

УДК 54-386:[546.661:546.763]:547-318

ПОЛИМОРФИЗМ ДВОЙНОГО КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТА(III) ОКТА(ε-КАПРОЛАКТАМ)ЕВРОПИЯ(III)

© 2019 г. А. В. Вировец^{1,2}, Е. В. Пересыпкина^{1,2}, Е. В. Черкасова³, Т. Г. Черкасова³, *

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

³Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, Кемерово, Россия

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

Поступила в редакцию 15.03.2018 г.

После доработки 11.05.2018 г.

Принята к публикации 15.06.2018 г.

Из смеси твердых продуктов взаимодействия EuCl_3 , $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ и ϵ -капролактама ($\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$) в водном растворе получена новая структурная модификация соединения состава $[\text{Eu}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$. Кристаллы триклинные, пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 14.2320(4)$, $b = 145298(4)$, $c = 17.0014(5)$ Å, $\alpha = 92.4190(10)^\circ$, $\beta = 91.0880(10)^\circ$, $\gamma = 108.4850(10)^\circ$, $V = 3329.39$ Å³, $\rho(\text{выч.}) = 1.454$ г/см³, $R_1 = 0.0419$. (CIF file CCDC № 1827162).

Ключевые слова: двойная комплексная соль, европий(III), хром(III), ϵ -капролактама, PCA, полиморфизм

DOI: 10.1134/S0132344X19010122

Соединение состава $[\text{Eu}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (I) относится к классу двойных комплексных соединений (ДКС), представляющих интерес в качестве прекурсоров для получения функциональных, в частности термочувствительных материалов [1–8]. На протяжении более десяти лет мы проводили систематические исследования ДКС с ϵ -капролактамом (Cpl) в качестве органического лиганда. Структурные типы гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантанидов(III) с Cpl рассмотрены нами ранее [9–11]. Установлены три структурных типа: триклинный, моноклинный и тетрагональный (для комплекса $[\text{Eu}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (Ia)). При изучении влияния температурного фактора на кристаллическую структуру комплекса Ia был обнаружен фазовый переход с обратимым двойникованием [11].

Настоящая работа связана с получением и PCA монокристаллов триклинной модификации соединения Ib.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез выполняли в соответствии с общей методикой, приведенной в [11], смешиванием умеренно концентрированных водных растворов 0.59 г (0.001 моль) комплексной соли $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 0.37 г (0.001 моль) гексагидрата хлорида европия(III) в интервале pH 4–6 с последующим до-

бавлением водного раствора 0.090 г (0.008 моль) Cpl. Полученный раствор отфильтровывали и подвергали медленной кристаллизации на воздухе при стандартных условиях. Выход смеси модификаций Ia и Ib 70%.

Химический анализ и ИК-спектр соединений I представлены в [11].

PCA. Дифракционные данные для монокристалла Ib размером $0.206 \times 0.112 \times 0.025$ мм получены при 90 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD детектором. Кристаллы триклинные, пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 14.2320(4)$, $b = 145298(4)$, $c = 17.0014(5)$ Å, $\alpha = 92.4190(10)^\circ$, $\beta = 91.0880(10)^\circ$, $\gamma = 108.4850(10)^\circ$, $V = 3329.39$ Å³, $F(000) = 1514$, $\rho(\text{выч.}) = 1.454$ г/см³. Всего измерено 41225 рефлексов (17876 независимых, 13671 с $F_o \geq 4\sigma(F)$) до $2\theta = 63^\circ$. Поглощение учтено усреднением эквивалентных рефлексов по программе SADABS, $T_{\min} = 0.769$, $T_{\max} = 0.967$. Для уточнения структурной модели использованы координаты атомов из Nd-содержащего аналога [9]. Уточнение проведено в полноматричном анизотропном приближении по F^2 . Атомы водорода уточнены геометрически по модели наездника. Окончательные значения факторов расходимости: $R_1 = 0.0419$ для $F_o \geq 4\sigma(F)$, $wR_2 = 0.0854$, GOOF = 1.043 для всех независимых рефлексов (табл. 1). Струк-

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры Ib

Параметр	Значение
Формула	$C_{48}H_{88}N_8O_8Eu \cdot C_6CrN_6S_6$
M	1457.70
Температура, К	90.0(2)
Излучение (λ , Å)	MoK α (0.71073)
Сингония	Триклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$
Z	2
a , Å	14.2320(4)
b , Å	14.5298(4)
c , Å	17.0014(5)
α , град	92.419(1)
β , град	91.088(1)
γ , град	108.485(1)
V , Å ³	3329.38(16)
ρ (выч.), г/см ³	1.454
μ , мм ⁻¹	1.35
$F(000)$	1514
Размеры кристалла, мм	0.21 × 0.11 × 0.03
Область сбора данных по θ , град	1.51–31.54
Интервалы индексов отражений	$-19 \leq h \leq 20, -17 \leq k \leq 20, -18 \leq l \leq 24$
Измерено отражений	41225
Независимых отражений (R_{int})	17876
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	13671 (0.042)
Число уточняемых параметров	757
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.042
wR_2 (все отражения)	0.085
GOOF (все отражения)	1.04
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-0.72/1.05

турные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1827162); www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате кристаллизации смесей водных растворов исходных компонентов получены бледно-сиреневые кристаллы, плохо растворимые в воде, ацетоне, толуоле, этиловом спирте, хорошо растворимые в ДМСО и ДМФА.

ИК-спектроскопические данные (см⁻¹): 2928.8 ν (CN), 825.0 ν (CS), 481.3 σ (NCS) характеризуют изотиоцианатную группу. Смещение полосы валентных колебаний карбонильной группы CrI (1665 см⁻¹) в низкочастотную область на

38.3 см⁻¹ указывает на образование координационной связи CrI с ионами европия(III) через атомы кислорода [12, 13].

Строение Ib (рис. 1) установлено методом РСА. Кристаллы Ib изоструктурны кристаллам ранее исследованного [Nd(Cpl)₈][Cr(NCS)₆] [9, 11]. Квадратно-антипризматическая и октаэдрическая координация атомов европия и хрома сохраняются, как и упаковка в кристалле по мотиву NaCl (рис. 2). Главное отличие строения Ib от тетрагональной модификации того же соединения (Ia, [11]) состоит в том, что в Ib конформационно-гибкие лиганды CrI полностью упорядочены при температуре дифракционного эксперимента, равной 90 К. В структуре Ia они претерпевают серьезное разупорядочение, не позволяющее локализо-

Таблица 2. Основные длины связей и величины валентных углов в структуре Iб

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Cr(1)–N(1)	1.989(3)	Eu(1)–O(12)	2.346(2)
Cr(1)–N(6)	1.993(3)	Eu(1)–O(13)	2.399(2)
Cr(1)–N(4)	1.997(3)	Eu(1)–O(14)	2.328(2)
Cr(1)–N(3)	2.001(3)	Eu(1)–O(15)	2.507(2)
Cr(1)–N(2)	2.005(3)	Eu(1)–O(16)	2.410(2)
Cr(1)–N(5)	2.007(3)	Eu(1)–O(17)	2.435(2)
Eu(1)–O(11)	2.431(2)	Eu(1)–O(18)	2.367(2)
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
N(1)Cr(1)N(2)	90.15(11)	O(12)Eu(1)O(11)	71.41(7)
N(1)Cr(1)N(3)	89.85(11)	O(12)Eu(1)O(15)	72.82(7)
N(1)Cr(1)N(4)	88.94(11)	O(12)Eu(1)O(16)	80.46(7)
N(1)Cr(1)N(5)	88.25(11)	O(12)Eu(1)O(17)	91.62(7)
N(2)Cr(1)N(5)	90.51(11)	O(13)Eu(1)O(15)	68.64(7)
N(3)Cr(1)N(5)	89.94(11)	O(13)Eu(1)O(17)	74.81(7)
N(4)Cr(1)N(2)	90.06(10)	O(14)Eu(1)O(11)	80.26(8)
N(4)Cr(1)N(3)	89.49(10)	O(14)Eu(1)O(16)	72.04(7)
N(6)Cr(1)N(2)	91.20(11)	O(16)Eu(1)O(11)	72.12(7)
N(6)Cr(1)N(3)	88.80(11)	O(16)Eu(1)O(17)	73.54(7)
N(6)Cr(1)N(4)	90.61(11)	O(17)Eu(1)O(15)	75.66(7)
N(6)Cr(1)N(5)	92.19(11)	O(18)Eu(1)O(11)	72.97(7)
		O(18)Eu(1)O(15)	74.01(7)

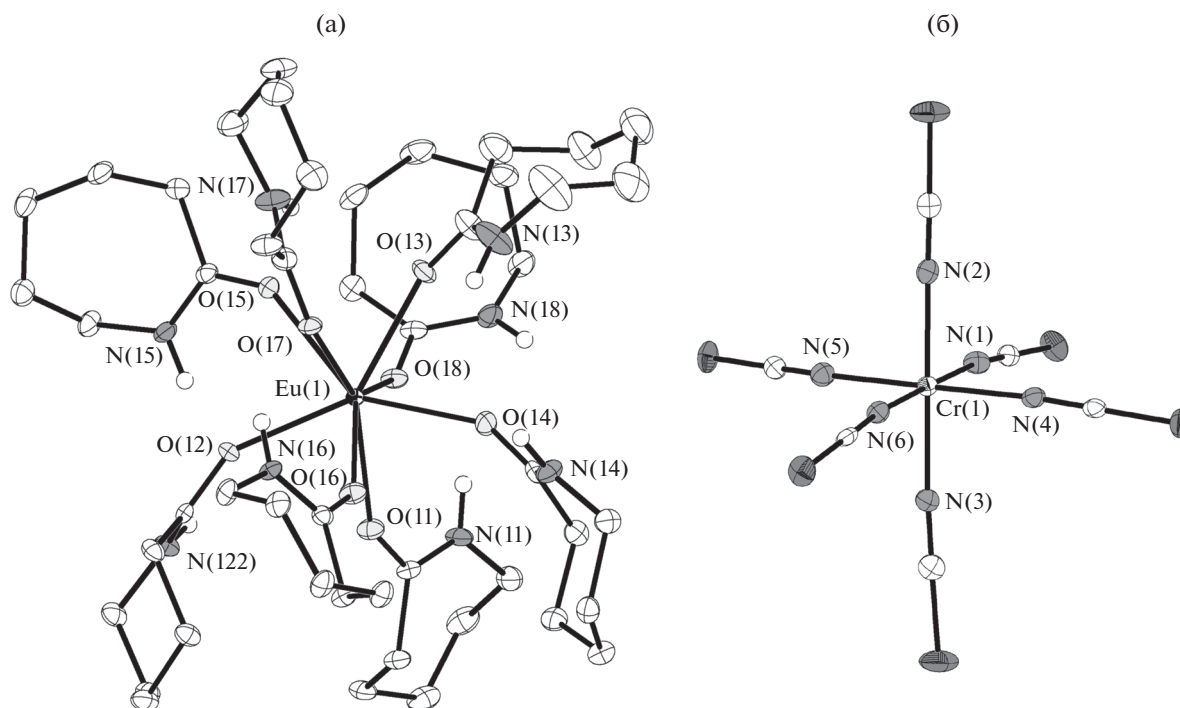


Рис. 1. Структура катиона (а) и аниона (б), эллипсоиды атомных смещений с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода, за исключением NH-групп, не показаны.

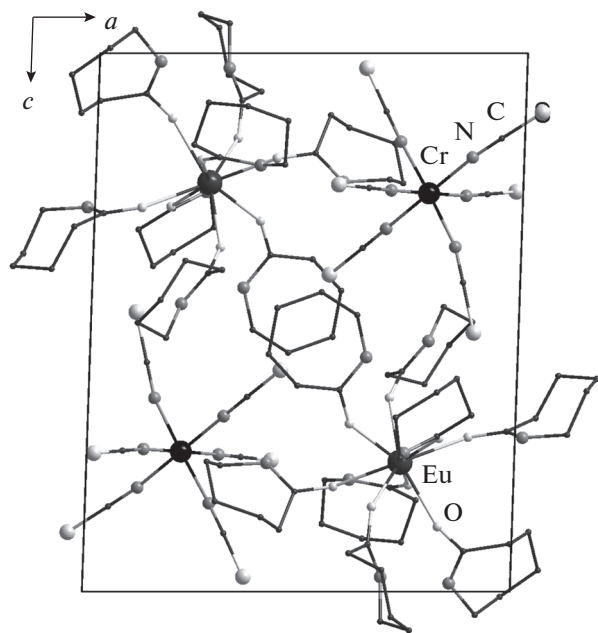


Рис. 2. Упаковка ионов в кристалле, проекция вдоль оси b . Атомы водорода не показаны.

вать NH-группы (рис. 3). При этом “заморозить” разупорядочение в Ia, снижая температуру, не удастся, так как кристалл претерпевает фазовый переход [11]. Поскольку химический состав Ia и Ib одинаков, мы имеем дело с полиморфизмом, причем тетрагональная полиморфная модифика-

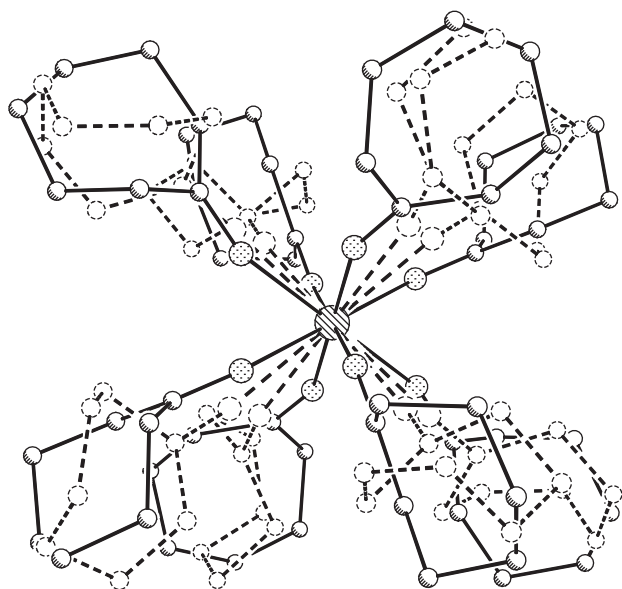


Рис. 3. Строение катиона в Ia по данным [11]. Альтернативные конформации Cr-лигандов показаны пунктиром.

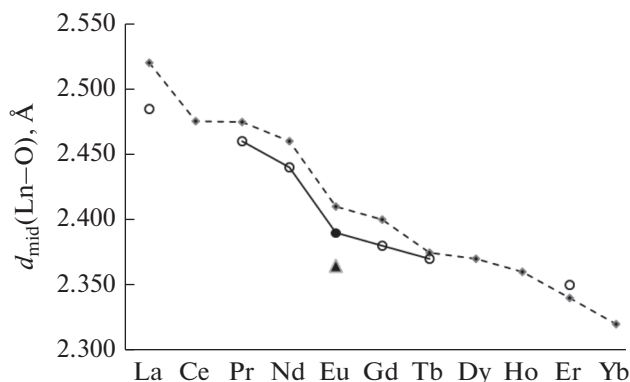


Рис. 4. Зависимость ионного радиуса Ln^{3+} (для КЧ 8, пунктирная линия) [16], средних расстояний Ln–O (кружки) в комплексных катионах в структуре комплексов $[\text{Ln}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ от порядкового номера лантанида Ln. Черным треугольником обозначено значение, отвечающее Ia, черным кружком – новое значение для Ib.

ция Ia при охлаждении не переходит в триклинную Ib. Направленное получение определенной полиморфной модификации Ia или Ib во многом остается делом случая, как это часто бывает с другими полиморфными модификациями [14, 15]. К сожалению, выяснить, какая полиморфная модификация более стабильна, сравнив величины рентгеновской плотности, также не удастся, так как кристаллографические данные получены при сильно (практически на 200°) различных температурах.

В связи с разупорядочением ранее определенной тетрагональной структуры, положение атомов азота в семичленном капролактамовом цикле, а также длины связей в структуре Ia определены ненадежно. Для Ib положение атомов азота найдено по длинам связей, укороченным по сравнению с одинарными связями C–C. Длины связей Eu–O в квадратной антипризме EuO_8 варьируют в интервале $2.328(2)$ – $2.507(2)$ Å (табл. 2) и согласуются (рис. 4) с наблюдаемой тенденцией изменения длин связей в ряду лантанидов [11]. Таким образом, существование триклинной модификации для соединения I закрывает вопрос об аномальном поведении европия в обсуждаемом ряду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Печенюк С.И., Домонов Д.Р. // Журн. структур. химии. 2011. Т. 2. № 1. С. 19.
2. Третьяков Ю.Д. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 9. С. 831.
3. Smekal Z., Brzezina F., Sindela Z. et al. // Transition Met. Chem. 2010. V. 22. № 3. P. 299.

4. *Wrzeszcz G., Dobrzanska L., Wojtezac A., Grodzicki A.* // Dalton Trans. 2002. P. 2862.
5. *Dobrzanska L., Wrzeszcz G., Grodzicki A., Rozploch F.* // Polish J. Chem. 2000. V. 74. P. 1071.
6. *Третьяков Ю.Д.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 9. С. 899.
7. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Джардимашева Г.И.* // Рос. хим. журн. 2009. Т. 53. № 1. С. 140.
8. *Черкасова Е.В., Патраков Ю.Ф., Трясунов Б.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 10. С. 1700 (*Cherkasova E.V., Patrakov Yu.F., Tryasunov B.G. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 10. P. 1625. doi 10.1134/S0036023609100192).
9. *Cherkasova E.V., Virovets A.V., Peresyupkina E.V. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2006. V. 9. № 1. P. 4.
10. *Cherkasova E.V., Peresyupkina E.V., Virovets A.V. et al.* // Acta Crystallogr. C. 2007. V. 63. P. m195.
11. *Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Е.В. и др.* // Журн. структур. химии. 2009. Т. 50. № 1. С. 144. (*Virovets A.V., Peresyupkina E.V., Cherkasova E.V. et al.* // J. Struct. Chem. 2009. V. 50. P. 137. doi 0022-4766/09/5001-0137).
12. *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
13. *Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А.* // Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1990. 432 с.
14. *Dunitz J.D., Bernstein J.* // Acc. Chem. Res. 1995. V. 28. P. 193.
15. *Bučar D.-K., Lancaster R.W., Bernstein J.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. P. 6972.
16. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* // Acta Crystallogr. B. 1969. V. 56. P. 925.