

ОБРАТИМЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В СТРУКТУРЕ $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Dme})$ С СОХРАНЕНИЕМ СИНГОНИИ И ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ГРУППЫ КРИСТАЛЛА

© 2020 г. А. В. Чураков¹ *, К. А. Руфанов²

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²Марбургский университет им. Филиппа, Марбург, Федеративная Республика Германия

*e-mail: churakov@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 24.04.2020 г.

После доработки 29.04.2020 г.

Принята к публикации 07.05.2020 г.

Обнаружен и исследован полностью обратимый фазовый переход в соединении $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Dme})$ с сохранением сингонии и пространственной группы кристалла. Этот переход также сопровождается удвоением параметра элементарной ячейки и протекает без разрушения монокристалла. Определены кристаллические структуры комплекса $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Dme})$ при 160 (I) и 150 К (II) (CIF files CCDC № 1997752 и 1997751 соответственно).

Ключевые слова: фазовые переходы, дифракционная картина, систематические погасания, слабые межмолекулярные взаимодействия

DOI: 10.31857/S0132344X2011002X

В последнее время физико-химические процессы в кристаллических фазах, протекающие без разрушения монокристаллов (single-crystal-to-single-crystal transformations, SCSC), привлекают повышенное внимание исследователей, поскольку они открывают перспективы создания принципиально новых устройств, таких как объемные 3D-модули записи информации [1] или фотопереклюватели [2]. Среди прочих интенсивно исследуются фотохимические реакции [3], спиновые переходы [4], процессы лигандной изомеризации [5] и лигандного обмена в пористых структурах [6]. Фазовые переходы второго рода в кристаллах, вызываемые изменениями температуры или давления, также довольно часто протекают без потери кристаллическости и габитуса [7, 8]. Одним из наиболее распространенных методов определения параметров этих переходов служит мониторинг дифракционной картины монокристаллов, хотя зачастую ее изменения не носят ярко выраженного характера и требуются трудоемкие измерения зависимостей параметров элементарной ячейки от температуры или давления [9, 10]. Нас заинтересовали случаи, когда изменения дифракционных картин при фазовых переходах резко выражены и легко определяются визуально [11]. Последнее происходит при таких фазовых переходах, где измене-

ние симметрии кристалла сопровождается исчезновением—появлением скользящих элементов симметрии или кратным увеличением параметров элементарной ячейки, поскольку это приводит к исчезновению—появлению систематических погасаний [12].

В настоящей статье исследован обратимый фазовый переход в монокристалле комплекса $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Dme})$ в интервале 150–160 К. Установлены две его структуры при 160 (I) и 150 К (II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали безводный Na_2MoO_4 , полученный прокаливанием кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в сушильном шкафу при 120–140°C в течение 6 ч, а также коммерчески доступный Me_3SiCl 98% чистоты (Aldrich), подвергавшийся дополнительной осушке путем кипячения над алюминиевой пудрой в течение 5 ч с последующей перегонкой в токе сухого аргона. Безводный диметиловый эфир этиленгликоля (Dme) 99.5% чистоты (Merck) применяли без дополнительной осушки.

ПМР и масс-спектры записывали на спектрометрах Varian VXR-400 и Varian CH-7aMAT соответственно (США).

Таблица 1. Кристаллографические данные и детали уточнения структур I и II

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	$C_4H_{10}O_4Cl_2Mo$	$C_4H_{10}O_4Cl_2Mo$
<i>M</i>	288.96	288.96
Размер образца, мм	0.40 × 0.30 × 0.20	0.35 × 0.20 × 0.10
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Температура, К	160	150
<i>a</i> , Å	7.1866(1)	14.3460(3)
<i>b</i> , Å	11.0595(1)	11.1358(2)
<i>c</i> , Å	13.7604(3)	13.6587(2)
β, град	117.653(1)	117.932(1)
<i>V</i> , Å ³	968.75(3)	1927.84(6)
<i>Z</i>	4	8
ρ(выч.), г/см ³	1.981	1.991
μ(MoK _α), мм ⁻¹	1.874	1.883
<i>F</i> (000)	568	1136
Область θ, град	2.49–27.49	1.61–27.47
Всего отражений	6871	13788
Независимых отражений (<i>R</i> _{int})	2221 (0.0238)	4418 (0.0286)
Число уточняемых параметров	141	280
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0230	0.0259
w <i>R</i> ₂ (все данные)	0.0609	0.0715
GOOF	1.051	1.106
Δρ _{min} /Δρ _{max} , e/Å ³	−0.507/0.574	−0.457/0.777

Синтез MoO₂Cl₂(Dme) проводили по описанной ранее методике [13]. Выход целевого продукта 20.0 г (69%). Кристаллы, пригодные для РСА, получали перекристаллизацией из сухой смеси ацетона с 20% Dme.

Найдено, %: С 16.63; Н 3.49; Cl 24.54.
Для C₄H₁₀O₄Cl₂Mo
вычислено, %: С 16.40; Н 3.34; Cl 24.42.

Спектр ПМР (CDCl₃; δ, м.д.): 3.95 с. (4H, CH₂O–), 4.00 с. (6H, –OCH₃).

Масс-спектр (EI, 70 эВ): 200 (MH⁺-Dme), 165 (MH⁺-Dme-Cl), 90 (Dme).

РСА I и II выполнен на автоматическом дифрактометре Siemens 1K, мониторинг фазового перехода проведен на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II (оба – Германия) с использованием MoK_α-излучения (λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор) в режиме ω-сканирования. Учет поглощения введен по измерениям

интенсивностей эквивалентных отражений [14]. Структуры I и II расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным анизотропным МНК по *F*² для всех неводородных атомов [15]. Все атомы водорода найдены из разностного синтеза Фурье и уточнены изотропно. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур I и II приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Структуры I и II депонированы в Кембриджском банке структурных данных (КБСД № 1997752 и 1997751 соответственно; deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мы предприняли поиск в КБСД [16] полиморфных модификаций, отличающихся удвоением одного из параметров приведенной элементарной ячейки (с учетом возможных перестановок осей). Наше внимание привлекли структуры полиморфов вольфрамового комплекса WO₂Cl₂(Dme) –

Таблица 2. Избранные длины связей (Å) и углы (град) для I и II

Связи и углы	II (150 K)		I (160 K)
	молекула 1	молекула 2	Z' = 1
Mo=O	1.688(2), 1.692(2)	1.687(2), 1.691(2)	1.686(2), 1.689(2)
Mo–Cl	2.3501(7), 2.3692(7)	2.3641(7), 2.3688(8)	2.3580(8), 2.3621(7)
Mo–O	2.297(2), 2.311(2)	2.278(2), 2.304(2)	2.2806(15), 2.303(2)
O=Mo=O	104.75(10)	104.84(12)	104.77(10)
ClMoCl	157.22(3)	158.82(3)	158.08(3)
OMoO	70.61(6)	70.71(6)	70.94(6)

рефкоды KUDGIZ (monoclinic I) и KUDGIZ01 (monoclinic II). Первая из этих структур была исследована при комнатной температуре [17], вторая – при 120 K [18]. Авторы [18] обратили внимание на сходство параметров решетки для обоих полиморфов, но возможность фазового перехода ими не рассматривалась. В ходе предварительных исследований мы выяснили, что работать с WO₂Cl₂(Dme) весьма неудобно в силу его крайней неустойчивости к гидролизу. Было решено переключиться на молибденовый аналог, тем более что при комнатной температуре оба соединения изоструктурны [19].

Были определены кристаллические структуры комплекса MoO₂Cl₂(Dme) при 160 K (I) и при 150 K (II). Оказалось, что структуры I и II относятся к одной сингонии и обладают одной и той же пространственной группой № 14, но различаются вдвое по величине параметра ячейки *a* (табл. 1), объему ячейки и количеству кристаллографически независимых молекул Z' (рис. 1 и 2 соответственно). Оказалось, что между этими температурами наблюдается полностью обратимый фазовый переход, происходящий без какой-либо заметной деградации качества монокристалла. Для определения точного положения момента перехода был проведен мониторинг интенсивностей ряда запрещенных для высокотемпературной фазы рефлексов (удваивающих отражений с нечетным индексом *h* для низкотемпературной модификации, рис. 3). Как видно, переход уместается в узкий интервал менее 1 K и сопровождается резким изменением интенсивностей систематических погасаний.

Молекулы комплекса в обеих модификациях расположены в общих положениях и представляют собой искаженные октаэдры с *цис*-расположением двоевязанных терминальных атомов кислорода O=Mo и *транс*-расположением атомов хлора. Как видно из табл. 2, геометрические параметры комплекса очень мало изменяются в ходе фазового перехода.

Данный фазовый переход приводит к значительному взаимному смещению молекул. Так, в

структуре I, кратчайшие межмолекулярные расстояния Mo...Mo составляют 5.59 и 6.00 Å, в то время как в II эти расстояния заметно больше – 5.71 и 6.06 Å.

В структуре I наблюдается укороченный межмолекулярный контакт метиленовой группы и терминального атома кислорода O=Mo с расстоянием H...O, равным 2.50 Å, что может рассматриваться как C–H...O водородная связь средней силы [20]. При охлаждении, в структуре II данный контакт значительно ослабляется (до 2.60 Å), но зато возникает несколько укороченных контактов C–H...Cl (2.74–2.86 Å). По-видимому, данный фазовый переход происходит благодаря ослаблению одних, но одновременному усилению других слабых межмолекулярных взаимодействий C–H...X, которые в силу кооперативности являются для данного соединения структурообразующими.

Обнаружен и исследован полностью обратимый фазовый переход в структуре MoO₂Cl₂(Dme)

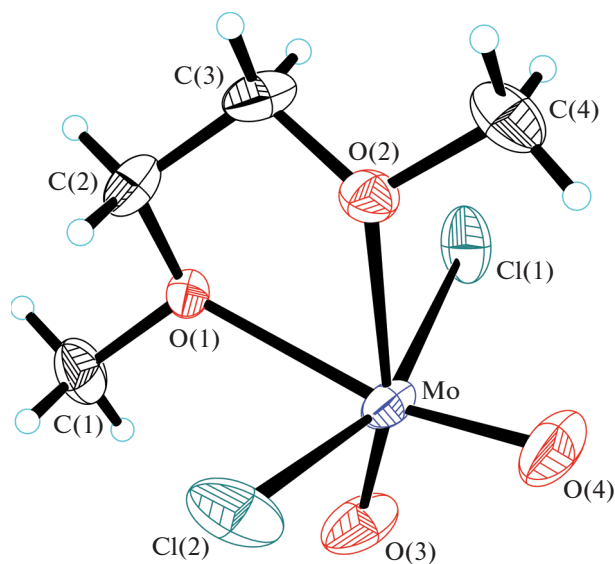


Рис. 1. Кристаллографически независимая молекула в структуре I. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью.

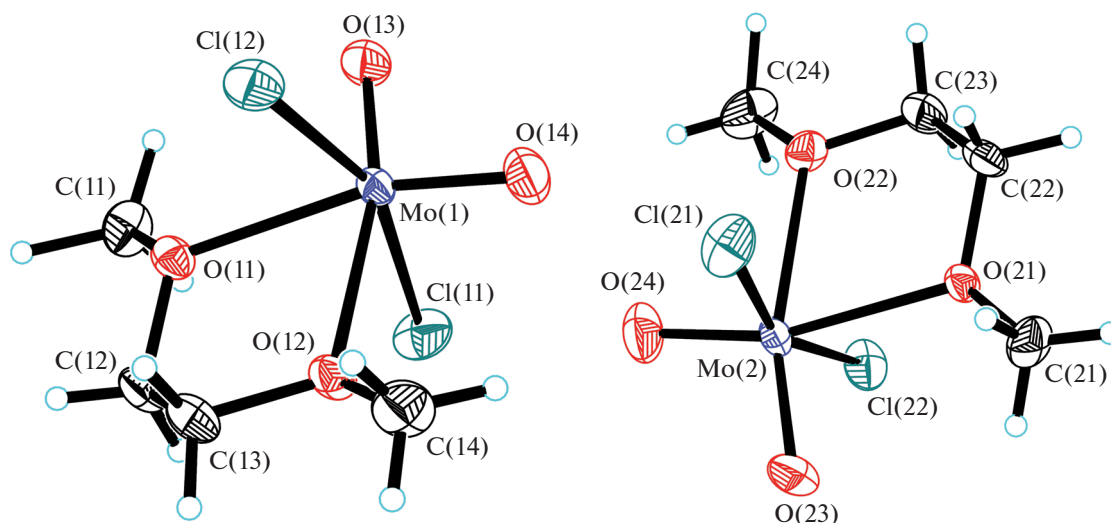


Рис. 2. Обе кристаллографически независимых молекулы в структуре II. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью.

с сохранением сингонии и пространственной группы кристалла и сопровождающийся удвоением параметра элементарной ячейки, протекающий без разрушения монокристалла. Показано, что переход уместается в узкий температурный интервал менее 1 К и сопровождается резким и легко визуально наблюдаемым изменением интенсивностей систематических погасаний. Это делает его весьма удобным для быстрой калибровки низкотемпературных приставок к дифрактометрам, тем более что точка перехода (156 К) расположена почти посередине температурного интервала 100–200 К в котором, по данным

КБСД, сейчас производится съемка более чем половины монокристалльных экспериментов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят проф. Дж.А.К. Ховард (Даремский университет, Великобритания) за доступ к дифрактометрическому оборудованию и О.В. Долманова (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова) – за плодотворную дискуссию.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование фазового перехода выполнено в рамках государственного задания ЦКП ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмина Л.Г., Ведерников А.И., Громов С.П., Алфимов М.В. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 5. С. 677 (Kuz'mina L.G., Vedernikov A.I., Gromov S.P., Alfimov M.V. // Crystallogr. Rep. 2019. V. 64. № 5. P. 691). <https://doi.org/10.1134/S1063774519050122>
2. Marchivie M., Guionneau P., Howard J.A.K. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 2. P. 194. <https://doi.org/10.1021/ja016980k>
3. Huang S.-L., Andy-Hor T.S., Jin G.-X. // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 346. P. 112. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.06.009>
4. Money V.A., Radosavljevic-Evans I., Halcrow M.A. et al. // Chem. Commun. 2003. P. 158. <https://doi.org/10.1039/B210146G>

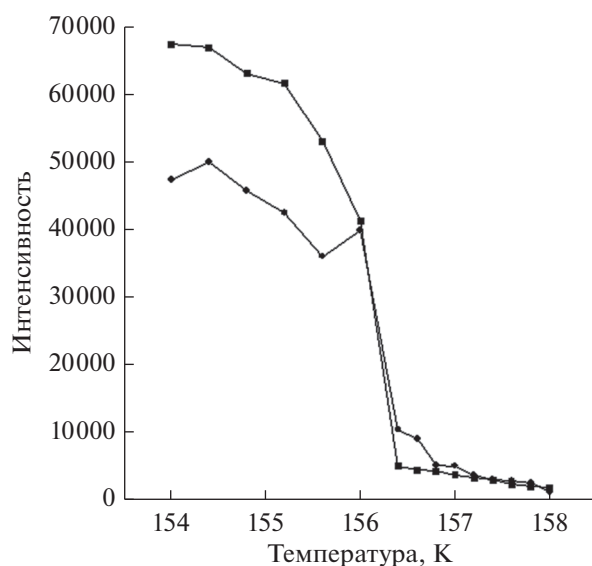


Рис. 3. Зависимость интенсивностей двух запрещенных для фазы I рефлексов от температуры.

5. *Mikhailov A., Vuković V., Kijatkin C. et al.* // Acta Crystallogr. B. 2019. V. 75. № 6. P. 1152.
<https://doi.org/10.1107/S205252061901357X>
6. *Manna B., Desai A.V., Kumar N. et al.* // Cryst. Eng. Commun. 2015. V. 17. № 46. P. 8796.
<https://doi.org/10.1039/c5ce00139k>
7. *Yufit D.S., Chetina O.V., Howard J.A.K.* // J. Mol. Struct. 2006. V. 784. № 1–3. P. 214.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.09.007>
8. *Spencer E.C., Angel R.J., Ross N.L. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 11. P. 4022.
<https://doi.org/10.1021/ja808531m>
9. *Вацадзе С.З., Гаврилова Г.В., Зюзькевич Ф.С. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2016. № 7. С. 1761 (*Vatsadze S.Z., Gavrilova G.V., Zyuz'kevich F.S. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. № 7. P. 1761).
<https://doi.org/10.1007/s11172-016-1508-7>
10. *Zaitsev K.V., Lam K., Poleshchuk O.Kh. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. № 22. P. 2750.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201900316>
11. *Leech M.A., J.A.K. Howard, S. Dahaoui et al.* // Chem. Commun. 1999. № 22. P. 2245.
<https://doi.org/10.1039/a906876g>
12. International Tables for Crystallography. Space-Group Symmetry / Ed. Hahn Th. Dordrecht (The Netherlands): Springer, 2005. V. A. 911 p.
13. *Rufanov K.A., Zarubin D.N., Ustynyuk N.A. et al.* // Polyhedron. 2001. V. 20. № 5. P. 379.
14. *Sheldrick G.M.* SADABS. Program for Scaling and Correction of Area Detector Data. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
15. *Sheldrick G.M.* // Acta. Crystallogr. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
<https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
16. *Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C.* // Acta Crystallogr. B. 2016. V. 72. № 2. P. 171.
<https://doi.org/10.1107/S2052520616003954>
17. *Dreich K., Andersson C., Stålhandske C.* // Polyhedron. 1991. V. 10. № 20–21. P. 2417.
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)86203-8](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)86203-8)
18. *Davis M.F., Levason W., Light M.E et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2007. № 13. P. 1903.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200700043>
19. *Kamenar B., Penavić M., Korpar-Čolig B., Marković B.* // Inorg. Chim. Acta. 1982. V. 65. P. L245.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)93562-X](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)93562-X)
20. *Steiner T.* // Crystallogr. Rev. 2003. V. 9. № 2–3. P. 177.
<https://doi.org/10.1080/08893110310001621772>