

УДК 541.572.7:541.49:548.737

Т. КИТАЗАВА, А. НИШИМУРА

## МИНЕРАЛОПОДОБНЫЙ КЛАТРАТ ЦИАНИДА КАДМИЯ С БЕНЗОЛОМ

Получен новый минералоподобный клатрат цианида кадмия с бензолом  $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  (1). Новая минералоподобная решетка хозяина  $\text{Cd}(\text{CN})_2$  принадлежит к структурам типа кристобалита. Клатрат 1 кристаллизуется в тригональной пространственной группе  $R\bar{3}m$  (№ 166),  $a = 8,953(4)$ ,  $c = 21,929(6)$  Å. Структура 1 несколько отлична от структуры уже изученного клатрата с циклогексаном  $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}$  с пространственной группой  $Fd\bar{3}m$ , который подобен H-кристобалиту.

## ВВЕДЕНИЕ

Взаимопроникающая каркасная структура чистого  $\text{Cd}(\text{CN})_2$ , аналогичная  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ , была определена порошковым методом рентгеновской дифракции в 1945 г. [ 1, 2 ]. Это открытие двойной каркасной структуры связано с недавними исследованиями минералоподобных клатратов цианида кадмия  $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot n(\text{гость})$ . Чистый  $\text{Cd}(\text{CN})_2$  можно рассматривать как самоклатрат. При замене одной из подрешеток молекулами подходящего гостевого компонента получается истинный клатрат. Выбор в качестве хозяина  $\text{Cd}(\text{CN})_2$  очень интересен [ 3 ]. Поскольку минералоподобное строение клатратов цианида кадмия, таких как подобные H-кристобалиту  $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{CCl}_4$  и  $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}$ , впервые было обнаружено при изучении цеолито- и глиноподобных соединений ряда  $[\text{Cd}_3(\text{CN})_7\text{dmtn}](\text{гость})$  [ 4, 5 ], клатраты цианида кадмия, структурно аналогичные силикатам, вызвали значительный интерес благодаря разнообразию структур, построенных из тетраэдрически координированных атомов кадмия, соединенных мостиковыми цианидными лигандами [ 3, 6 — 10 ]. Тип хозяйского каркаса  $\text{Cd}(\text{CN})_2$  зависит от гостя. Путем подбора гостей с подходящими свойствами, размерами, формой и симметрией были получены H-кристобалитоподобные, L-кристобалитоподобные и H-тридимитоподобные хозяйские каркасы  $\text{Cd}(\text{CN})_2$ . Сообщалось о теоретическом изучении взаимодействий хозяин — гость в H-кристобалитоподобном клатрате  $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot n(\text{гость})$  [ 10 ]. Все еще не получен хозяйский каркас  $\text{Cd}(\text{CN})_2$  с решеткой кварца. Клатраты  $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot n(\text{гость})$  подразделяют по меньшей мере на пять типов: четыре кристобалитоподобных типа, а именно:  $Fd\bar{3}m$  ( $Z = 8$ ) [ 4, 6 — 8 ],  $P4_12_12$  ( $Z = 4$ ) [ 8, 9 ],  $P4_12_12$  ( $Z = 8$ ) [ 8 ],  $Pnma$  ( $Z = 4$ ) [ 3 ] и один тридимитоподобный тип  $P6_3/mmc$  ( $Z = 4$ ) [ 8 ].

Другими клатратами цианида кадмия являются клатраты с аквалигандами каркаса хозяина [ 11 — 13 ]. При использовании в качестве гостей некоторых спиртов и эфиров в решетке акватированного хозяйского каркаса цианида кадмия имеются атомы Cd, координированные молекулами воды, причем молекулы гостя образуют водородные связи с этими координированными к атомам Cd молекулами

воды. Образование клатратов хозяйского цианида кадмия, содержащего аквалиганды, происходит с относительно гидрофильными молекулами гостя.

Гидрофобные молекулы гостя, такие как циклогексан, предпочитают структуры  $\text{Cd}(\text{CN})_2$  хозяина. Циклогексанный клатрат  $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}$  (**2**) и метилциклогексанный клатрат  $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3$  содержат минералоподобную решетку  $\text{Cd}(\text{CN})_2$ , аналогичную высокотемпературной форме кристобалита [6, 7]. Структура **2** имеет кубическую решетку с пространственной группой  $Fd\bar{3}m$ . Мы попытались получить бензольный клатрат цианида кадмия, поскольку молекулы бензола и циклогексана близки по размерам. Новый минералоподобный клатрат  $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  (**1**) кристаллизуется в пространственной группе  $R\bar{3}m$  ( $a = 8,953(4)$ ,  $c = 21,929(6)$  Å) и принадлежит к типу кристобалита. Ориентация молекул гостей, возможно, связана с образованием решетки типа  $R\bar{3}m$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Получение  $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  (**1**).** Бензольный клатрат получен по методике, использованной ранее для клатратов цианида кадмия типа  $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}$  (**2**) [6, 7]. В 100 мл воды растворяли по 7 ммоль  $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ . Раствор отфильтровывали через пластиковую мембрану с размерами пор 0,45 мкм. При выдерживании в холодильнике в течение нескольких месяцев образовывались бесцветные кристаллы. Следует отметить, что клатрат с бензолом получить труднее, чем другие клатраты. Даже при соблюдении идентичных условий этот метод не всегда воспроизводится. Образование и разложение клатрата устанавливалось методом ИК. Пик при  $674 \text{ см}^{-1}$  обусловлен колебанием молекул гостевого бензола. Пик при  $2198 \text{ см}^{-1}$  обусловлен наличием мостиковой цианогруппы между атомами Cd. На воздухе клатрат полностью разлагается за час до чистого  $\text{Cd}(\text{CN})_2$ . Пик при  $674 \text{ см}^{-1}$  исчезает, а при  $2198 \text{ см}^{-1}$  остается.

Поскольку исследованные образцы теряли на воздухе гостя очень быстро, приводимый нами состав получен из результатов РСА. Правильность данного состава подтверждается также измерениями плотности продукта.

**Определение структуры.** Монокристалл с размерами  $0,25 \times 0,25 \times 0,25$  мм покрывали эпоксидным клеем для уменьшения разложения клатрата и улетучивания гостя. Данные по интенсивностям получены на дифрактометре Rigaku AFC56 ( $\text{MoK}_\alpha$ :  $\lambda = 0,71069$  Å) при 293 К. Поправка на поглощение делалась путем  $\psi$ -сканирования. Коэффициенты пропускания лежали между 0,84 и 1,0. Кристаллоструктурные данные:  $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ,  $M = 242,56$ ,  $R\bar{3}m$  (№ 166),  $a = 8,953(4)$ ,  $c = 21,929(6)$  Å,  $V = 1522(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 6$ ,  $D_{\text{экср}} = 1,60(1)$ ,  $D_{\text{выч}} = 1,59 \text{ г/см}^3$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 20,98 \text{ см}^{-1}$ . Уточнение производилось по 22 параметрам с использованием 141 наблюдаемого отражения; конечные  $R = 0,1297 [I > 2\sigma(I)]$ , фактор согласования  $GOOF = 1,976$ . Структура уточнялась полноматричным МНК с использованием программы SHELXL-93 [14]. В кристалле наблюдалось ромбоэдрическое двойникование по гексагональным осям (прямая/обращенная ячейка). Применяли команду TWIN с равными компонентами двойников. После уточнения решетки хозяина  $\text{Cd}(\text{CN})_2$  из разностной карты следовало, что молекулы гостя  $\text{C}_6\text{H}_6$  в значительной мере позиционно разупорядочены вследствие большого теплового движения и связанной с пространственной группой псевдосимметрии. Из-за сильного разупорядочения уточненные координаты атомов гостя следует рассматривать как приближенные. Все атомы хозяина уточняли анизотропно, а неводородные атомы гостя — изотропно. Атомы водорода найдены не были. Поскольку ранее методом ЯМР спектроскопии твердых образцов на ядрах  $^{113}\text{Cd}$  установлено наличие ориента-

ционного беспорядка цианидных групп между тетраэдрическими атомами Cd в клатратных и других соединениях  $\text{Cd}(\text{CN})_2$  [15, 16], априори задавалось, что все соответствующие атомы "состоят" на 50 % из C и 50 % из N, и они обозначены CN. Разупорядоченные атомы цианида уточнялись с использованием опций EXYZ и EADP.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Молекула бензола встраивается в решетку хозяина  $\text{Cd}(\text{CN})_2$  так же, как и молекула циклогексана. Формула соединения  $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  (**1**), и оно не содержит воды. Образование безводного соединения согласуется с гидрофобным характером бензола. Уточненные атомные параметры приведены в табл. 1, а важнейшие расстояния и углы — в табл. 2. Параметр  $U_{\text{экв}}$  атома Cd был большой. Подобная ситуация имела место и для чистого  $\text{Cd}(\text{CN})_2$  [7]. Кристаллическая структура показана на рис. 1. Рентгеноструктурное исследование монокристалла показывает, что каркас хозяина **1** состоит из индивидуальных тетраэдрических полиэдров, присоединенных к четырем соседним посредством связей Cd — CN — Cd. Топологические параметры решетки хозяина **1** подобны крестобалитному  $\text{SiO}_2$ . Все гексагональные кольца, построенные из шести атомов Cd, принимают конформацию кресла. Пространственная группа **1**  $R\bar{3}m$ . Атом Cd находится в позиции  $3m$ . В каркасе хозяина имеются две кристаллографически независимые мостиковые цианогруппы. CN(1) находится в позиции  $3m$ . CN(2) расположена в зеркальной плоскости. Отношение CN(1) к CN(2) равно 1:3. Основываясь на операции симметрии, эти группы должны быть в отношении 1:1 в разупорядоченном состоянии.

Т а б л и ц а 1

Координаты и параметры  $U_{\text{экв}}$  для  $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  **1**\*

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{экв}}$
Хозяин				
Cd	0	0	0,37498(5)	0,1392(4)
CN(1)	0	0	0,4761(4)	0,100(4)
CN(2)	0,1338(8)	- <i>x</i>	0,3411(3)	0,159(5)
Гость				
C(1)	0	0	0,058(2)	0,33(2)
C(2)	0	0	0,194(2)	0,36(2)
C(3)	0,133(6)	0,185(5)	0,135(1)	0,42(2)

\* Гости в каркасе хозяина сильно разупорядочены, так что уточненные атомные координаты следует рассматривать как приближенные.

Т а б л и ц а 2

Некоторые расстояния (Å) и углы (град) для  $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  (**1**)

Cd—CN(1)	2,22(1)	Cd—CN(2)	2,20(1)
CN(1)—CN(1)	1,05(2)	CN(2)—CN(2)	1,08(2)
CN(1)—Cd—CN(2)	109,7(3)	CN(2)—Cd—CN(2)	109,2(3)
Cd—CN(1)—CN(1)	180	Cd—CN(2)—CN(2)	178,6(15)

Структура хозяина в клатрате  $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  **1** (тригональная,  $R\bar{3}m$ ,  $a = 8,953(4)$ ,  $c = 21,929(6)$  Å,  $V = 1522(1)$  Å<sup>3</sup>) отличается от структуры H-кристалитоподобного клатрата  $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}$  **2** (кубическая,  $Fd\bar{3}m$ ,  $a = 12,735(1)$  Å [5, 9]). Кубическая  $Fd\bar{3}m$  решетка хозяина в **2** (рис. 2) ( $Z = 8$ ) трансформируется в тригональную  $R\bar{3}m$  в **1** ( $Z = 6$ ). Параметр решетки  $c$  в **1** в  $\sqrt{3}$  раз больше, чем в **2**. Параметр решетки  $a$  в **1** равен примерно  $a/(\sqrt{2})$  в **2**. В то время как атомы Cd в **1** находятся в позиции  $3m$ , в **2** они смещены в позицию  $\bar{4}3m$ . Такая деформация каркаса хозяина связана с ориентацией гостевого бензола.

Молекулы бензола, расположенные в адамантаноподобных полостях, сильно разупорядочены вследствие теплового движения. Одной из возможных ориентаций молекулы гостя может быть ориентация вдоль оси  $c$ . Скорее всего ориентация молекул гостей в **1** фиксирована вдоль особой оси в большей степени, нежели в **2**. ЯМР твердых образцов на ядрах  $^2\text{H}$  мог бы быть полезным методом для выяснения поведения гостевых молекул бензола в каркасе хозяина **1** [17].

Следует отметить, что структуры  $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{CBrF}_2\text{CBrF}_2$ ,  $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  и  $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  являются структурами типа  $R\bar{3}m$ :  $a = 8,985(6)$ ,  $c = 22,010(7)$  Å для  $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{CBrF}_2\text{CBrF}_2$  [18];  $a = 8,950(5)$ ,  $c = 21,919(8)$  Å для  $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  [18];  $a = 8,948(3)$ ,  $c = 21,918(9)$  Å для  $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  [19]. Реализация того или иного типа структуры хозяина — момент весьма тонкий. Связь между структурой хозяина и типом гостя нелегко объяснить даже в случае типа  $R\bar{3}m$ . Важными факторами могут быть размер, форма и конформация гостя.

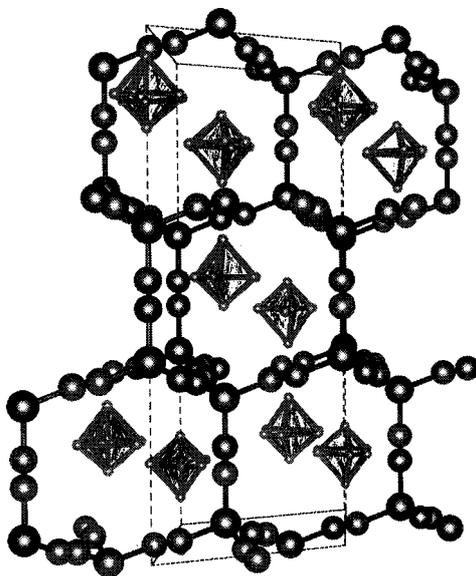


Рис. 1. Кристаллическая структура  $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  (**1**) (вид с перспективой вдоль оси  $a$ ). Решетка хозяина принадлежит кристалитоподобному типу. Все гексагональные кольца, построенные из шести тетраэдрических атомов Cd, находятся в конформации кресла. Пространственная группа  $R\bar{3}m$  (№ 166). Молекулы гостя располагаются вдоль оси  $c$



Рис. 2. Структура хозяина  $\text{Cd}(\text{CN})_2$  типа  $Fd\bar{3}m$  (проекция на  $[110]$ ). Все гексагональные кольца, построенные из шести тетраэдрических атомов Cd, находятся в конформации кресла. Решетка хозяина топологически подобна H-квистобалиту

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная работа иллюстрирует замечательную гибкость клатратов на основе цианида кадмия. Образование клатратной структуры с пространственной группой  $R\bar{3}m$  взаимосвязано, вероятно, со свойствами молекулы бензола. Насколько нам известно, решетки  $\text{SiO}_2$ , подобной **1**, до сих пор обнаружено не было. Этот результат является одним из примеров того, что минераломиметическая ("химия, моделирующая минералы". — Прим. ред.) химия клатратов цианида кадмия потенциально может иметь обратную связь с областью структур природных и/или синтетических минералов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. E. Shugam and H. Zhdanov, *Acta Physicochim*, USSR, 1945, 20, 247.
2. H. Zhdanov, *C.R. Acad. Sci.* USSR, 1941, **31**, 350.
3. T. Kitazawa, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 671.
4. T. Kitazawa, Ph. D. Thesis, Univ. of Tokyo, Tokyo, Japan, 1992.
5. T. Kitazawa, S. Nishikiori, R. Kuroda and T. Iwamoto *Chem. Lett.* 1988, 459.
6. T. Kitazawa, S. Nishikiori, R. Kuroda and T. Iwamoto, *ibid*, 1988, 1729.
7. T. Kitazawa, S. Nishikiori, R. Kuroda and T. Iwamoto *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1994, 1029.
8. T. Kitazawa, T. Kikuyama, M. Takeda and T. Iwamoto, *ibid*, 1995, 3715.
9. T. Kitazawa, *J. Inclus. Phenom.* 1996, **26**, 153.
10. E. Ruiz and S. Alvarez, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 5845.
11. (a) B.F. Abrahams, B.F. Hoskins and R. Robson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, **60**; (b) B.F. Abrahams, B.F. Hoskins, J. Liu and R. Robson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 3045; (c) B.F. Abrahams, M.J. Hardie, B.F. Hoskins, R. Robson and G.A. Williams, *ibid*, 1992, **114**, 10641.
12. J. Kim, D. Whang, J.I. Lee and K. Kim, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 1400.
13. T. Kitazawa, T. Kikuyama, M. Takahashi and M. Takeda, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 2933.
14. G.M. Sheldrick, SHELXL-93. Program for the Refinement of Crystal Structures. Univ. of Göttingen, Germany, 1993.

- 
15. S. Nishikiori, C.I. Ratcliffe and J.A. Ripmeester, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 8590.
  16. T. Kitazawa, H. Sugisawa, M. Takeda and T. Iwamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 233.
  17. S. Nishikiori, T. Soma and T. Iwamoto, *J. Includ. Phenom.* 1997, **27**, 233.
  18. unpublished data
  19. T. Kitazawa, R. Luboradzki, S. Filipek and J. Lipkowski, *Supramol. Chem.*

*Университет Тохо  
Чиба, Япония*

*E-mail: kitazawa@chem.sci.toho-u.ac.jp*

*Статья поступила  
3 марта 1999 г.*

---