродством к клатратообразованию они почти не обладают (известен клатрат только у  $[\text{NiPy}_4(\text{NCS})_2]$  [ 17 ]). Таким образом, небольшое изменение размера ацидолиганда способно сильно влиять на способность комплексов к клатратообразованию. В случае  $[\text{NiPy}_4(\text{NCO})_2]$  триклинная система кристалла и асимметричность самой молекулы, которая может иметь высокую собственную симметрию, присутствие двух независимых молекул в элементарной ячейке, значительные искажения координационных полиэдров — все это помогает преодолению трудностей при совместной упаковке молекул [36]. Однако способ разрешения проблемы упаковки может быть иным, и он реализуется в клатрате этого комплекса с пиридином.

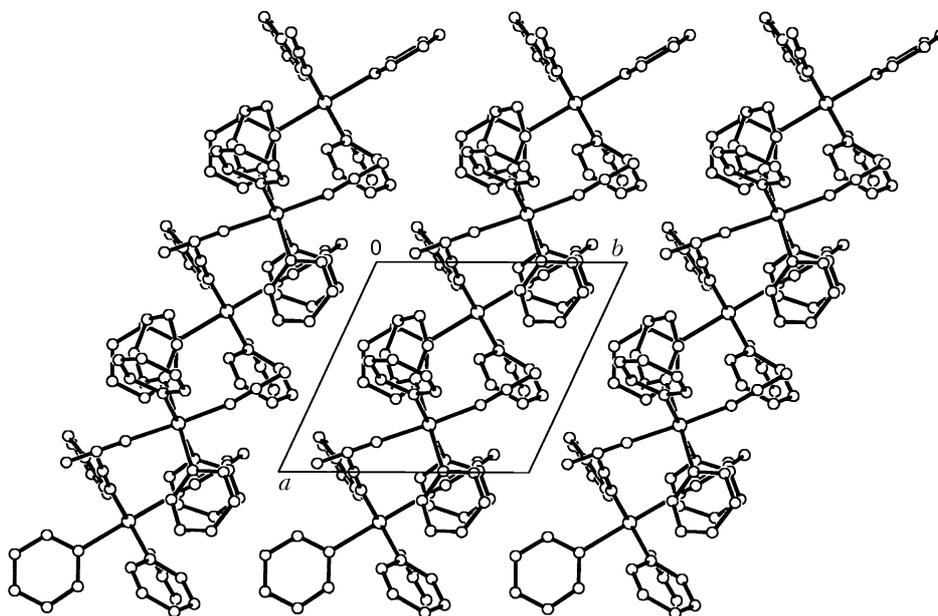


Рис. 2. Проекция структуры  $[\text{NiPy}_4(\text{NCO})_2]$  вдоль оси  $c$  (атомы водорода не показаны)

### Структура клатрата $[\text{NiPy}_4(\text{NCO})_2] \cdot 2\text{Py}$

Клатрат кристаллизуется в ромбической системе, в пространственной группе  $Ccca$  и изоструктурен подавляющему большинству  $[M\text{Py}_4X_2] \cdot 2\text{Py}$  клатратов. Молекулы комплекса-хозяина и гостевого пиридина упакованы совместно в соответствии с ван-дер-ваальсовым типом упаковки.

Молекула хозяина  $[\text{NiPy}_4(\text{NCO})_2]$  имеет *транс*-конфигурацию и обладает позиционной симметрией  $222$  (рис. 3). Двойные оси проходят через координационные связи, образованные атомом никеля с шестью атомами азота четырех пиридиновых лигандов и двух изоцианатных групп. Расстояния  $\text{Ni}-\text{N}$  равны 2,18 и 2,15 Å для связей с пиридином и 2,05 Å для связи с изоцианатом (см. табл. 6). Октаэдрическое окружение никеля, таким образом, слегка искажено лишь за счет длин связей. Атомы изоцианатных групп лежат на оси комплекса, совпадающей с параллельной параметру  $a$  двойной осью кристалла. Интересно, что клатрат  $[\text{NiPy}_4(\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{Py}$ , имеющий эквивалентный по геометрии изоцианату азидный лиганд, кристаллизуется в  $P$ -ячейке с потерей большинства элементов симметрии молекул хозяина и гостя [19]. Как видно, отличие связано с разной химической природой этих лигандов: азид координирован под углом 35–39° к линии связи  $\text{Ni}-\text{N}_{\text{NN}}$ . Отметим все же, что вытянутость тепловых эллипсоидов атомов изоцианата вдоль  $c$  (см. рис. 3) может означать небольшое динамическое или статистическое отклонение групп от найденных положений. Пиридиновые кольца молекулы планарны с точностью до 0,01 Å, и отклонений атома никеля от их плоскостей практически не наблюдается. Углы поворота пиридиновых лигандов относительно экваториальной плоскости комплекса (Ni, N11, N21), равные 58,6(2) (N11...) и 55,8(1)° (N21...), хорошо соответствуют наиболее выгодному пропеллерному типу конформации.

Молекулы гостевого пиридина лежат на двойных осях, параллельных параметру  $c$ , и располагаются в расширениях прямоугольно-призматических каналов, простирающихся вдоль  $a$  (рис. 4). Диполи соседних молекул направлены

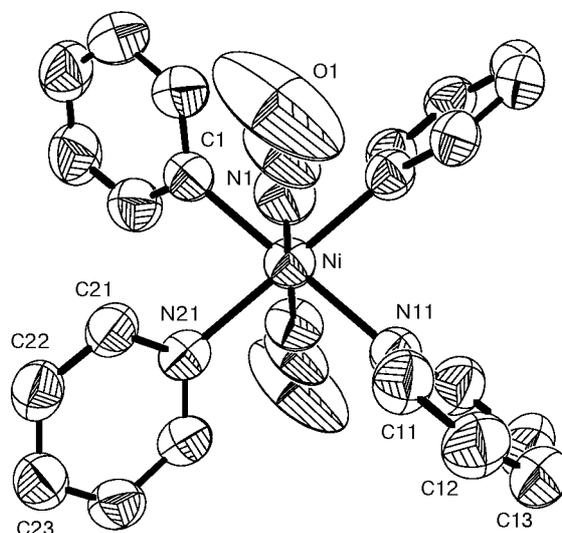


Рис. 3. ORTEP-проекция молекулы хозяина в структуре  $[\text{NiPy}_4(\text{NCO})_2] \cdot 2\text{Py}$  со схемой нумерации атомов (атомы водорода не показаны)

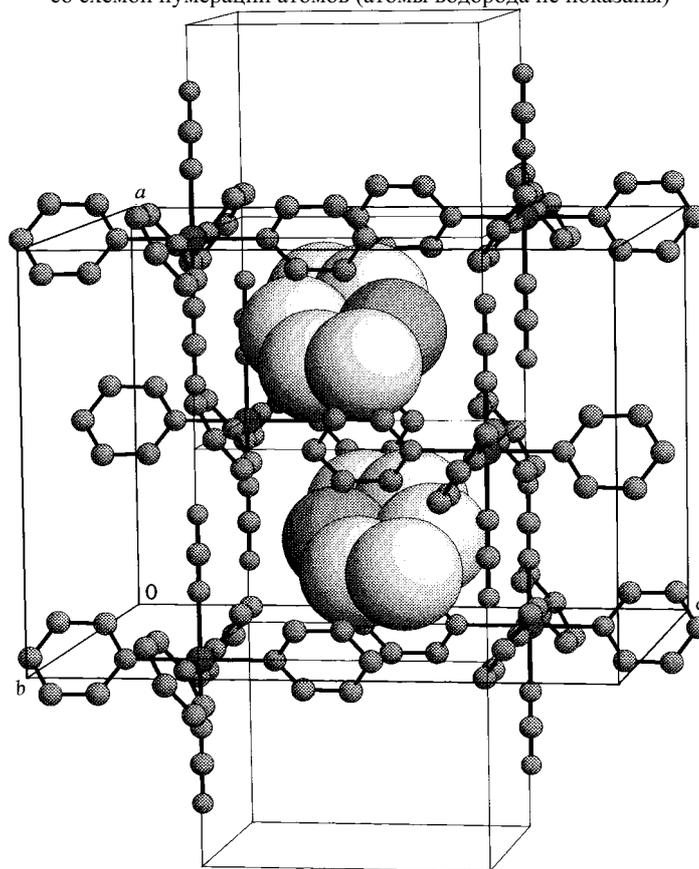


Рис. 4. Ближайшее окружение гостевых молекул (ван-дер-ваальсовы радиусы) в структуре клатрата  $[\text{NiPy}_4(\text{NCO})_2] \cdot 2\text{Py}$  (атомы водорода не показаны). Для наглядности показаны границы элементарной ячейки и тонкими линиями очерчены параллелепипеды, в каждом из которых расположена одна молекула гостя противоположно, что всегда наблюдается в структурах этого типа [4 — 6, 8 — 16].

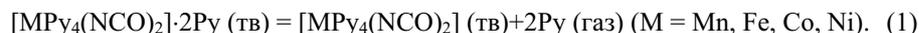
Сравнение структурных особенностей молекулы комплекса в двух изученных фазах приводит к заключению, что совместная упаковка с гостевым компонентом позволяет молекуле принять более выгодную конформацию со значительно меньшими искажениями координационного узла. Несомненно, это обстоятельство сильно способствует стремлению данного комплекса к сокристаллизации. Аналогичная картина наблюдалась ранее для его ближайшего аналога  $[\text{NiPy}_4(\text{NCS})_2]$  [ 37 ]. По-видимому, тип структуры, к которому относятся клатраты  $[M\text{Py}_4X_2]\cdot 2\text{Py}$ , вообще благоприятен для октаэдрических комплексов указанного состава, и это выступает одной из важных движущих сил клатратообразования. Подтверждением этого предположения служит сохранение данного структурного типа при чрезвычайно широком варьировании составляющих комплекса  $M$  и  $X$ . В случае комплексов-хозяев с замещенными пиридинами, где данный структурный тип не реализуется, столь сильных изменений в координационном узле обычно не происходит, а структурное многообразие клатратных фаз несоизмеримо больше [ 38 ].

#### **Структура клатратов $[M\text{Py}_4(\text{NCO})_2]\cdot 2\text{Py}$ ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Cd}$ )**

Как видно из табл. 7, остальные соединения исследованного ряда изоструктурны клатрату никелевого комплекса. Параметры элементарных ячеек близки и не обнаруживают закономерных изменений при движении от  $\text{Mn}$  к  $\text{Zn}$ . В случае  $\text{Cd}$  объем ячейки несколько больше, что должно быть связано с увеличением размера самой молекулы хозяина. Интересно, что ни в одном из клатратов не реализуется тетрагональная структура типа  $[\text{NiPy}_4(\text{NCS})_2]\cdot 2\text{Py}$  [ 2 ] и  $[\text{CuPy}_4(\text{NO}_3)_2]\cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  [ 17 ]. По-видимому, изоцианат — максимальный по длине  $X$ -лиганд, поддерживающий ромбическую структуру (из всех известных на сегодня изученные клатраты обладают максимально длинным параметром  $a$ ). Образование тетрагональной структуры можно было ожидать в случае  $[\text{CuPy}_4(\text{NCO})_2]\cdot 2\text{Py}$ , если бы тетрагональное искажение координационного узла происходило за счет удлинения связей  $\text{Cu} - \text{N}_{\text{CO}}$ . Но, как видно из табл. 7, параллельный этой связи параметр  $a$  укорочен, а параметр  $c$  вытянут, т.е. удлинены, по-видимому, пары связей  $\text{Cu} - \text{N}_{\text{Py}}$ , лежащие в экваториальной плоскости.

#### **Свойства клатратов $[M\text{Py}_4(\text{NCO})_2]\cdot 2\text{Py}$**

Как и в случае других изоструктурных серий [ 39 ], несмотря на идентичность стехиометрии и структуры клатратов исследованного ряда, сравнение их термических свойств выявляет существенные, в том числе и качественные, отличия. Температуры и характер разложения клатратов на конденсированные фазы даны в табл. 1, с освобождением пиридина в газовую фазу показаны на рис. 5. Видно, что в широком диапазоне параметров эксперимента наблюдается два типа разложения.  $\text{Mn}$ -,  $\text{Fe}$ -,  $\text{Co}$ - и  $\text{Ni}$ -клатраты разлагаются с потерей двух молей пиридина до соответствующих комплексов-хозяев:



По характеру кривых потери массы можно предположить, что процесс моновариантный, т.е. сопровождается перестройкой клатратной фазы в неклатратную. Термическая стабильность в этом ряду закономерно возрастает. Обычно в таком же порядке изменяется стабильность комплексов (ряд Ирвинга — Вильямса [ 40 ]). Однако в процессе (1) не происходит образования или разрыва координационных связей, и найденная последовательность требует объяснений. Принимая во внимание результаты структурных исследований, можно предположить, что при переходе

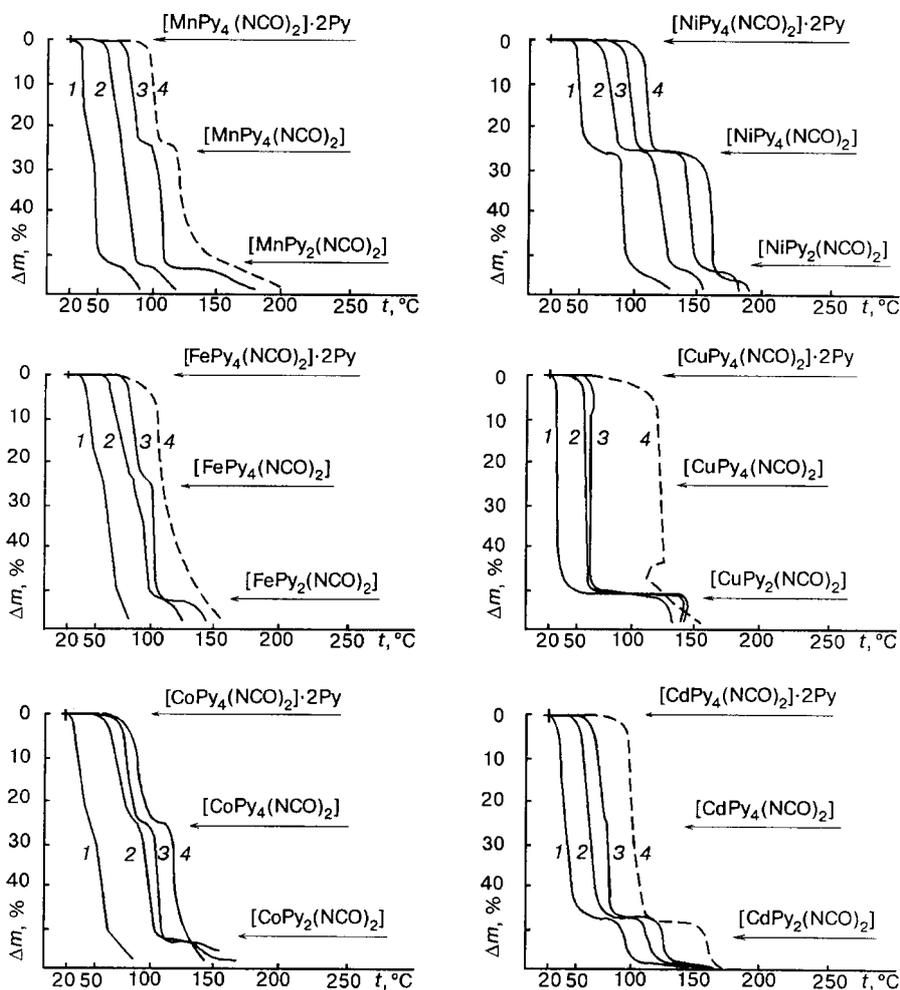


Рис. 5. Кривые потери массы клатратов  $[MPy_4(NCO)_2] \cdot 2Py$ .  
 Держатели образца: 1 — тарелочный, 2 — открытый, 3 — закрытый и 4 — конический тигли. Режим нагрева квазиизотермический;  $q = 0,3$  мг/мин. Штриховой линией отмечены участки, где в условиях эксперимента появляется жидкая фаза

де молекулы комплекса из собственной фазы в клатратную происходит небольшой энергетический выигрыш за счет уменьшения искажений координационного полиэдра. Понятно, что этот выигрыш тем больше, чем прочнее связь. Таким образом, относительная стабильность клатрата может определяться силой связи металл — лиганд в молекуле хозяина.

Си-клатрат разлагается иначе, теряя в одну стадию четыре моля пиридина:



Комплекс хозяина не проявляется в виде ступени на кривых потери массы и вообще такое соединение неизвестно. По-видимому, в данном случае имеет место явление контактной стабилизации молекул комплекса в фазе клатрата [41, 42]; по мере удаления гостя вместе с разрушением фазы клатрата происходит разрушение

молекул хозяина, не способных создать собственную фазу. Разложение Zn-клатрата в замкнутом объеме аналогично. В случае Cd-клатрата ситуация промежуточная; соединение хозяина существует, но по термической стабильности он близок к клатрату, поэтому хозяин образуется при инконгруэнтном плавлении клатрата и иногда проявляется на кривых потери массы.

Похожие закономерности проявляются в ряду систем 4-метилпиридин — тиоцианат металла [42]. Комплексы  $[M(\text{MePy})_4(\text{NCS})_2]$  в случае Fe, Co и Ni вполне устойчивы и образуют клатратные фазы, сохраняющиеся даже после удаления гостя [42 — 45]. В случае Cu- [45, 46] и Zn-систем [47] комплекс хозяина не существует в виде индивидуального соединения, но его молекулы способны построить клатратные каркасы при условии полной занятости полостей. В Cd-системе ситуация промежуточная: комплекс хозяина существует, но менее стабилен, чем образуемый им клатрат [48, 49]. Описанное сходство в свойствах различных по структуре и составу клатратных серий можно объяснить тем, что эти свойства в значительной мере определяются природой центрального атома в молекуле хозяина. Устойчивость клатратной фазы, таким образом, непосредственно связана с прочностью координационных связей в молекуле хозяина. Еще одно подтверждение этой гипотезы дают термоаналитические и тензиметрические исследования серии  $[M\text{Py}_4(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{Py}$  ( $M = \text{Mn}$  [50]; Co, Ni [51]; Cu [50]; Zn [26, 52]; Cd [53]). Клатраты этого ряда изоморфны (см. вводную часть) и разлагаются (кроме Cu-клатрата) с потерей трех молей пиридина и разрушением комплекса-хозяина. Продукты этой реакции — трипиридиновые комплексы — также изоструктурны, т.е. структурно процессы идентичны, и различия их энергетических параметров должны определяться не структурными, а другими факторами. Ряды термической и термодинамической стабильности клатратов этой серии совпадают и следуют общей последовательности стабильности комплексов Ирвинга — Вильямса [40]:  $\text{Mn} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu} > \text{Zn}$ . Связь устойчивости клатратной фазы с прочностью молекулы хозяина очевидна. Из комплексов-хозяев наиболее прочен  $[\text{CuPy}_4(\text{NO}_3)_2]$  (другие в виде индивидуальных фаз не существуют), и весьма показательно, что именно его клатрат проявляет неожиданно высокую термическую и термодинамическую стабильность.

Таким образом, структуроопределяющим фактором для клатратов на основе молекулярных комплексов металлов является лигандный состав хозяина (и, конечно, параметры компонента-гостя), тогда как природа центрального атома может быть главным фактором, определяющим их стабильность. И лишь когда компонент хозяина устойчив настолько, чтобы сохраняться неизменным во всех рассматриваемых процессах, основным вкладом в стабильность клатрата становится комплементарность хозяина и гостя.

Работа выполнена в рамках Договора о сотрудничестве и прямых связях между Институтом неорганической химии СО РАН и Институтом физической химии Польской АН. С российской стороны исследования были поддержаны Федеральной целевой программой "Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки на 1997 — 2000 гг." (разд. 1.4.4.3.6, проект № 274).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Солдатов Д.В., Липковски Я. // Журн. структур. химии. — 1995. — **36**. — С. 1070 — 1073. (J. Struct. Chem. — 1995. — **36**. — P. 979 — 982.)
2. Soldatov D.V., Dyadin Yu.A., Lipkowski J., Ogienko A.G. // Mendeleev Comm. — 1997. — P. 11 — 13.
3. Lipkowski J. // Comp. Supr. Chem. (Exeter: Pergamon). — 1996. — **6**. — P. 691 — 714.
4. Halut-Desportes S. // Acta Crystallogr. — 1977. — **B33**. — P. 599 — 601.

5. *Waters A.F., White A.H.* // Aust. J. Chem. – 1996. – **49**. – P. 35 – 46.
6. *Soldatov D.V., Ripmeester J.A.* // Supramol. Chem. – 1998. – **9**. – P. 175 – 181.
7. *Philoché-Levisalles M., Halut-Desportes S.* // Comptes Rendus Acad. Sci. Paris. – 1977. – **C284**. – P. 183 – 185.
8. *Солдатов Д.В., Липковски Я.* // Журн. структур. химии. – 1998. – **39**. – С. 292 – 299. (J. Struct. Chem. – 1998. – **39**. – P. 238 – 243.)
9. *Finnay A.J., Hitchman M.A., Raston C.L. et al.* // Aust. J. Chem. – 1981. – **34**. – P. 2095 – 2111.
10. *Солдатов Д.В., Липковски Я., Грачев Е.В.* // Журн. структур. химии. – 1995. – **36**. – С. 912 – 918. (J. Struct. Chem. – 1995. – **36**. – P. 830 – 836.)
11. *Selkti M., Ling C.-C., Navaza A.* // J. Incl. Phenom. – 1994. – **17**. – P. 127 – 135.
12. *Soldatov D.V.* // Ibid. – 1995. – **20**. – P. 191 – 193.
13. *Durand P.B., Holt E.M.* // Acta Crystallogr. – 1995. – **C51**. – P. 850 – 852.
14. *Losier P., Zaworotko M.J.* // J. Chem. Crystallogr. – 1996. – **26**. – P. 277 – 280.
15. *Ito M., Shibata T., Saito Y.* // Acta Crystallogr. – 1984. – **C40**. – P. 2041 – 2043.
16. *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.)
17. *Солдатов Д.В., Липковски Я.* // Журн. структур. химии. – 1995. – **36**. – С. 1074 – 1082. (J. Struct. Chem. – 1995. – **36**. – P. 983 – 990.)
18. *Beurskens G., Martens C.F., Nolte R.J.M. et al.* // J. Chem. Crystallogr. – 1995. – **25**. – P. 425 – 427.
19. *Soldatov D.V., Lipkowski J.* // J. Incl. Phenom. – 1998. – **30**. – P. 99 – 109.
20. *Tomasik P., Ratajewicz Z.* // The Chemistry of Heterocyclic Compounds / Eds. G.R. Newkome, L. Strekowski. – N. Y.: John Wiley & Sons, Inc., 1985. – **14**. – Part 6.
21. *Burbridge C.D., Goodgame D.M.L.* // Inorg. Chim. Acta. – 1970. – **4**. – P. 231 – 234.
22. *Голуб А.М., Цинцадзе Г.В., Мамулашвили А.М.* // Украинск. хим. журн. – 1970. – **36**. – С. 1207 – 1210. (Chem. Abstr. – 1971. – **75**. – 12816g.)
23. *Norbury A.H., Ryder E.A., Williams R.F.* // J. Chem. Soc. A. – 1967. – P. 1439 – 1441.
24. *Schaeffer W.D., Dorsey W.S., Skinner D.A., Christian C.G.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1957. – **79**. – P. 5870 – 5876.
25. *Davis T.L., Logon A.V.* // Ibid. – 1928. – **50**. – P. 2493 – 2499.
26. *Солдатов Д.В., Логвиненко В.А., Дядин Ю.А.* // Журн. неорган. химии. – 1995. – **40**. – С. 324 – 328. (Russ. J. Inorg. Chem. – 1995. – **40**. – P. 309 – 313.)
27. *Paulik F., Paulik J.* // J. Therm. Anal. – 1973. – **5**. – P. 253 – 270.
28. *Логвиненко В.А., Паулик И., Паулик Ф.* Квазиравновесная термогравиметрия в современной неорганической химии. – Новосибирск: Наука, 1989. – 111 с.
29. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. – 1990. – **A46**. – P. 467 – 473.
30. *Sheldrick G.M.* // Ibid. – 1993. – **A49(Suppl)**. – P. C53.
31. *Lipkowski J.* // J. Mol. Struct. – 1981. – **75**. – P. 13 – 28.
32. *Lipkowski J., Soldatov D.V.* // J. Coord. Chem. – 1993. – **28**. – P. 265 – 269.
33. *Sotofte L., Rasmussen S.E.* // Acta Chem. Scand. – 1967. – **21**. – P. 2028 – 2040.
34. *Haril H., Brudgam I.* // Acta Crystallogr. – 1980. – **B36**. – P. 162 – 165.
35. *Valach F., Sivy P., Koren B.* // Ibid. – 1984. – **C40**. – P. 957 – 959.
36. *Китайгородский А.И.* Молекулярные кристаллы. – М.: Наука, 1971. – 424 с.
37. *Солдатов Д.В., Грачев Е.В., Липковски Я.* // Журн. структур. химии. – 1996. – **37**. – С. 765 – 773. (J. Struct. Chem. – 1996. – **37**. – P. 658 – 665.)
38. *Lipkowski J.* // Inclusion Compounds. – L.: Academic Press, 1984. – **1**. – P. 59 – 103.
39. *Логвиненко В.А., Солдатов Д.В.* // Журн. структур. химии. – 1998. – **39**. – С. 756 – 760.
40. *Irving H., Williams R.J.P.* // J. Chem. Soc. – 1953. – P. 3192 – 3210.
41. *Dyadin Yu.A., Kislykh N.V.* // Mendeleev Comm. – 1991. – P. 134 – 136.
42. *Dyadin Yu.A., Soldatov D.V., Logvinenko V.A., Lipkowski J.* // J. Coord. Chem. – 1996. – **37**. – P. 63 – 75.
43. *Lipkowski J., Majchrzak S.* // Roczn. Chem. – 1977. – **49**. – P. 1655 – 1660.
44. *Andreetti G.D., Bocelli G., Sgarabotto P.* // Cryst. Struct. Comm. – 1972. – **1**. – P. 51 – 54.
45. *Ukrainitseva E.A., Dyadin Yu.A., Kislykh N.V. et al.* // J. Incl. Phenom. – 1995. – **23**. – P. 23 – 33.
46. *Липковски Я., Кислых Н.В., Дядин Ю.А., Шелудякова Л.А.* // Журн. структур. химии. – 1999. – **40**, № 5. – С. 957 – 966.

47. *Lipkowski J., Soldatov D.V., Kislykh N.V. et al.* // J. Incl. Phenom. – 1994. – **17**. – P. 305 – 316.
48. *Дядин Ю.А., Кислых Н.В., Чехова Г.Н. и др.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1986. – № 2. – С. 58 – 63.
49. *Dyadin Yu.A., Kislykh N.V., Chekhova G.N. et al.* // J. Incl. Phenom. – 1984. – **2**. – P. 333 – 340.
50. *Ukrainitseva E.A., Soldatov D.V., Dyadin Yu.A.* // X Intern. Symp. on Molecular Recognition and Inclusion. Collected Abstracts. Warsaw (Poland), June 1998. – P. P – 4 – 8.
51. *Ukrainitseva E.A., Soldatov D.V., Logvinenko V.A., Dyadin Yu.A.* // Mendeleev Comm. – 1997. – P. 102 – 104.
52. *Украинцева Э.А., Солдатов Д.В., Дядин Ю.А.* // Журн. неорганич. химии. – 1997. – **42**. – С. 283 – 286.
53. *Soldatov D.V., Dyadin Yu.A., Ukrainitseva E.A. et al.* // J. Incl. Phenom. – 1996. – **26**. – P. 269 – 280.

*Институт неорганической химии СО РАН  
Институт физической химии ПАН  
Варшава, Польша  
E-mail: clat@che.nsk.su*

*Статья поступила  
28 декабря 1998 г.*

