

УДК 541.572.7:541.49:548.737

Ш. НИШИКИОРИ, Т. ИВАМОТО

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КЛАТРАТОВ ГОФМАНОВСКОГО  
ДМА-ТИПА

Путем замещения амина на диметиламин (ДМА) в клатрате гофмановского типа  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{G}$  синтезированы семь новых клатратов ДМА-типа  $\text{Cd}(\text{ДМА})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot x\text{G}$  ( $x = 1$ , G = анилин, 2,3-ксилидин, 2,4-ксилидин, 2,5-ксилидин, 2,6-ксилидин, 3,5-ксилидин и  $x = 2$ , G = 2,4,6-триметиланилин). Структура гофмановского ДМА-типа образуется наложением "встык" двумерных металлокомплексов хозяина  $\text{Cd}(\text{ДМА})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  с размещением молекул гостя в межслоевом пространстве. Основная структурная схема такая же, как и для других клатратов гофмановского типа. Однако диапазон типов гостей, включаемых в структуру клатрата гофмановского ДМА-типа, шире, чем в клатратах амминных комплексов, а их кристаллические структуры можно разделить на четыре типа, реализующиеся в зависимости от геометрии взятого гостя. Для выяснения структуры клатратов гофмановского ДМА-типа проведены рентгенографические исследования на монокристаллах для семи новых клатратов и переопределены кристаллические структуры клатратов с *o*-, *m*- и *p*-толуидинами. По данным РСА двумерный металлокомплекс хозяина изученных клатратов характеризуется гибкой складчатой структурой, возникающей за счет углового искажения связи между атомом Cd и цианидным мостиком хозяина. Эта структурная гибкость комплекса хозяина приводит к различиям в кристаллической структуре образующихся клатратов и к большому разнообразию включаемых гостей.

## ВВЕДЕНИЕ

Клатраты гофмановского типа — типичные клатратные соединения, где в качестве хозяина выступает металлокомплекс. Они являются модификациями "соединения Гофмана"  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ , открытого К. А. Гофманом в 1897 г. [1а]. Не зная кристаллической структуры полученного им соединения, К.А. Гофман правильно понял природу "соединения Гофмана" [1]. В 1949 г. методом рентгеновской дифракции Г.М. Пауэлл подтвердил, что "соединение Гофмана" — типичный пример, удовлетворяющий концепции "клатрат", представленной им в основополагающей работе 1948 г. [2]. После определения структуры "соединения Гофмана" исследовалось с точки зрения координационной химии. Первая попытка была сделана в 1960 г. Г. Шварценбахом, когда октаэдрически координированный атом Ni в металлокомплексе хозяина "соединения Гофмана" был замещен атомами других металлов, для которых характерно октаэдрическое окружение [3]. Вслед за этой попыткой Т. Ивамото и др. описали ряд клатратных соединений, известных как "клатраты гофмановского типа" с общей формулой  $\text{M}(\text{NH}_3)_2\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{G}$  (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; M'=Ni, Pd, Pt; G = пиррол, тиофен, бензол, анилин) [4].

На рис. 1 представлена кристаллическая структура бензольного клатрата гофмановского типа  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  [5]. Основная структура клатрата гоф-

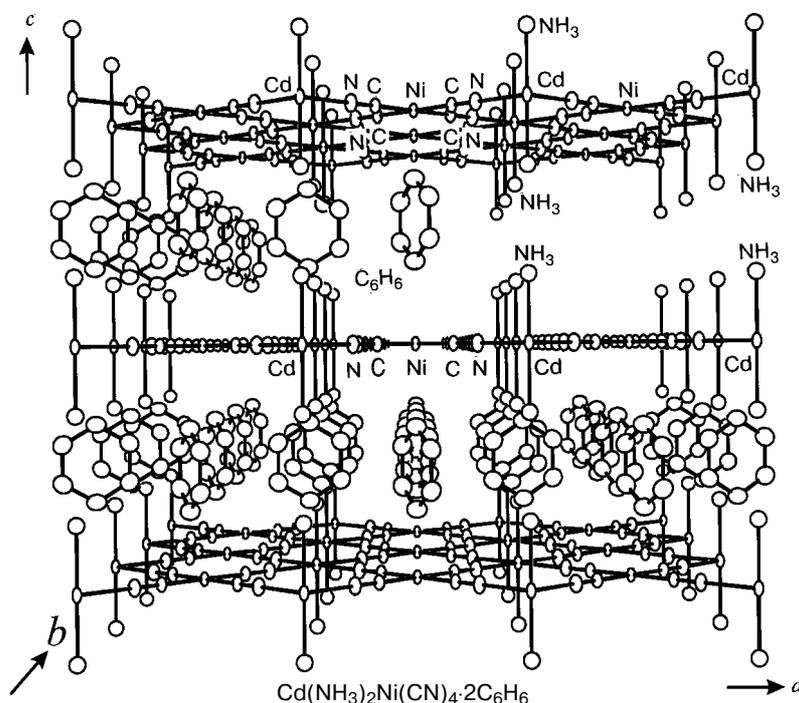


Рис. 1. Кристаллическая структура клатрата гофмановского типа с бензолом  $\text{Cd}(\text{DMA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot x\text{C}_6\text{H}_6$  [ 5 ].

Чтобы показать форму пространства между слоями хозяина, некоторые из молекул бензола не изображены. Атомы водорода не показаны. Данные о кристаллической структуре: тетрагональная,  $P4/m$ ,  $a = b = 7,542(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,308(4) \text{ \AA}$ ,  $Z = 1$

мановского типа определяется планарной структурой фрагмента  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Фрагменты  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  координированы в экваториальном положении к "октаэдрическим" атомам Cd посредством атомов азота. Мостиковые цианидные группы между атомами Ni и Cd образуют, таким образом, двумерную сеть металлокомплекса хозяина. Две молекулы  $\text{NH}_3$  координируются к аксиальным позициям атома Cd, достраивая металлокомплекс хозяина до  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ . Кристаллическая структура клатрата гофмановского типа образуется при выстраивании друг над другом двумерных металлокомплексов хозяина. Гостевые молекулы бензола находятся в пространстве между упакованными "встык" комплексами хозяина.

Естественно предположить, что путем замещения  $\text{NH}_3$  в хозяйском комплексе клатрата гофмановского типа на другие лиганды можно получить клатраты нового типа. Т. Ивамото с сотрудниками предприняли и эту попытку, используя этилендиамин, пропилендиамин и 2-аминоэтанол в качестве замещающего лиганда для изменения геометрии пространства между упакованными двумерными комплексами хозяина [ 6 ]. Настоящее исследование выполнялось в русле этой второй попытки. Мы использовали диметиламин (ДМА) как замещающий лиганд и получили ряд новых клатратных соединений ("клатраты гофмановского ДМА-типа"), содержащих различные типы гостей, такие как бензол, анилин, толуол, толуидины, ксилолы, ксилидины и т.д. Многие из использованных гостей никогда ранее не фигурировали в качестве гостевого компонента в клатратах гофмановского типа. Кратко мы уже сообщали о некоторых клатратах гофмановского ДМА-типа [ 7 ].

Теперь мы попытались получить более систематическую информацию о кристаллической структуре клатратов гофмановского ДМА-типа, выполнив рентгенографические эксперименты на клатратах с анилином, толуидинами, ксилидинами и 2,4,6-триметиланилином. В этом сообщении мы представляем данные о структуре семи новых клатратов с анилином, 2,3-ксилидином, 2,4-ксилидином, 2,5-ксилидином, 2,6-ксилидином, 3,5-ксилидином и 2,4,6-триметиланилином, новые структурные данные о трех клатратах с *o*-, *m*- и *p*-толуидинами и обсуждение структуры клатратов гофмановского ДМА-типа, основываясь на кристаллических структурах этих десяти клатратов и ранее определенной структуре клатрата с бензолом [7с].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Приготовление образцов.** Все исследованные в данной работе клатраты получены по следующей методике. В 100 мл воды при перемешивании были растворены 3,4 г  $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ , 3,9 г  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 11,3 г 2-аминоэтанола, 3,38 г моногидрата лимонной кислоты и 15 мл 50%-го водного раствора диметиламина. После того как смесь превратилась в раствор желтого цвета, на его поверхность наслаивали раствор гостя в этилбензоле и смесь оставляли при 278—288 К на время от нескольких дней до нескольких месяцев. В качестве гостей были использованы анилин, *o*-, *m*- и *p*-толуидины, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5-ксилидины и 2,4,6-триметиланилин. Концентрация раствора гостя в этилбензоле была 25—50 об. %. Клатраты вышеперечисленных гостей, за исключением 3,4-ксилидина, выращены в виде желтых кристаллов, подходящих для монокристалльного рентгенографического исследования. В случае 3,4-ксилидина продукт образовывался в виде порошка, содержащего некоторое количество примесей. Результаты химического анализа клатратов, полученных в кристаллическом состоянии, представлены в табл. 1. Их состав описывается общей формулой  $\text{Cd}(\text{DMA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot x\text{G}$ . На воздухе клатраты теряют гостя. По-видимому, некоторое несоответствие результатов химического анализа клатратов ожидаемым (табл. 1) связано с их нестабильностью.

Т а б л и ц а 1

Результаты анализа клатратов  $\text{Cd}(\text{DMA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot x\text{G}$  (найдено (%)/вычислено (%))

G	x	C	H	N	Cd	Ni
Анилин	1	34,4/36,68	4,42/4,61	21,8/21,39	24,6/24,52	13,0/12,80
<i>p</i> -Толуидин	1	36,8/38,13	5,26/4,91	19,8/20,75	23,8/23,79	12,4/12,42
<i>m</i> -Толуидин	1	37,4/38,13	5,22/4,91	20,4/20,75	23,9/23,79	12,5/12,42
<i>o</i> -Толуидин	1	37,1/38,13	5,25/4,91	19,9/20,75	24,1/23,79	12,5/12,42
2,3-Ксилидин	1	39,3/39,50	5,50/5,18	20,1/20,15	23,2/23,10	12,2/12,06
2,4-Ксилидин	1	39,5/39,50	5,27/5,18	20,0/20,15	23,6/23,10	12,2/12,06
2,5-Ксилидин	1	38,3/39,50	4,96/5,18	20,4/20,15	23,5/23,10	12,4/12,06
2,6-Ксилидин	1	38,2/39,50	5,10/5,18	20,0/20,15	23,6/23,10	12,3/12,06
3,5-Ксилидин	1	39,2/39,50	5,29/5,18	20,4/20,15	23,0/23,10	12,1/12,06
2,4,6-Триметиланилин	2	48,8/49,12	5,95/6,34	17,6/17,63	18,1/17,68	9,52/9,23

Кристаллоструктурные и некоторые экспериментальные данные для клатратов  $\text{Cd}(\text{DMA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot x\text{G}$ 

1	2	3	4	5	6	7
Структурный тип	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>T</i>
G	<i>n</i> -Толуидин	<i>m</i> -Толуидин	2,3-Ксилидин	2,4-Ксилидин	2,5-Ксилидин	2,4,6-Триметиланилин
<i>x</i>	1	1	1	1	1	2
Формула	$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_7\text{CdNi}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_7\text{CdNi}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}_7\text{CdNi}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}_7\text{CdNi}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}_7\text{CdNi}$	$\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{CdNi}$
<i>M</i>	472,50	472,50	486,53	486,53	486,53	635,76
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$P2/m$	$P2/m$	$P2/m$	$P2/m$	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	14,601(2)	14,665(2)	14,712(1)	14,658(2)	14,599(3)	14,955(3)
<i>b</i> , Å	7,6151(6)	7,607(1)	7,596(1)	7,605(2)	7,607(1)	7,5300(6)
<i>c</i> , Å	10,609(2)	10,346(7)	10,450(2)	10,608(9)	10,333(9)	14,852(5)
$\alpha$ , град	94,51(1)	90	90	90	90	85,94(6)
$\beta$ , град	118,05(1)	115,12(2)	113,50(1)	115,94(4)	115,07(3)	111,74(2)
$\gamma$ , град	89,66(1)	90	90	90	90	90,05(1)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1037,2(3)	1045,1(8)	1071,0(4)	1063(1)	1039(1)	1548,9(6)
<i>Z</i>	2	2	2	2	2	2
$d_{\text{изм}}, d_{\text{выч}}, \text{Г}\cdot\text{см}^{-3}$	1,53, 1,51	1,51, 1,50	1,51, 1,51	1,50, 1,52	1,51, 1,56	1,36, 1,36
$\mu(\text{MoK}\alpha), \text{см}^{-1}$	19,3	19,2	18,7	18,9	19,3	13,2
Размер кристалла, мм	0,25×0,25×0,20	0,25×0,25×0,10	0,20×0,20×0,15	0,30×0,30×0,30	0,30×0,30×0,30	0,38×0,25×0,25
Рефлексы изм./исп.	6324 / 4599	3422 / 2256	3559 / 2197	3479 / 2260	3414 / 2336	9332 / 295
Число параметров	223	145	125	121	124	295
Весовая схема, $g_1, g_2^6$	0,0726, 0,46	0,0963, 0	0,0979, 1,82	0,0972, 0,44	0,1360, 0,18	1,093, 2,34

О к о н ч а н и е т а б л. 2

1	2	3	4	5	6	7
$R1^B/wR^{2r}$	0,0442/0,1155	0,0539/0,1447	0,0565/0,1713	0,0481/0,1437	0,0483/0,1624	0,0697/0,1860
$GOOF^B/\text{Max}\Delta/\sigma$	1,109/0,092	1,121/0,409	1,206/0,299	1,079/0,316	0,993/0,329	1,139/0,277
Ост. экстремумы, $e\cdot\text{Å}^{-3}$	-2,11, +0,78	-1,09, +0,97	-0,60, +1,29	-0,61, +0,91	-0,66, +1,24	-0,84, +1,35
Структурный тип	<i>O</i>	<i>O</i>	<i>O</i>	<i>O</i>	<i>B</i>	
G	Анилин	<i>o</i> -Толуидин	2,6-Ксилидин	3,5-Ксилидин	Бензол <sup>a</sup>	
<i>x</i>	1	1	1	1	0,5	
Формула	$C_{14}H_{21}N_7CdNi$	$C_{15}H_{23}N_7CdNi$	$C_{16}H_{25}N_7CdNi$	$C_{16}H_{25}N_7CdNi$	$C_{11}H_{17}N_6CdNi$	
<i>M</i>	458,47	472,50	486,53	486,53	404,4	
Пространственная группа	<i>Pmma</i>	<i>Pmma</i>	<i>Pmma</i>	<i>Pmma</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	
<i>a</i> , Å	25,940(3)	26,380(3)	26,634(2)	27,123(4)	14,100(6)	
<i>b</i> , Å	7,562(1)	7,606(3)	7,607(1)	7,602(3)	7,556(1)	
<i>c</i> , Å	10,416(2)	10,335(7)	10,366(3)	10,398(6)	15,418(7)	
$\alpha$ , град	90	90	90	90	96,56(5)	
$\beta$ , град	90	90	90	90	90	
$\gamma$ , град	90	90	90	90	90	
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2043,4(6)	2074(2)	2100,2(6)	2144(1)	1632(1)	
<i>Z</i>	4	4	4	4	4	
$d_{изм}, d_{выч}, \Gamma\cdot\text{см}^{-3}$	1,50, 1,49	1,53, 1,51	1,50, 1,54	1,51, 1,51	1,64, 1,65	
$\mu(\text{MoK}\alpha), \text{см}^{-1}$	19,6	19,3	19,1	18,7		
Размер кристалла, мм	0,35×0,20×0,10	0,25×0,25×0,10	0,31×0,30×0,25	0,35×0,20×0,10		

Рефлексы изм./исп.	3411/1950	3454/2467	3510/2652	3576/2063	
Число параметров, $N_p$	120	141	141	134	
Весовая схема, $g_1, g_2$ <sup>6</sup>	0,0878, 0,69	0,0972, 0,67	0,0496, 2,13	0,0812, 0	
$R1^B/\omega R^{2r}$	0,0642/0,1514	0,0570/0,1476	0,0395/0,1029	0,0643/0,1522	
$GOOF^A/\text{Max}\Delta/\sigma$	1,112/0,275	1,086/0,738	1,120/0,193	1,155/0,393	
Ост.экстремумы, $e \cdot \text{Å}^{-3}$	-0,71, +1,20	-2,14, +0,75	-0,58, +0,57	-0,83, +0,96	

<sup>a</sup> Данные из [ 7с ]. Положение ячейки преобразовано к используемому здесь.

<sup>6</sup>  $\text{Вес}(w) = 1/(\sigma(F_o^2)^2 + g_1^2 q^2 + g_2 q)$ , где  $q = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ .

<sup>c</sup>  $R1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ .

<sup>B</sup>  $wR_2 = \sqrt{\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2}$ .

<sup>r</sup>  $GOOF = \sqrt{\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (N_o - N_p)}$ .

## РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Образцы для монокристалльного РСА подходящих размеров отламывали от больших кристаллов и покрывали эпоксидным клеем во избежание потери гостя. Дифракционные данные по интенсивности были собраны на автоматическом четырехкружном дифрактометре Rigaku AFC-5 (монокроматизированное  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ ) при комнатной температуре. Область сканирования по  $2\theta$  —  $4 - 60^\circ$ . Плотности кристаллов измерены флотационным методом в смеси бромформа и этилбензола. Определение и уточнение структур выполняли с использованием независимых отражений с интенсивностями более  $4\sigma(F_0)$ . Положения атомов Cd и Ni определяли из карт Паттерсона, вычисленных с помощью SHELX-86 [ 8a ]. Уточнение проводилось обычным последовательным разностным Фурье-методом и полноматричным МНК с помощью SHELX-93 [ 8b ]. Атомы водорода не уточнялись. Вычисления выполняли на компьютере VIP6300ECD. Кристаллографические данные, условия измерений и вычислений, а также параметры уточнения для каждого из клатратов приведены в табл. 2. Координаты атомов перечислены в табл. 3. Для легкости сравнения кристаллических структур всех кристаллов использована единая установка ячейки, в которой направление укладки комплексов хозяина перпендикулярно направлению оси  $c$ , а двумерная сеть комплекса хозяина простирается вдоль осей  $b$  и  $c$ . Поэтому используемый здесь выбор осей элементарной ячейки для некоторых кристаллов не является стандартным.

Т а б л и ц а 3

Координаты атомов в клатратах гофмановского ДМА-типа  
 $\text{Cd}(\text{DMA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ - $n$ -толуидин (P-тип)

	G	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{эв}}, \text{\AA}^2$
1	2	3	4	5	6
Cd(1)	1	0,0	0,0	0,0	0,0347(1)
Cd(2)	1	0,50000	0,0	0,0	0,0357(1)
Ni	1	0,26496(4)	0,50658(6)	0,05692(7)	0,0322(1)
N(1)	1	0,1256(3)	0,2305(5)	0,0730(6)	0,058(1)
N(2)	1	0,3965(4)	0,2170(6)	0,0306(7)	0,073(2)
N(3)	1	0,1304(3)	0,7915(5)	0,0845(6)	0,056(1)
N(4)	1	0,3962(3)	0,7811(5)	0,0201(6)	0,055(1)
N(5)	0,75(2)	-0,0016(5)	0,076(1)	0,2194(7)	0,056(2)
N(6)	0,25(2)	-0,002(1)	-0,037(3)	0,213(2)	0,042(6)
N(7)	1	0,5945(4)	0,0118(9)	0,2496(7)	0,079(2)
X(11)*	0,556(9)	0,049(1)	0,530(2)	0,267(2)	0,111(4)*
X(12)*	0,444(9)	0,138(2)	0,522(3)	0,378(2)	0,111(4)*
X(24)*	1	0,393(1)	0,330(2)	0,426(1)	0,155(4)
C(1)	1	0,1790(3)	0,3360(5)	0,0699(6)	0,041(1)
C(2)	1	0,3469(4)	0,3279(5)	0,0392(6)	0,050(1)
C(3)	1	0,1824(3)	0,6836(5)	0,0754(6)	0,040(1)
C(4)	1	0,3470(3)	0,6750(5)	0,0352(6)	0,042(1)
C(5)	1	-0,0959(6)	0,023(1)	0,2261(8)	0,079(2)
C(6)	1	0,0952(6)	0,035(1)	0,3463(9)	0,090(2)
C(7)	1	0,6509(9)	0,184(2)	0,317(1)	0,142(5)
C(8)	1	0,6632(7)	-0,145(2)	0,300(1)	0,124(4)
C(11)	0,556(9)	0,017(1)	0,519(2)	0,375(2)	0,065(2)*

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6
C(12)	0,556(9)	0,100(1)	0,501(2)	0,520(3)	0,083(3)*
C(13)	0,556(9)	0,085(1)	0,478(2)	0,648(2)	0,089(3)*
C(15)	0,444(9)	0,067(2)	0,509(2)	0,440(3)	0,065(2)*
C(16)	0,444(9)	0,111(2)	0,489(3)	0,584(3)	0,083(3)*
C(17)	0,444(9)	0,043(2)	0,483(3)	0,632(2)	0,089(3)*
C(21)	1	0,4471(8)	0,168(2)	0,462(1)	0,118(4)
C(22)	1	0,5454(8)	0,152(2)	0,5858(9)	0,118(4)
C(23)	1	0,5950(7)	-0,010(2)	0,621(1)	0,117(4)

\* Каждая гостевая молекула *n*-толуидина расположена вблизи центра инверсии так, что углерод метильной группы и азот аминогруппы накладываются при разупорядочении. Разупорядоченный атом (X) рассматривался как гибридный атом, состоящий на 50 % из C и на 50 % из N (G — заселенность).

Cd(ДМА)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>-*m*-толуидин (*P*-тип)

	<i>G</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> <sub>экв.</sub> , Å <sup>2</sup>
1	2	3	4	5	6
Cd(1)	1	0,0	0,0	0,0	0,0323(2)
Cd(2)	1	0,5	0,0	0,0	0,0382(2)
Ni	1	0,26492(7)	0,5	0,0612(1)	0,0326(2)
N(1)	1	0,1239(4)	0,2221(7)	0,0752(8)	0,060(2)
N(2)	1	0,3998(4)	0,2168(8)	0,0362(8)	0,063(2)
N(3)	0,5	-0,0051(8)	0,060(1)	0,217(1)	0,041(3)
N(4)	1	0,5936(7)	0,0	0,244(1)	0,064(3)
N(11)	0,5	-0,015(2)	0,5	0,748(3)	0,11(1)
C(1)	1	0,1783(4)	0,3272(7)	0,0724(7)	0,042(1)
C(2)	1	0,3496(4)	0,3267(7)	0,0473(7)	0,046(1)
C(3)	1	-0,100(1)	0,0	0,229(1)	0,083(4)
C(4)	1	0,086(1)	0,0	0,347(2)	0,096(5)
C(5)	1	0,6561(9)	0,163(2)	0,302(1)	0,126(4)
C(11)	0,5	-0,016(2)	0,5	0,605(2)	0,07(1)
C(12)	0,5	-0,109(2)	0,5	0,483(3)	0,11(2)
C(13)	0,5	-0,113(2)	0,5	0,345(3)	0,10(1)
C(14)	0,5	-0,024(2)	0,5	0,325(3)	0,10(1)
C(15)	0,5	0,068(2)	0,5	0,446(3)	0,074(9)
C(16)	0,5	0,071(2)	0,5	0,583(2)	0,09(1)
C(17)	0,5	0,166(3)	0,5	0,423(5)	0,19(3)
C(21)	1	0,418(2)	0,0	0,406(2)	0,128(6)*
C(22)	1	0,454(1)	-0,171(2)	0,448(2)	0,175(7)*
C(23)	0,5	0,332(3)	0,0	0,310(4)	0,104(9)*

Cd(ДМА)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>-2,3-ксилидин (*P*-тип)

Cd(1)	1	0,0	0,0	0,0	0,0316(3)
Cd(2)	1	0,5	0,0	0,0	0,0364(3)
Ni	1	0,26341(9)	0,5	0,0571(2)	0,0275(3)

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6
N(1)	1	0,1224(5)	0,2196(9)	0,066(1)	0,061(2)
N(2)	1	0,3992(6)	0,217(1)	0,036(1)	0,061(2)
N(3)	0,5	-0,004(1)	0,065(2)	0,214(2)	0,058(4)
N(4)	1	0,590(1)	0,0	0,241(1)	0,083(4)
N(11)	0,5	-0,017(2)	0,5	0,743(3)	0,084(8)*
C(1)	1	0,1761(5)	0,3247(9)	0,0637(9)	0,041(2)
C(2)	1	0,3478(5)	0,3270(9)	0,0442(9)	0,039(2)
C(3)	1	0,088(2)	0,0	0,334(2)	0,100(7)
C(4)	1	-0,098(1)	0,0	0,230(2)	0,098(6)
C(5)	1	0,652(1)	0,168(3)	0,295(2)	0,145(8)
C(11)	1	-0,035(1)	0,5	0,583(2)	0,078(5)*
C(12)	0,5	0,047(2)	0,5	0,570(3)	0,062(7)*
C(13)	0,5	-0,045(3)	0,5	0,322(4)	0,09(1)*
C(14)	1	-0,142(2)	0,5	0,326(2)	0,099(6)*
C(15)	0,5	-0,116(4)	0,5	0,472(5)	0,11(1)*
C(16)	0,5	0,133(4)	0,5	0,402(5)	0,12(2)*
C(21)	0,25	0,424(2)	0,062(3)	0,413(3)	0,034(6)
C(22)	0,25	0,348(3)	0,0	0,334(4)	0,08(1)*
C(23)	0,25	0,449(2)	0,206(4)	0,445(3)	0,032(5)*
C(24)	0,25	0,5	0,128(5)	0,5	0,09(1)*
C(25)	0,25	0,400(2)	0,383(4)	0,401(4)	0,047(7)*
Cd(ДМА) <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> ·2,4-ксилидин (P-тип)					
Cd(1)	1	0,0	0,0	0,0	0,0394(2)
Cd(2)	1	0,5	0,0	0,0	0,0440(2)
Ni	1	0,26397(7)	0,5	0,0538(1)	0,0433(3)
N(1)	1	0,1256(4)	0,2201(7)	0,0705(7)	0,067(2)
N(2)	1	0,3967(4)	0,2160(8)	0,0254(8)	0,077(2)
N(3)	0,5	-0,0011(9)	-0,059(1)	0,214(1)	0,067(3)
N(4)	1	0,5892(9)	0,0	0,242(1)	0,108(4)
N(11)	0,5	0,020(2)	0,5	0,234(2)	0,088(6)*
C(1)	1	0,1788(4)	0,3261(7)	0,0671(7)	0,051(1)
C(2)	1	0,3476(4)	0,3260(7)	0,0384(8)	0,057(2)
C(3)	1	-0,091(1)	0,0	0,234(2)	0,102(5)
C(4)	1	0,096(1)	0,0	0,345(2)	0,106(5)
C(5)	1	0,651(1)	-0,164(2)	0,298(2)	0,189(7)
C(11)	0,5	-0,003(2)	0,5	0,356(2)	0,059(5)*
C(12)	0,5	0,088(2)	0,5	0,500(3)	0,072(6)*
C(13)	0,5	0,050(3)	0,5	0,607(4)	0,12(1)*
C(14)	0,5	-0,045(3)	0,5	0,579(4)	0,080(7)*
C(15)	0,5	-0,146(3)	0,5	0,405(4)	0,106(9)*
C(16)	0,5	-0,104(2)	0,5	0,315(3)	0,081(6)*
C(17)	0,5	0,182(3)	0,5	0,491(5)	0,15(1)*
C(18)	0,5	-0,086(3)	0,5	0,703(4)	0,14(1)*
C(21)	1	0,573(2)	0,0	0,589(3)	0,18(1)*
C(22)	1	0,557(1)	-0,203(3)	0,571(2)	0,25(1)*

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6
<b>Cd(ДМА)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>-2,5-ксилидин (P-тип)</b>					
Cd(1)	1	0,0	0,0	0,0	0,0333(2)
Cd(2)	1	0,5	0,0	0,0	0,0408(2)
Ni	1	0,26482(7)	0,5	0,0617(1)	0,0342(2)
N(1)	1	0,1252(4)	0,2214(7)	0,0790(8)	0,059(1)
N(2)	1	0,3986(5)	0,2185(8)	0,0324(9)	0,069(2)
N(3)	0,5	-0,0057(8)	-0,060(1)	0,218(1)	0,056(3)
N(4)	1	0,5917(8)	0,0	0,243(1)	0,097(4)
N(11)	0,5	-0,006(2)	0,5	0,240(2)	0,084(6)
C(1)	1	0,1795(4)	0,3275(7)	0,0746(7)	0,041(1)
C(2)	1	0,3488(4)	0,3268(7)	0,0443(8)	0,049(1)
C(3)	1	-0,1026(9)	0,0	0,226(2)	0,090(4)
C(4)	1	0,086(1)	0,0	0,345(2)	0,087(4)
C(5)	1	0,653(1)	-0,167(2)	0,299(2)	0,168(7)
C(11)	1	-0,005(2)	0,5	0,366(2)	0,106(5)
C(12)	1	0,084(2)	0,5	0,474(3)	0,123(7)
C(13)	1	-0,091(2)	0,5	0,392(2)	0,114(6)
C(14)	1	0,192(3)	0,5	0,454(3)	0,169(9)
C(21)	1	0,586(2)	0,0	0,603(4)	0,23(1)*
C(22)	1	0,541(2)	0,217(3)	0,549(4)	0,33(2)*
<b>Cd(ДМА)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>-анилин (O-тип)</b>					
Cd(1)	1	0,25	0,0	0,3261(1)	0,0313(3)
Cd(2)	1	0,0	0,0	0,0	0,0381(3)
Ni	1	0,11714(5)	0,5	0,2132(1)	0,0354(3)
N(1)	1	0,1865(2)	0,221(1)	0,3217(8)	0,063(2)
N(2)	1	0,0511(3)	0,2176(9)	0,0969(8)	0,066(2)
N(3)	0,5	0,25	0,058(2)	0,542(2)	0,043(4)
N(4)	0,5	0,25	0,064(3)	0,103(2)	0,062(6)
N(5)	1	-0,0490(4)	0,0	0,185(1)	0,077(4)
N(11)	1	0,25	0,5	0,556(3)	0,134(9)
C(1)	1	0,1598(3)	0,3284(9)	0,2803(9)	0,046(2)
C(2)	1	0,0756(3)	0,326(1)	0,1413(8)	0,046(2)
C(3)	1	0,2032(6)	0,0	0,610(2)	0,090(5)
C(4)	1	0,2023(7)	0,0	0,038(2)	0,100(6)
C(5)	1	-0,0803(5)	0,166(2)	0,205(1)	0,127(6)
C(11)	1	0,25	0,5	0,685(3)	0,096(8)
C(12)	1	0,203(1)	0,5	0,760(3)	0,14(1)
C(13)	1	0,204(1)	0,5	0,893(3)	0,133(9)
C(14)	1	0,25	0,5	0,955(5)	0,16(2)
C(21)	1	0,0	0,199(6)	0,5	0,25(2)*
C(22)	1	0,0420(6)	0,085(2)	0,451(2)	0,154(7)*
<b>Cd(ДМА)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>-o-толуидин (O-тип)</b>					
Cd(1)	1	0,25	0,0	0,31275(7)	0,0271(2)
Cd(2)	1	0,0	0,0	0,0	0,0331(2)

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6
Ni	1	0,11804(3)	0,5	0,20438(9)	0,0291(2)
N(1)	1	0,1876(2)	0,2203(7)	0,3082(6)	0,060(1)
N(2)	1	0,0509(2)	0,2184(7)	0,0935(6)	0,062(2)
N(3)	0,5	0,25	0,079(2)	0,525(1)	0,150(7)
N(4)	0,5	0,25	0,072(5)	0,088(2)	0,22(2)
N(5)	1	-0,0468(4)	0,0	0,1891(8)	0,073(3)
N(11)	1	0,25	0,5	0,539(2)	0,092(5)
N(21)	0,5	-0,080(1)	0,0	0,592(4)	0,11(1)*
C(1)	1	0,1608(2)	0,3270(6)	0,2698(6)	0,039(1)
C(2)	1	0,0758(2)	0,3267(7)	0,1368(6)	0,044(1)
C(3)	1	0,2033(4)	0,0	0,603(1)	0,084(4)
C(4)	1	0,2011(6)	0,0	0,020(1)	0,104(5)
C(5)	1	-0,0778(4)	0,164(2)	0,208(1)	0,120(5)
C(11)	1	0,25	0,5	0,679(2)	0,078(5)
C(12)	1	0,2058(8)	0,5	0,747(2)	0,117(6)
C(13)	1	0,206(1)	0,5	0,884(3)	0,15(1)
C(14)	1	0,25	0,5	0,924(5)	0,16(2)
C(15)	0,5	0,157(1)	0,5	0,658(4)	0,11(1)
C(21)	0,5	-0,032(1)	0,0	0,540(3)	0,070(6)*
C(22)	0,5	-0,0082(9)	0,164(2)	0,512(3)	0,081(5)*
C(23)	0,5	0,0410(7)	0,158(3)	0,451(2)	0,082(5)*
C(24)	0,5	0,066(2)	0,0	0,422(4)	0,09(1)*
C(25)	0,25	-0,029(2)	0,351(6)	0,519(4)	0,10(1)*

Cd(DMA)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>·2,6-ксилидин (O-тип)

Cd(1)	1	0,25	0,0	0,30010(5)	0,0306(1)
Cd(2)	1	0,0	0,0	0,0	0,0434(2)
Ni	1	0,11934(2)	0,5	0,19266(7)	0,0336(2)
N(1)	1	0,1883(1)	0,2202(5)	0,2953(4)	0,060(1)
N(2)	1	0,0520(2)	0,2177(5)	0,0878(4)	0,070(1)
N(3)	1	0,25	0,063(1)	0,5186(8)	0,045(2)
N(4)	0,5	0,25	-0,066(2)	0,079(1)	0,075(4)
N(5)	0,5	-0,0442(3)	0,0	0,1919(7)	0,084(2)
N(11)	1	0,25	0,5	0,5281(9)	0,074(2)
C(1)	1	0,1619(1)	0,3273(5)	0,2574(4)	0,0424(8)
C(2)	1	0,0770(1)	0,3255(5)	0,1267(4)	0,049(1)
C(3)	1	0,2036(3)	0,0	0,5898(7)	0,079(2)
C(4)	1	0,2030(4)	0,0	0,0101(8)	0,103(3)
C(5)	1	-0,0744(3)	-0,165(1)	0,2127(8)	0,152(4)
C(11)	1	0,25	0,5	0,664(1)	0,069(3)
C(12)	1	0,2031(5)	0,5	0,725(1)	0,101(4)
C(13)	1	0,2046(8)	0,5	0,861(2)	0,158(7)
C(14)	1	0,25000	0,5	0,927(2)	0,18(2)
C(15)	1	0,1542(4)	0,5	0,649(1)	0,115(4)
C(21)	0,5	0,031(1)	0,0	0,464(2)	0,122(8)*
C(22)	0,5	0,0075(9)	0,168(3)	0,493(3)	0,173(7)*
C(23)	0,5	-0,0441(7)	0,164(3)	0,553(2)	0,151(7)*

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6
C(24)	0,5	-0,071(1)	0,0	0,590(3)	0,11(1)*
C(25)	0,5	0,072(2)	0,0	0,415(4)	0,30(3)*
C(26)	0,5	0,0288(9)	0,360(4)	0,467(2)	0,26(2)*
Cd(ДМА) <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> ·3,5-ксилидин (O-тип)					
Cd(1)	1	0,25	0,0	0,2793(1)	0,0320(3)
Cd(2)	1	0,0	0,0	0,0	0,0404(3)
Ni	1	0,11848(4)	0,5	0,1868(1)	0,0357(3)
N(1)	1	0,1892(2)	0,2211(8)	0,2745(7)	0,055(2)
N(2)	1	0,0504(3)	0,2192(9)	0,0903(8)	0,069(2)
N(3)	0,5	0,25	0,061(2)	0,501(2)	0,051(5)
N(4)	0,5	0,25	0,057(2)	0,060(2)	0,057(5)
N(5)	1	-0,0452(5)	0,0	0,192(1)	0,100(5)
N(11)	1	0,25	0,5	1,014(2)	0,106(7)
C(1)	1	0,1616(2)	0,3273(9)	0,2440(7)	0,039(2)
C(2)	1	0,0753(3)	0,324(1)	0,1289(8)	0,049(2)
C(3)	1	0,2050(5)	0,0	0,569(1)	0,083(5)
C(4)	1	0,2046(6)	0,0	-0,010(2)	0,092(5)
C(5)	1	-0,0760(6)	0,160(3)	0,207(1)	0,172(9)
C(11)	1	0,25	0,5	0,881(2)	0,073(6)
C(12)	1	0,2053(6)	0,5	0,812(2)	0,083(5)
C(13)	1	0,2056(6)	0,5	0,676(2)	0,081(5)
C(14)	1	0,25	0,5	0,606(2)	0,068(5)
C(15)	1	0,1577(6)	0,5	0,602(2)	0,101(6)
C(21)	0,5	0,4126(9)	0,0	0,399(2)	0,056(6)*
C(22)	0,5	0,4583(7)	0,065(3)	0,453(2)	0,076(6)*
C(23)	0,5	0,5	0,0	0,5	0,09(1)*
C(24)	0,5	0,467(1)	0,222(4)	0,462(3)	0,12(1)*
C(25)	0,5	0,5	0,398(6)	0,5	0,15(2)*
Cd(ДМА) <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> ·2,4,6-триметиланилин (T-тип)					
Cd(1)	1	0,0	0,0	0,0	0,0300(2)
Cd(2)	1	0,5	0,0	0,0	0,0400(3)
Ni	1	0,26264(7)	0,4987(1)	0,03773	0,0350(3)
N(1)	1	0,1168(5)	0,221(1)	0,0333(7)	0,053(2)
N(2)	1	0,3895(7)	0,221(1)	0,0035(9)	0,076(3)
N(3)	1	0,1245(5)	0,7722(9)	0,0548(7)	0,051(2)
N(4)	1	0,4028(7)	0,784(1)	0,0356(9)	0,080(3)
N(5)	0,72(4)	-0,0022(8)	0,045(2)	0,1515(9)	0,048(4)
N(6)	0,28(4)	-0,004(2)	-0,069(6)	0,148(2)	0,05(1)
N(7)	0,49(3)	0,590(1)	-0,033(3)	0,171(2)	0,057(6)
N(8)	0,51(3)	0,580(2)	0,084(4)	0,160(2)	0,074(7)
N(11)	1	0,0132(8)	0,499(1)	0,1773(7)	0,075(3)
C(1)	1	0,1738(5)	0,3235(9)	0,0370(6)	0,035(2)
C(2)	1	0,3423(7)	0,326(1)	0,0157(9)	0,056(3)
C(3)	1	0,1791(6)	0,670(1)	0,0520(6)	0,036(2)
C(4)	1	0,3503(7)	0,675(1)	0,0369(9)	0,056(3)

О к о н ч а н и е т а б л . 3

1	2	3	4	5	6
C(5)	1	0,087(1)	-0,015(2)	0,235(1)	0,085(4)
C(6)	1	-0,093(1)	-0,013(2)	0,165(1)	0,079(4)
C(7)	1	0,682(1)	0,033(4)	0,201(2)	0,17(1)
C(8)	0,49(3)	0,611(3)	-0,211(5)	0,213(3)	0,15(2)
C(9)	0,51(3)	0,588(3)	0,277(4)	0,167(3)	0,12(1)
C(11)	1	0,0233(8)	0,437(1)	0,2732(8)	0,056(3)
C(12)	1	0,118(1)	0,414(2)	0,346(1)	0,085(4)
C(13)	1	0,128(1)	0,341(2)	0,440(1)	0,100(5)
C(14)	1	0,051(2)	0,299(2)	0,465(1)	0,111(7)
C(15)	1	-0,043(2)	0,327(2)	0,393(1)	0,107(6)
C(16)	1	-0,055(1)	0,403(1)	0,2970(9)	0,074(3)
C(17)	1	0,206(1)	0,453(2)	0,319(1)	0,112(5)
C(18)	1	0,058(2)	0,213(2)	0,562(1)	0,18(1)
C(19)	1	-0,158(1)	0,444(2)	0,218(1)	0,097(4)
C(21)	1	0,609(2)	0,114(3)	0,432(2)	0,146(7)*
C(22)	1	0,581(2)	-0,087(3)	0,447(2)	0,157(8)*
C(23)	1	0,490(3)	-0,090(7)	0,369(3)	0,30(2)*
C(24)	1	0,449(2)	0,086(4)	0,320(2)	0,156(8)*
C(25)	1	0,500(3)	0,262(5)	0,322(3)	0,24(1)*
C(26)	1	0,731(2)	0,114(4)	0,524(2)	0,20(1)*
C(27)	1	0,366(3)	0,068(5)	0,256(3)	0,27(2)*

## РЕЗУЛЬТАТЫ

**Общая часть.** Кристаллическая структура клатратов гофмановского ДМА-типа аналогична структуре клатратов гофмановского типа [4, 5]. Металлокомплекс хозяина  $\text{Cd}(\text{DMA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  имеет двумерную структуру, образованную октаэдрически координированными атомами Cd, плоскоквадратно координированными атомами Ni и цианидными группами, выступающими как мостиковые лиганды между атомами Cd и Ni. Как и молекулы  $\text{NH}_3$ , в клатрате гофмановского типа молекулы ДМА координированы аксиально к атомам Cd. Клатратная структура образована наложением друг на друга "встык" двумерных металлокомплексов хозяина и гостевых молекул, находящихся в межслоевом пространстве.

Существенная разница между структурой клатратов гофмановского ДМА-типа и гофмановского типа проявляется при рассмотрении планарности двумерного комплекса хозяина. Как видно из рис. 1, в клатрате гофмановского типа двумерный комплекс хозяина идеально плоский. В то же время клатрат гофмановского ДМА-типа имеет складчатую структуру. Она образуется благодаря искажениям связи между атомом Cd и концевым атомом азота цианидного мостика в двумерной сетке. В двумерном комплексе хозяина клатрата гофмановского типа валентный угол  $\text{Cd} - \text{N} - \text{C}$  равен  $180^\circ$ , а в клатрате гофмановского ДМА-типа аналогичный угол меньше  $180^\circ$ , как показано ниже. По виду этой складчатости хозяйского двумерного комплекса кристаллические структуры клатратов гофмановского ДМА-типа можно подразделить на четыре типа: *P*-, *O*-, *T*- и *B*-типы.

**Структура *P*-типа.** К *P*-типу относятся клатраты *n*-толуидина, *m*-толуидина, 2,3-ксилидина, 2,4-ксилидина и 2,5-ксилидина. Их пространственные группы  $P\bar{1}$  или  $P2/m$ , и они изоморфны. На рис. 2 и 3 показаны их кристаллические структуры в проекции вдоль оси *b*. В табл. 4 приведены некоторые длины связей и углы. Видно, что углы  $\text{Cd} - \text{N} - \text{C}$  искажены в случае  $\text{Cd}(1) - \text{N}(1) - \text{C}(1)$  в каждом клатрате и в случае  $\text{Cd}(1) - \text{N}(3) - \text{C}(3)$  в клатрате *n*-толуидина. Имеется два вида полостей: в виде клеток и туннелей. На рис. 3 изображены структуры двух полос-

тей в клатрате 2,5-ксилидина. Чтобы показать, как гостевые молекулы расположены в хозяйском каркасе, на рис. 3 изображены ван-дер-ваальсовы очертания метильных групп ДМА-лиганда и гостевых молекул. Клеткоподобная полость, размещающая гостевую молекулу, образована двенадцатью метильными группами ДМА-лигандов. Элементом симметрии, характеризующим клеткоподобную полость *P*-типа, является центр инверсии в позиции (0, 1/2, 1/2). Вследствие такой симметрии молекула гостя в клетке структурно разупорядочена, что изображено на рис. 2 посредством перекрывающихся изображений. Туннелеподобная полость тянется вдоль направления оси *b* и образована метильными группами ДМА-лигандов, координированных к Cd(2), и слоями хозяина. В туннеле молекулы гостя выстроены вдоль направления оси *b*. Положение молекул гостей в туннелеподобной полости по картам электронной плотности точно не установлено, определены лишь ароматические кольца. Для этих гостей предполагается наличие структурного или динамического беспорядка.

**Структура *O*-типа.** Клатраты *o*-толуидина, 2,6-ксилидина, 3,5-ксилидина и анилина относятся к *O*-типу. Они изоструктурны и кристаллизуются в пространственной группе *Pm3m*. На рис. 4 и 5 показаны проекции их кристаллических структур вдоль оси *b*. В табл. 5 приведены некоторые длины связей и углы. Углы Cd—N—C для атомов Cd(1)—N(1)—C(1) во всех клатратах искажены. В структуре *O*-типа, так же как и в структуре *P*-типа, имеются клеткоподобные и туннелеподобные полости. На рис. 5 показана структура клатрата 2,6-ксилидина. Клеткоподобная полость локализована у позиции (1/4, 1/2, ~0,75) и содержит одну гостевую молекулу, окруженную двенадцатью метильными группами ДМА-лигандов хозяина. Элементом симметрии, характеризующим клеткоподобную полость *O*-типа, является зеркальная плоскость на уровне  $x = 1/4$ . Точечная симметрия молекул гостя характеризуется этой зеркальной плоскостью, за исключением *o*-толуидина. Туннелеподобная полость представляет собой одномерный канал, идущий вдоль оси *b*, образованный метильными группами ДМА-лигандов, координированных к Cd(2), и слоями хозяина. В туннелеподобной полости молекулы гостя размещаются вдоль оси *b*. Структура туннелеподобной полости и положение разупорядоченных молекул гостя в ней такие же, как и в *P*-типе.

**Структура *T*-типа.** Структура *T*-типа реализуется только для 2,4,6-триметиланилинового клатрата  $\text{Cd}(\text{DMA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2(2,4,6\text{-триметиланилин})$  (табл. 6). На рис. 6 показаны проекции его кристаллической структуры вдоль осей *a* и *b*. Структуру *T*-типа можно рассматривать как результат расширения структуры *P*-типа вдоль оси *c*. Для заполнения пустот, образованных расширением вдоль оси *c*, все гостевые молекулы размещаются попарно и связаны в парах центром инверсии. Эти пары занимают пространство, соответствующее клеткоподобной и туннелеподобной полостям в структуре *P*-типа. Однако структура клеткоподобной полости *P*-типа, включающей изолированную от других одну молекулу гостя, при расширении вдоль оси *c* как таковая исчезает. Как показано на рис. 6, в структуре *T*-типа все молекулы гостя имеют ван-дер-ваальсовы контакты друг с другом. Такое спаривание молекул гостя увеличивает стехиометрию (*x*) гостя от 1 до 2. Здесь также отмечается искажение угла Cd—N—C, но оно не так заметно по сравнению со структурами других типов.

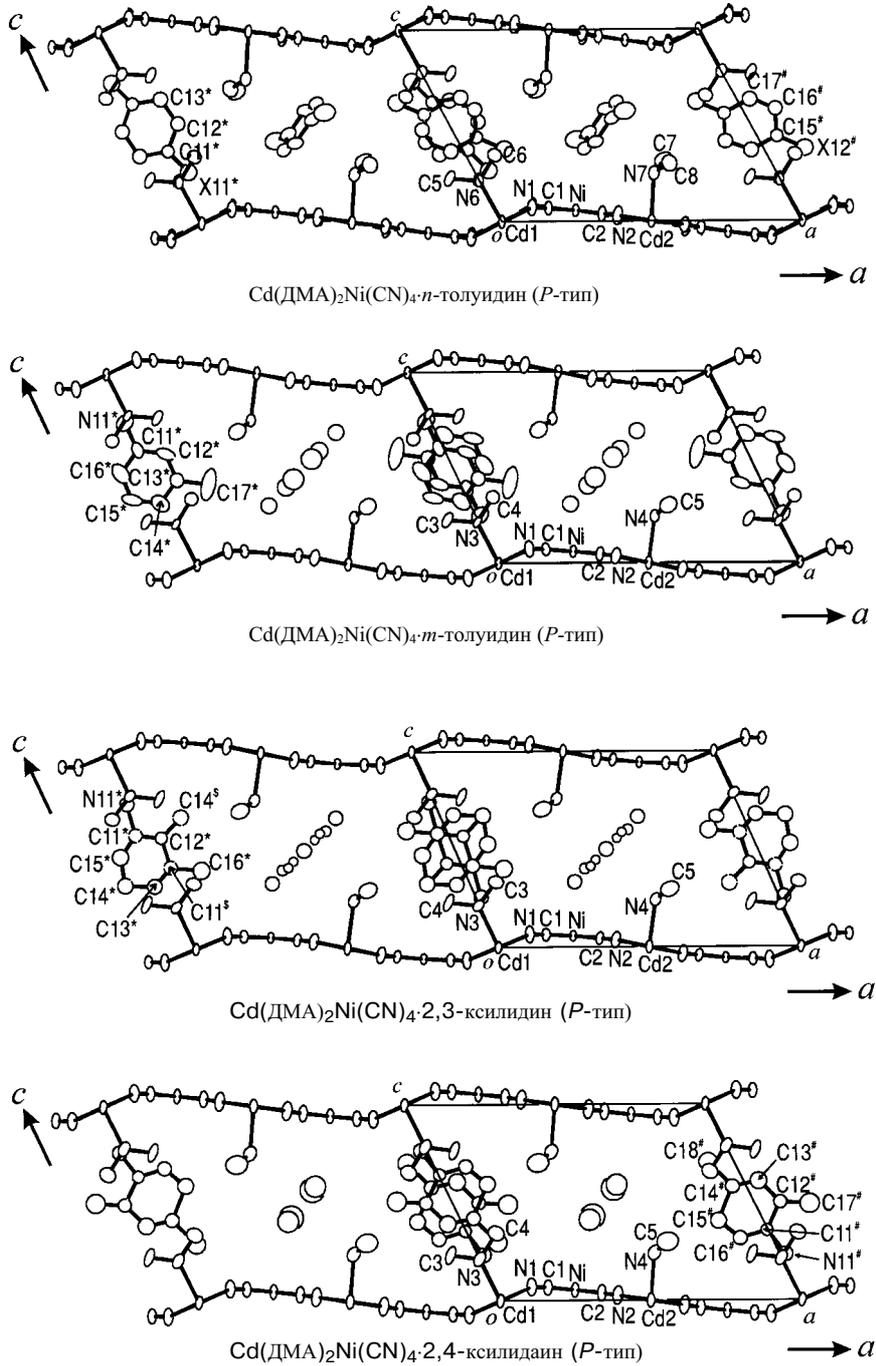


Рис. 2. Проекция структур клатратов *n*-толуидина, *m*-толуидина, 2,3-ксилидина и 2,4-ксилидина вдоль оси *b*.

Изображены две элементарные ячейки вдоль оси *a*. Показана разупорядоченная молекула гостя в клеткоподобной полости при  $(-1, 1/2, 1/2)$ . Разные ориентации молекулы гостя показаны в клеткоподобных полостях при  $(-1, 1/2, 1/2)$  и при  $(+1, 1/2, 1/2)$ . Обозначения операторов симметрии: \* —  $(x-1, y, z)$ ; # —  $(x+1, y, z)$ ; § —  $(-1-x, y, 1-z)$

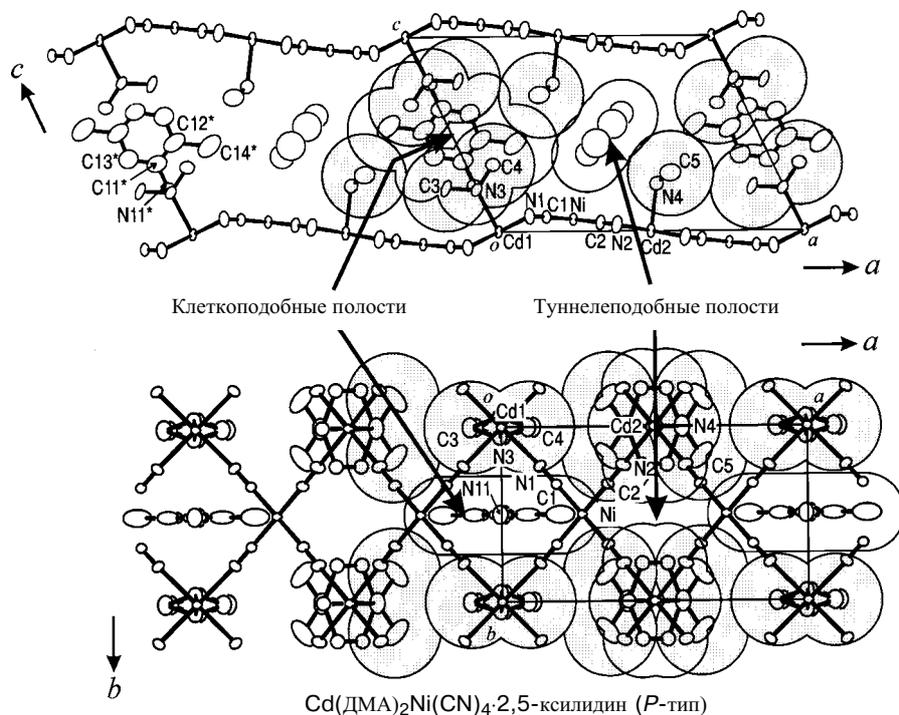


Рис. 3. Проекция вдоль оси  $b$  (вверху) и оси  $c$  (внизу) клатрата 2,5-ксилидина. Изображены две элементарные ячейки, выстроенные вдоль оси  $a$ . Показаны ван-дер-ваальсовы очертания метильных групп ДМА-лигандов (затененные) и молекул гостя (без затенения). Обозначение оператора симметрии: \* —  $(x-1, y, z)$

Таблица 4

Некоторые длины связей (Å) и углы (град) клатратов гофмановского ДМА-типа P-типа

$\text{Cd}(\text{DMA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot n\text{-толуидин}$			
Cd(1)—N(1)	2,352(4)	N(6)—C(6)	1,52(2)
Cd(1)—N(3)*3	2,352(4)	N(7)—C(7)	1,49(1)
Cd(1)—N(5)	2,365(8)	N(7)—C(8)	1,52(1)
Cd(1)—N(6)	2,31(2)	C(11)—C(12)	1,46(2)
Cd(2)—N(4)	2,347(5)	C(12)—C(13)	1,49(4)
Cd(2)—N(7)	2,334(6)	C(13)—C(11)*6	1,40(3)
Ni—C(1)	1,869(5)	X(11)—C(11)	1,44(3)
Ni—C(2)	1,863(5)	C(15)—C(16)	1,37(4)
Ni—C(3)	1,863(5)	C(16)—C(17)	1,32(5)
Ni—C(4)	1,859(5)	C(17)—C(15)*6	1,41(3)
C(1)—N(1)	1,136(7)	C(15)—X(12)	1,48(4)
C(2)—N(2)	1,135(8)	C(21)—C(22)	1,43(1)
C(3)—N(3)	1,144(7)	C(22)—C(23)	1,41(2)
C(4)—N(4)	1,154(7)	C(21)—C(23)*7	1,39(2)
N(5)—C(5)	1,47(1)	X(21)—C(21)	1,44(2)

Продолжение табл. 4

N(5)—C(6)	1,476(9)	X(11)...N(6)*8	3,41(3)
N(6)—C(5)	1,51(2)	X(12)...N(5)	3,80(2)
Cd(1)—N(1)—C(1)	161,3(4)	N(4)*3—Cd(2)—N(7)	85,8(2)
Cd(1)—N(3)*1—C(3)*1	156,0(4)	N(4)*3—Cd(2)—N(7)*5	94,2(2)
Cd(1)—N(5)—C(5)	116,2(5)	N(4)*3—Cd(2)—N(2)*5	90,0(2)
Cd(1)—N(5)—C(6)	113,4(5)	C(1)—Ni—C(2)	89,2(2)
Cd(1)—N(6)—C(5)	118(1)	C(2)—Ni—C(4)	90,7(2)
Cd(1)—N(6)—C(6)	114(1)	C(4)—Ni—C(3)	89,9(2)
Cd(2)—N(2)—C(2)	175,7(5)	C(3)—Ni—C(1)	90,2(2)
Cd(2)—N(4)*4—C(4)*4	177,6(5)	C(1)—Ni—C(4)	177,5(2)
Cd(2)—N(7)—C(7)	113,7(6)	C(2)—Ni—C(3)	179,4(2)
Cd(2)—N(7)—C(8)	112,1(5)	C(5)—N(5)—C(6)	113,2(7)
Ni—C(1)—N(1)	177,7(5)	C(5)—N(6)—C(6)	108(1)
Ni—C(2)—N(2)	178,5(5)	C(7)—N(7)—C(8)	113,2(7)
Ni—C(3)—N(3)	178,8(4)	N(3)*3—Cd(1)—N(5)	97,2(2)
Ni—C(4)—N(4)	178,7(5)	N(3)*3—Cd(1)—N(6)	82,5(5)
N(1)—Cd(1)—N(3)*3	90,9(1)	N(2)—Cd(2)—N(4)*3	90,0(2)
N(1)—Cd(1)—N(3)*1	89,1(1)	N(2)—Cd(2)—N(4)*4	90,0(2)
N(1)—Cd(1)—N(5)	85,6(2)	N(2)—Cd(2)—N(7)	87,3(2)
N(1)—Cd(1)—N(6)	100,9(5)	N(2)—Cd(2)—N(7)*5	92,7(2)
N(1)—Cd(1)—N(5)*2	94,4(2)	N(4)*3—Cd(2)—N(2)	90,0(2)
N(1)—Cd(1)—N(6)*2	79,1(5)		

Примечание. Операции симметрии; обозначение:  $x, y, z$ ; \*1:  $-x, 1-y, -z$ ; \*2:  $-x, -y, -z$ ; \*3:  $x, y-1, z$ ; \*4:  $1-x, 1-y, -z$ ; \*5:  $1-x, -y, -z$ ; \*8:  $x, 1+y, z$ .

Cd(DMA)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>-m-толуидин

Cd(1)—N(1)	2,359(5)	C(1)—N(1)	1,138(8)
Cd(1)—N(3)	2,32(1)	C(2)—N(2)	1,152(9)
C(1)—N(1)	1,138(8)	C(11)—C(12)	1,41(3)
N(3)—C(3)	1,52(2)	C(12)—C(13)	1,40(4)
N(3)—C(4)	1,51(1)	C(13)—C(14)	1,39(5)
Cd(2)—N(2)	2,342(7)	C(14)—C(15)	1,40(3)
N(2)—C(2)	1,152(9)	C(15)—C(16)	1,40(4)
Cd(2)—N(4)	2,31(1)	C(16)—C(11)	1,39(4)
N(4)—C(5)	1,51(1)	N(11)—C(11)	1,47(4)
Ni—C(1)	1,865(6)	C(17)—C(15)	1,56(6)
Ni—C(2)	1,859(6)	N(11)...N(3)*7	3,37(1)
Cd(1)—N(1)—C(1)	160,9(5)	C(1)—Ni—C(2)	90,0(3)
Cd(1)—N(3)—C(4)	115,3(8)	C(2)—Ni—C(2)*6	90,4(3)

Продолжение табл. 4

Cd(1)—N(3)—C(3)	115,5(8)	C(1)—Ni—C(1)*6	89,6(3)
Cd(2)—N(2)—C(2)	176,6(6)	C(1)—Ni—C(2)*6	179,1(3)
Cd(2)—N(4)—C(5)	114,4(7)	C(3)—N(3)—C(4)	109(1)
Ni—C(1)—N(1)	178,1(6)	C(5)—N(4)—C(5)*3	110,9(9)
Ni—C(2)—N(2)	178,1(6)	N(1)—Cd(1)—N(3)*2	97,1(4)
N(1)—Cd(1)—N(1)*1	88,5(2)	N(2)—Cd(2)—N(2)*3	89,5(2)
N(1)—Cd(1)—N(1)*3	91,5(2)	N(2)—Cd(2)—N(2)*5	90,5(2)
N(1)—Cd(1)—N(3)	82,9(4)	N(2)—Cd(2)—N(4)	87,0(3)
N(1)—Cd(1)—N(3)*3	99,1(4)	N(2)—Cd(2)—N(4)*5	93,0(3)
N(1)—Cd(1)—N(3)*1	80,9(4)		

Примечание. Операции симметрии; обозначение:  $x, y, z$ ; \*1:  $-x, y, -z$ ; \*2:  $-x, -y, -z$ ; \*3:  $x, -y, z$ ; \*5:  $1-x, y, -z$ ; \*6:  $x, 1-y, z$ ; \*7:  $-x, y, 1-z$ .

Cd(ДМА)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>·2,3-ксилидин

Cd(1)—N(1)	2,348(7)	N(11)—C(11)	1,59(4)
Cd(1)—N(3)	2,32(2)	C(11)—C(12)	1,27(4)
Cd(2)—N(2)	2,346(9)	C(12)—C(11)*7	1,53(4)
Cd(2)—N(4)	2,34(1)	C(11)*7—C(13)	1,20(4)
Ni—C(1)	1,870(8)	C(13)—C(14)	1,44(5)
Ni—C(2)	1,850(8)	C(14)—C(15)	1,42(6)
C(1)—N(1)	1,13(1)	C(15)—C(11)	1,29(4)
C(2)—N(2)	1,15(1)	C(12)—C(14)*7	1,38(3)
N(3)—C(3)	1,51(2)	C(11)*7—C(16)	1,52(7)
N(3)—C(4)	1,54(3)	N(11)...N(3)*7	3,33(2)
N(4)—C(5)	1,54(2)	Ni—C(1)—N(1)	179,1(8)
Cd(1)—N(1)—C(1)	163,0(6)	Ni—C(2)—N(2)	178,8(8)
Cd(1)—N(3)—C(3)	112(1)	N(1)—Cd(1)—N(1)*3	90,6(2)
Cd(1)—N(3)—C(4)	114(1)	N(1)—Cd(1)—N(1)*1	89,4(2)
Cd(2)—N(2)—C(2)	175,2(8)	N(1)—Cd(1)—N(3)	83,0(5)
Cd(2)—N(4)—C(5)	113(1)	C(1)—Ni—C(1)*6	90,8(3)
N(1)—Cd(1)—N(3)*3	100,4(5)	C(1)—Ni—C(2)*6	178,1(4)
N(2)—Cd(2)—N(2)*5	90,7(3)	C(3)—N(3)—C(4)	110(1)
N(2)—Cd(2)—N(2)*3	89,3(3)	C(5)—N(4)—C(5)*1	112(1)
N(2)—Cd(2)—N(4)	87,2(4)		
C(1)—Ni—C(2)	89,3(3)		

Примечание. Операции симметрии; обозначение:  $x, y, z$ ; \*1:  $-x, y, -z$ ; \*3:  $x, -y, z$ ; \*5:  $1-x, y, -z$ ; \*6:  $x, 1-y, z$ ; \*7:  $-x, y, 1-z$ .

## Продолжение табл. 4

Cd(ДМА) <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> ·2,4-ксилидин			
Cd(1)—N(1)	2,354(5)	C(11)—C(12)	1,53(3)
Cd(1)—N(3)	2,32(1)	C(12)—C(13)	1,47(6)
Cd(2)—N(2)	2,328(7)	C(13)—C(14)	1,29(6)
Cd(2)—N(4)	2,31(1)	C(14)—C(15)	1,79(4)
Ni—C(1)	1,866(6)	C(15)—C(16)	1,35(6)
Ni—C(2)	1,859(6)	C(16)—C(11)	1,35(4)
C(1)—N(1)	1,134(8)	C(11)—N(11)	1,47(4)
C(2)—N(2)	1,150(9)	C(12)—C(17)	1,43(6)
N(3)—C(3)	1,50(2)	C(14)—C(18)	1,67(7)
N(4)—C(5)	1,51(2)	N(11)...N(3)*3	3,37(1)
Cd(1)—N(1)—C(1)	161,6(5)	C(1)—Ni—C(2)	89,5(3)
Cd(1)—N(3)—C(3)	117,8(8)	C(1)—Ni—C(1)*6	90,2(3)
Cd(1)—N(3)—C(4)	115,2(9)	C(2)—Ni—C(2)*6	90,8(3)
Cd(2)—N(2)—C(2)	178,2(6)	C(1)—Ni—C(2)*6	179,3(3)
Cd(2)—N(4)—C(5)	113,1(9)	C(3)—N(3)—C(4)	108(1)
Ni—C(1)—N(1)	177,8(6)	C(5)—N(4)—C(5)	112(1)
Ni—C(2)—N(2)	177,8(6)	N(1)—Cd(1)—N(3)*2	80,5(4)
N(1)—Cd(1)—N(1)*1	89,4(2)	N(2)—Cd(2)—N(2)*3	89,7(2)
N(1)—Cd(1)—N(1)*2	0,0(2)	N(2)—Cd(2)—N(2)*5	90,3(2)
N(1)—Cd(1)—N(1)*3	90,6(2)	N(2)—Cd(2)—N(2)*4	0,0(2)
N(1)—Cd(1)—N(3)	99,5(4)	N(2)—Cd(2)—N(4)	87,3(3)
N(1)—Cd(1)—N(3)*3	83,7(4)	N(2)—Cd(2)—N(4)*5	92,7(3)
N(1)—Cd(1)—N(3)*1	96,3(4)		

Примечание. Операции симметрии; обозначение: x, y, z; \*1: -x, y, -z; \*2: -x, -y, -z; \*3: x, -y, z; \*4: 1-x, -y, -z; \*5: 1-x, y, -z; \*6: x, 1-y, z.

Cd(ДМА) <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> ·2,5-ксилидин			
Cd(1)—N(1)	2,362(5)	Cd(1)—N(3)	2,33(1)
Cd(2)—N(2)	2,342(7)	N(4)—C(5)	1,53(2)
Cd(2)—N(4)	2,29(1)	C(11)—C(12)	1,31(3)
Ni—C(1)	1,852(6)	C(11)—C(13)	1,39(4)
Ni—C(2)	1,860(7)	C(11)—N(11)	1,30(4)
C(1)—N(1)	1,146(8)	C(12)—C(13)*7	1,35(4)
C(2)—N(2)	1,14(1)	C(12)—C(14)	1,67(5)
N(3)—C(3)	1,52(2)	N(11)...N(3)*3	3,35(1)
N(3)—C(4)	1,50(1)	N(2)—Cd(2)—N(2)*3	90,4(3)
Cd(1)—N(1)—C(1)	159,4(5)	N(2)—Cd(2)—N(2)*5	89,6(3)

Продолжение табл. 4

Cd(1)—N(3)—C(3)	114,0(8)	C(1)—Ni—C(2)	89,8(3)
Cd(1)—N(3)—C(4)	113,7(8)	C(1)—Ni—C(1)*6	90,2(3)
Cd(2)—N(2)—C(2)	177,9(6)	C(1)—Ni—C(2)*6	178,7(3)
Cd(2)—N(4)—C(5)	113,0(9)	C(3)—N(3)—C(4)	111(1)
Ni—C(1)—N(1)	178,3(6)	C(5)—N(4)—C(5)*3	113(1)
Ni—C(2)—N(2)	178,6(6)	N(1)—Cd(1)—N(1)*1	89,0(2)
N(1)—Cd(1)—N(3)	98,4(4)	N(1)—Cd(1)—N(1)*3	91,0(2)
N(1)—Cd(1)—N(3)*3	82,2(4)	N(2)—Cd(2)—N(4)	87,4(3)
N(1)—Cd(1)—N(3)*1	97,8(4)	N(2)—Cd(2)—N(4)*5	92,6(3)
N(1)—Cd(1)—N(3)*2	81,6(4)		

Примечание. Операции симметрии; обозначение:  $x, y, z$ ; \*1:  $-x, y, -z$ ; \*2:  $-x, -y, -z$ ; \*3:  $x, -y, z$ ; \*5:  $1-x, y, -z$ ; \*6:  $x, 1-y, z$ .

Таблица 5

Некоторые длины связей (Å) и углы (град) клатратов гофмановского ДМА-типа O-типа

Cd(ДМА) <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> :анилин			
Cd(1)—N(1)	2,349(7)	N(4)—C(4)	1,49(2)
Cd(1)—N(3)	2,29(2)	N(5)—C(5)	1,51(2)
Cd(1)—N(4)	2,37(2)	C(11)—C(12)	1,45(3)
Cd(2)—N(2)	2,342(7)	C(12)—C(13)	1,39(5)
Cd(2)—N(5)	2,31(1)	C(13)—C(14)	1,37(4)
Ni—C(2)	1,857(8)	C(11)—N(11)	1,34(4)
Ni—C(1)	1,844(7)	C(21)—C(22)	1,48(3)
C(1)—N(1)	1,15(1)	C(22)—C(22)*1	1,29(2)
C(2)—N(2)	1,14(1)	N(11)...N(3)	3,35(2)
N(3)—C(3)	1,47(2)	N(2)—Cd(2)—N(5)*4	92,8(3)
Cd(1)—N(1)—C(1)	158,8(6)	C(2)—Ni—C(1)	90,2(3)
Cd(1)—N(3)—C(3)	114(1)	C(2)—Ni—C(2)*6	90,1(3)
Cd(1)—N(4)—C(4)	112(1)	C(2)—Ni—C(1)*6	178,2(3)
Cd(2)—N(2)—C(2)	178,2(7)	C(1)—Ni—C(1)*6	89,5(3)
Cd(2)—N(5)—C(5)	114,3(8)	C(3)—N(3)—C(3)*3	111(1)
Ni—C(2)—N(2)	178,6(7)	C(4)—N(4)—C(4)*3	112(2)
Ni—C(1)—N(1)	179,7(7)	C(5)—N(5)—C(5)*1	112(1)
N(1)—Cd(1)—N(1)*1	90,9(2)	N(2)—Cd(2)—N(2)*4	90,7(2)
N(1)—Cd(1)—N(1)*2	177,7(2)	N(2)—Cd(2)—N(2)*1	89,3(2)
N(1)—Cd(1)—N(3)	83,3(5)	N(2)—Cd(2)—N(2)*5	180,0(2)

## Продолжение табл. 5

N(1)—Cd(1)—N(3)*1	98,9(5)	N(2)—Cd(2)—N(5)	87,2(3)
N(1)—Cd(1)—N(4)	80,5(5)		

Примечание. Операции симметрии; обозначение:  $x, y, z$ ; \*1:  $x, -y, z$ ; \*2:  $1/2-x, -y, z$ ; \*3:  $1/2-x, y, z$ ; \*4:  $-x, y, -z$ ; \*5:  $-x, -y, -z$ ; \*6:  $x, 1-y, z$ .

Cd(ДМА)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>·*o*-толуидин

Cd(1)—N(1)	2,350(5)	N(3)—C(3)	1,59(1)
Cd(1)—N(3)	2,27(1)	N(4)—C(4)	1,57(2)
Cd(1)—N(4)	2,38(2)	N(5)—C(5)	1,51(1)
Cd(2)—N(2)	2,343(5)	N(11)—C(11)	1,45(3)
Cd(2)—N(5)	2,312(9)	C(11)—C(12)	1,36(2)
Ni—C(1)	1,860(5)	C(12)—C(13)	1,41(3)
Ni—C(2)	1,863(5)	C(13)—C(14)	1,24(3)
C(1)—N(1)	1,147(7)	C(12)—C(15)	1,58(4)
C(1)—N(2)	1,145(8)	N(11)...N(3)	3,21(2)
Cd(1)—N(1)—C(1)	160,6(5)	N(1)—Cd(1)—N(1)*1	90,9(2)
Cd(1)—N(3)—C(3)	113,0(8)	N(1)—Cd(1)—N(1)*2	177,7(2)
Cd(1)—N(4)—C(4)	111(1)	N(1)—Cd(1)—N(3)	80,3(4)
Cd(2)—N(2)—C(2)	178,6(5)	N(1)—Cd(1)—N(3)*1	101,9(4)
Cd(2)—N(5)—C(5)	113,6(6)	N(1)—Cd(1)—N(4)	79,4(5)
Ni—C(2)—N(2)	178,2(5)	N(1)—Cd(1)—N(4)*1	98,3(5)
Ni—C(1)—N(1)	178,9(5)	N(2)—Cd(2)—N(2)*4	89,7(2)
N(2)—Cd(2)—N(2)*5	180,0(2)	C(5)—N(5)—C(5)*1	112,2(9)
N(2)—Cd(2)—N(2)*1	90,3(2)	C(1)—Ni—C(2)*6	179,2(2)
N(2)—Cd(2)—N(5)	87,5(3)	C(1)—Ni—C(1)*6	90,1(2)
N(2)—Cd(2)—N(5)*4	92,5(3)	C(3)—N(3)—C(3)*3	102(1)
C(1)—Ni—C(2)	89,9(2)	C(4)—N(4)—C(4)*3	111(2)

Примечание. Операции симметрии; обозначение:  $x, y, z$ ; \*1:  $x, -y, z$ ; \*2:  $1/2-x, -y, z$ ; \*3:  $1/2-x, y, z$ ; \*4:  $-x, y, -z$ ; \*5:  $-x, -y, -z$ ; \*6:  $x, 1-y, z$ .

Cd(ДМА)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>·2,6-ксилидин

Cd(1)—N(1)	2,348(4)	N(3)—C(3)	1,517(9)
Cd(1)—N(3)	2,315(8)	N(4)—C(4)	1,53(1)
Cd(1)—N(4)	2,35(1)	N(5)—C(5)	1,50(1)
Cd(2)—N(2)	2,342(4)	N(11)—C(11)	1,41(2)
Cd(2)—N(5)	2,313(7)	C(11)—C(12)	1,40(1)
Ni—C(1)	1,861(3)	C(12)—C(13)	1,41(2)
Ni—C(2)	1,871(4)	C(13)—C(14)	1,39(2)

## О к о н ч а н и е т а б л . 5

C(1)—N(1)	1,144(5)	C(12)—C(15)	1,52(2)
C(2)—N(2)	1,131(5)	N(11)...N(3)	3,328(9)
Cd(1)—N(1)—C(1)	160,8(3)	N(2)—Cd(2)—N(2)*5	180,0(1)
Cd(1)—N(3)—C(3)	114,3(5)	N(2)—Cd(2)—N(5)	88,1(2)
Cd(1)—N(4)—C(4)	112,8(6)	N(2)—Cd(2)—N(5)*4	91,9(2)
Cd(2)—N(2)—C(2)	177,9(4)	C(1)—Ni—C(2)	89,9(2)
Cd(2)—N(5)—C(5)	113,3(5)	C(1)—Ni—C(1)*6	89,8(2)
Ni—C(1)—N(1)	178,9(3)	C(1)—Ni—C(2)*6	179,5(2)
Ni—C(2)—N(2)	178,7(4)	C(3)—N(3)—C(3)*3	109,2(7)
N(1)—Cd(1)—N(3)	82,7(2)	C(4)—N(4)—C(4)*3	110,1(8)
N(1)—Cd(1)—N(3)*1	99,7(2)	C(5)—N(5)—C(5)*1	112,9(7)
N(1)—Cd(1)—N(4)	97,6(3)	N(11)—C(11)—C(12)	116,8(8)
N(1)—Cd(1)—N(4)*1	80,0(3)	N(1)—Cd(1)—N(1)*2	177,6(1)
N(1)—Cd(1)—N(1)*3	88,9(1)	N(2)—Cd(2)—N(2)*4	90,0(1)
N(1)—Cd(1)—N(1)*1	91,0(1)	N(2)—Cd(2)—N(2)*1	90,0(1)

П р и м е ч а н и е. Операции симметрии; обозначение:  $x, y, z$ ; \*1:  $x, -y, z$ ; \*2:  $1/2-x, -y, z$ ; \*3:  $1/2-x, y, z$ ; \*4:  $-x, y, -z$ ; \*5:  $-x, -y, -z$ ; \*6:  $x, 1-y, z$ .

Cd(ДМА)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>·3,5-ксилидин

Cd(1)—N(1)	2,354(6)	C(1)—N(1)	1,146(9)
Cd(1)—N(3)	2,35(2)	C(2)—N(2)	1,12(1)
Cd(1)—N(4)	2,32(2)	N(3)—C(3)	1,49(2)
Cd(2)—N(2)	2,352(7)	N(4)—C(4)	1,50(2)
Cd(2)—N(5)	2,34(1)	N(5)—C(5)	1,48(2)
Ni—C(1)	1,856(7)	N(11)—C(11)	1,38(3)
Ni—C(2)	1,875(7)	C(11)—C(12)	1,41(2)
C(12)—C(13)	1,41(2)	C(13)—C(15)	1,51(3)
C(13)—C(14)	1,41(2)	N(11)...N(4)*7	3,40(2)
Cd(1)—N(1)—C(1)	165,1(6)	N(2)—Cd(2)—N(2)*1	90,3(2)
Cd(1)—N(3)—C(3)	114,2(9)	N(2)—Cd(2)—N(2)*5	180,0(2)
Cd(1)—N(4)—C(4)	115(1)	C(1)—Ni—C(2)	89,6(3)
Cd(2)—N(2)—C(2)	177,4(7)	C(1)—Ni—C(1)*6	90,0(3)
Cd(2)—N(5)—C(5)	113(1)	C(1)—Ni—C(2)*6	179,5(3)
Ni—C(1)—N(1)	177,2(6)	C(3)—N(3)—C(3)	110(1)
Ni—C(2)—N(2)	177,5(7)	C(4)—N(4)—C(4)	111(1)
N(1)—Cd(1)—N(3)	83,1(4)	C(5)—N(5)—C(5)	110(1)
N(1)—Cd(1)—N(3)*1	99,3(4)	N(1)—Cd(1)—N(1)*2	177,6(2)
N(1)—Cd(1)—N(4)	81,1(5)	N(1)—Cd(1)—N(1)*3	88,8(2)
N(1)—Cd(1)—N(4)*1	96,5(5)	N(2)—Cd(2)—N(5)*4	92,0(4)
N(1)—Cd(1)—N(1)*1	91,1(2)	N(2)—Cd(2)—N(2)*4	89,7(2)

П р и м е ч а н и е. Операции симметрии; обозначение:  $x, y, z$ ; \*1:  $x, -y, z$ ; \*2:  $1/2-x, -y, z$ ; \*3:  $1/2-x, y, z$ ; \*4:  $-x, y, -z$ ; \*5:  $-x, -y, -z$ ; \*6:  $x, 1-y, z$ ; \*7:  $x, y, 1+z$ .

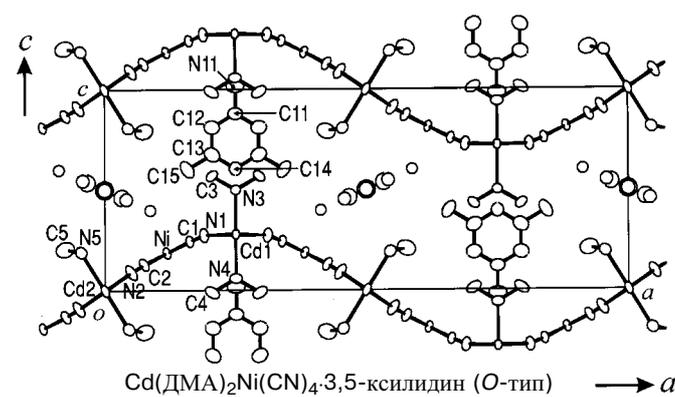
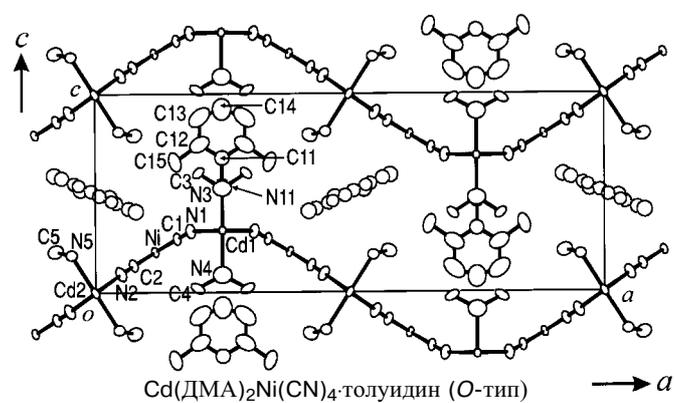
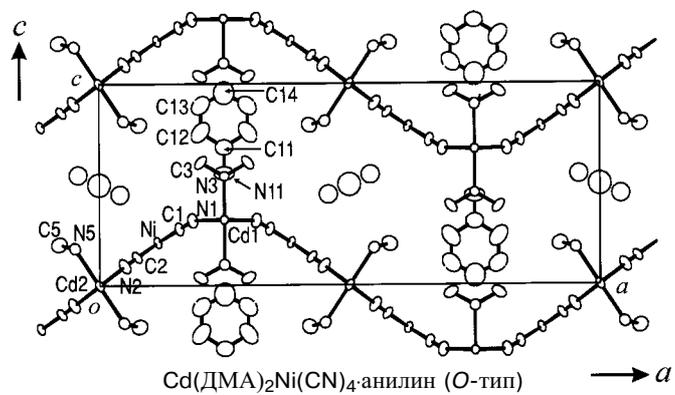


Рис. 4. Проекция вдоль оси  $b$  клатратов анилина,  $o$ -толуидина и 3,5-ксилидина. Разупорядоченные гостевые молекулы  $o$ -толуидина в полости показаны с помощью перекрывающихся изображений

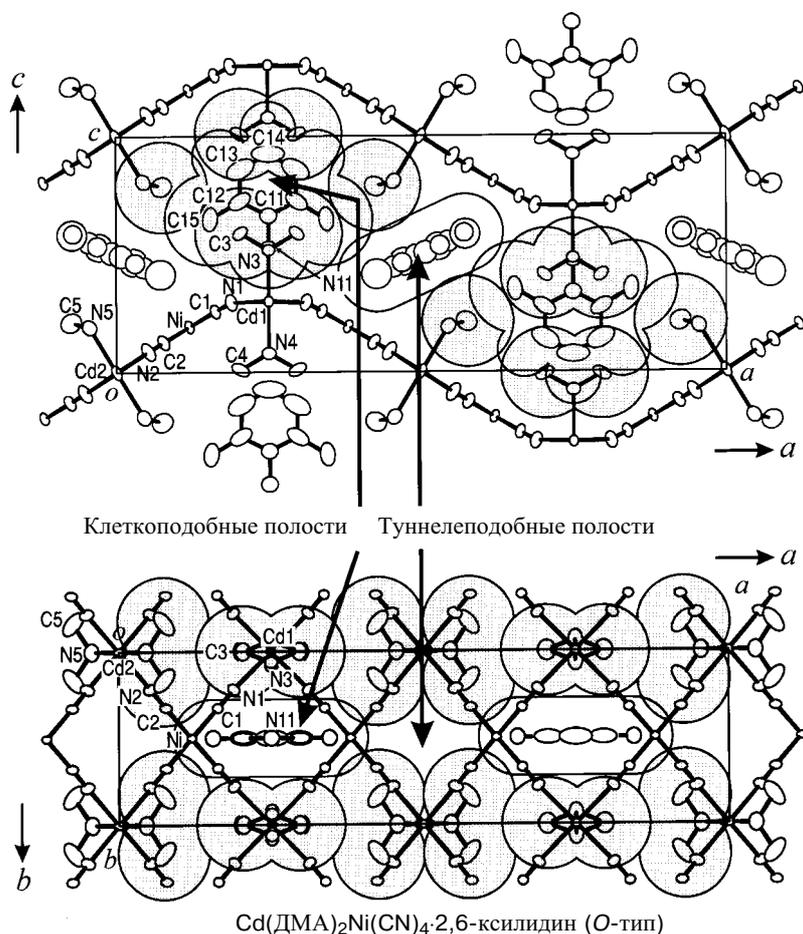


Рис. 5. Проекция вдоль оси  $b$  (вверху) и оси  $c$  (внизу) клатрата 2,6-ксилидина. Показаны ван-дер-ваальсовы очертания метильных групп ДМА-лигандов (затененные) и молекул гостя (без затенения). Для ясности молекулы гостя в туннелеподобных полостях в проекции вдоль оси  $c$  не изображены

**Структура В-типа.** Бензольный клатрат  $\text{Cd}(\text{DMA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 0,5(\text{C}_6\text{H}_6)$  является единственным представителем В-типа. На рис. 7 [7с] заметна складчатость двумерного металлокомплекса хозяина. Среди клатратов гофмановского ДМА-типа в этой структуре угол  $\text{Cd}-\text{N}-\text{C}$  имеет значение  $147,4(5)^\circ$ . Здесь имеется лишь клеткоподобная полость, которая содержит одну молекулу бензола в окружении двенадцати метильных групп дма-лигандов. Пространство туннелеподобной полости занято фрагментами складчатого двумерного металлокомплекса хозяина, так что эта полость не реализуется, и стехиометрия гостя ( $x$ ) понижается от 1 до 0,5.

Т а б л и ц а 6

Некоторые длины связей (Å) и углы (град) клатратов гофманского дма-типа T-типа

Cd(dma)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>·2(2,4,6-триметиланилин)

Cd(1)—N(1)	2,352(7)	N(6)—C(6)	1,51(4)
Cd(1)—N(3)*3	2,399(7)	N(6)—C(5)	1,57(3)
Cd(1)—N(5)	2,31(1)	N(7)—C(7)	1,39(3)
Cd(1)—N(6)	2,25(4)	N(7)—C(8)	1,41(4)
Cd(2)—N(2)	2,36(1)	N(8)—C(7)	1,46(3)
Cd(2)—N(4)*4	2,34(1)	N(8)—C(9)	1,47(4)
Cd(2)—N(7)	2,39(2)	C(11)—C(12)	1,43(2)
Cd(2)—N(8)	2,36(2)	C(12)—C(13)	1,42(2)
Ni—C(1)	1,869(8)	C(13)—C(14)	1,37(4)
Ni—C(2)	1,89(1)	C(14)—C(15)	1,42(3)
Ni—C(3)	1,874(9)	C(15)—C(16)	1,45(2)
Ni—C(4)	1,87(1)	C(16)—C(11)	1,36(2)
C(1)—N(1)	1,14(1)	C(11)—N(11)	1,42(2)
C(2)—N(2)	1,13(2)	C(12)—C(17)	1,53(3)
C(3)—N(3)	1,14(1)	C(14)—C(18)	1,50(3)
C(4)—N(4)	1,14(1)	C(16)—C(19)	1,56(2)
N(5)—C(6)	1,50(2)	N(11)...N(5)	3,47(2)
N(5)—C(5)	1,49(2)	N(11)...N(6)*6	3,25(5)
Cd(1)—N(1)—C(1)	170,2(7)	N(2)—Cd(2)—N(4)*3	88,6(4)
Cd(1)—N(3)*3—C(3)*3	159,4(6)	N(2)—Cd(2)—N(7)*5	83,0(5)
Cd(1)—N(5)—C(5)	114,8(9)	N(2)—Cd(2)—N(8)*5	99,4(6)
Cd(1)—N(5)—C(6)	113,9(9)	C(1)—Ni—C(2)	89,8(4)
Cd(1)—N(6)—C(5)	115(2)	C(2)—Ni—C(4)	90,4(4)
Cd(1)—N(6)—C(6)	117(2)	C(3)—Ni—C(1)	89,5(4)
Cd(2)—N(2)—C(2)	172,5(9)	C(4)—Ni—C(3)	90,3(4)
Cd(2)—N(4)*4—C(4)*4	169(1)	C(6)—N(5)—C(5)	113(1)
Cd(2)—N(7)—C(8)	116(2)	C(6)—N(6)—C(5)	109(3)
Cd(2)—N(7)—C(7)	116(2)	C(7)—N(7)—C(8)	100(2)
Cd(2)—N(8)—C(7)	114(2)	C(7)—N(8)—C(9)	99(2)
Cd(2)—N(8)—C(9)	114(2)	N(1)—Cd(1)—N(3)*1	89,7(2)
Ni—C(1)—N(1)	177,1(7)	N(1)—Cd(1)—N(3)*3	90,3(2)
Ni—C(2)—N(2)	179(1)	N(1)—Cd(1)—N(6)*2	78,6(9)
Ni—C(3)—N(3)	175,6(8)	N(1)—Cd(1)—N(5)*2	94,8(4)
Ni—C(4)—N(4)	179,0(9)	N(2)—Cd(2)—N(7)	97,0(5)
N(1)—Cd(1)—N(5)	85,2(4)	N(2)—Cd(2)—N(8)	80,6(6)
N(1)—Cd(1)—N(6)	101,4(9)	N(2)—Cd(2)—N(4)*4	91,4(4)

П р и м е ч а н и е. Операции симметрии; обозначение: x, y, z; \*1: -x, 1-y, -z; \*2: -x, -y, -z; \*3: x, y-1, z; \*4: 1-x, 1-y, -z; \*5: 1-x, -y, -z; \*6: x, 1+y, z.

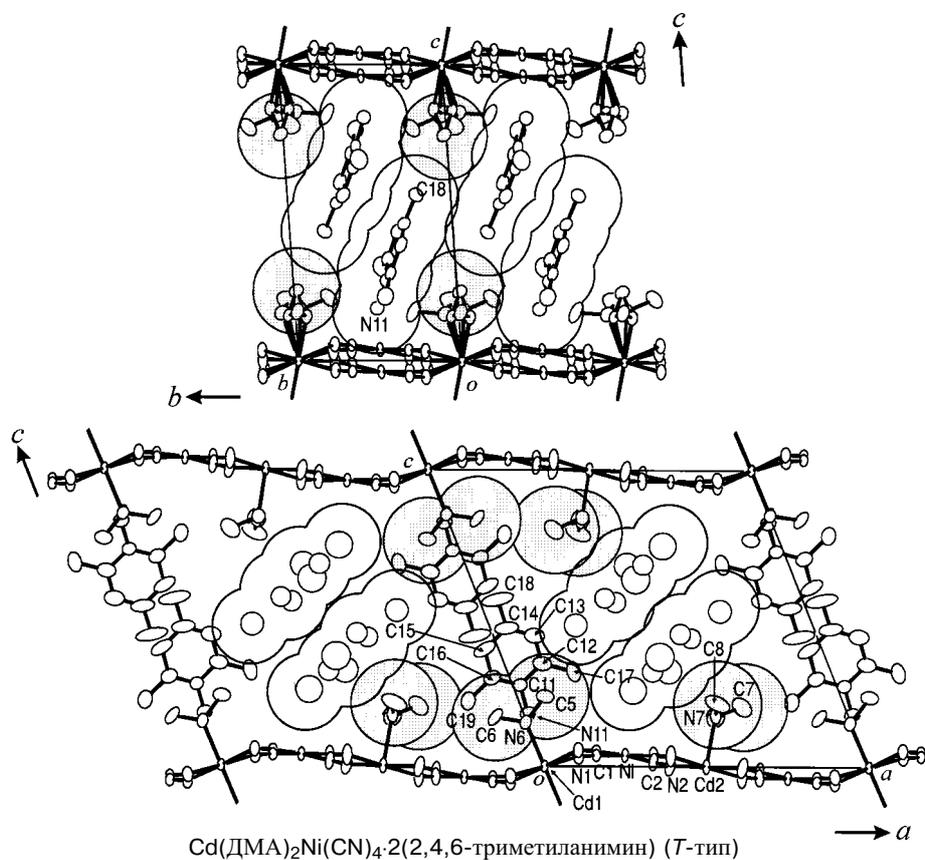


Рис. 6. Проекция вдоль оси  $a$  (вверху) и оси  $b$  (внизу) клатрата 2,4,6-триметиланилина. Изображены две элементарные ячейки, выстроенные вдоль оси  $b$  (вверху) и оси  $a$  (внизу). Показаны ван-дер-ваальсовы очертания метильных групп дма-лигандов (затененные) и молекул гостя (без затенения)

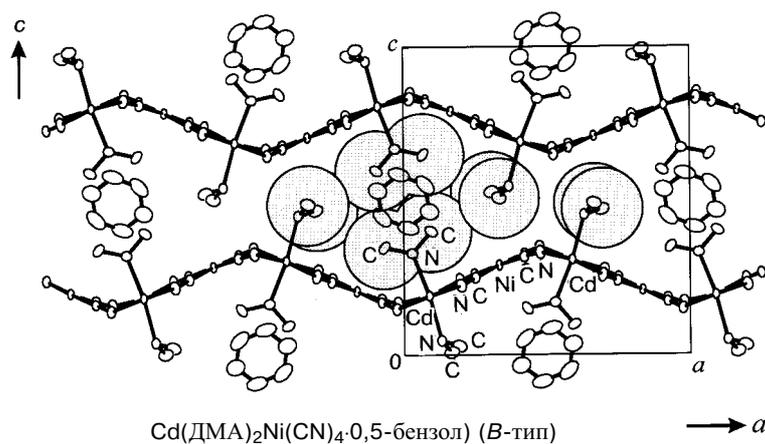


Рис. 7. Проекция вдоль оси  $b$  бензольного клатрата [7с]. Изображены две элементарные ячейки, выстроенные вдоль оси  $a$ . Показаны ван-дер-ваальсовы границы метильных групп ДМА-лигандов (затененные) и молекул гостя (без затенения)

## ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеноструктурный анализ показывает, что кристаллическая структура клатратов гофмановского ДМА-типа зависит от типа гостей. Молекулы гостя в клеткоподобной полости отвечают за тип образующейся структуры. С другой стороны, молекулы гостя в туннелеподобной полости не влияют на тип структуры, поскольку существенных структурных различий в параметрах туннелеподобной полости между разными типами не существует. На сегодня их кристаллические структуры ограничены четырьмя структурными типами, причем *P*- и *O*-типы подобны.

Рассмотрим сначала структуры *P*- и *O*-типов, обратив основное внимание на клеткоподобные полости и содержащиеся в них молекулы гостя. Особенность гостевой молекулы в клеткоподобной полости во всех клатратах заключается в том, что аминогруппа гостя занимает пространство между двумя ДМА-лигандами хозяина. Эти два ДМА-лиганда координированы к атомам Cd(1), связанным трансляцией решетки в направлении оси *b*. Расстояние между атомом азота ДМА, обозначенным N(3) на рис. 3 и 5, и атомом азота аминной группы гостя находится в области от 3,21 до 3,41 Å. Этот факт указывает на слабую водородную связь между хозяином и гостем. При таком взаимодействии ориентация молекулы гостя фиксирована, фиксированы также и положения метильных групп гостя. Двумерный металлокомплекс хозяина контактирует с этой ориентированной молекулой гостя через двумерную сеть цианидных и метильных групп ДМА. Чтобы сделать структуру упакованной более плотно, металлокомплекс хозяина образует складки, переходя от плоской структуры к волнистой. Эта складчатость контролируется геометрией ориентированной молекулы гостя. Такая структурная гибкость двумерного металлокомплекса хозяина реализуется за счет искажения угла Cd—N—C. Искажение такого вида впервые было найдено в пиррольном клатрате гофмановского ДМА-типа Cd(mea)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>·0,5(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) (mea = 2-аминоэтанол) [ 6f, g ]. Хотя имеется заметное отличие в характере складчатости в структурах *P*- и *O*-типов, большая разница в искажении угла между *P*- и *O*-типами нет. Усредненное значение угла Cd—N—C в *P*-типе 160,3°, а для *O*-типа 161,3°. Это видно и на рис. 8, где сопоставлены структуры клатратов 2,5-ксилидина *P*-типа и 2,6-ксилидина *O*-типа. Рис. 8 также иллюстрирует то, что главным фактором, контролирующим тип структуры, является характер складчатости хозяйского двумерного комплекса. Соответствие между характером складчатости хозяина и геометрией гостя ясно наблюдается на проекциях вдоль оси *b* для *P*-типа (см. рис. 2, 3), *O*-типа (см. рис. 4, 5) и *B*-типа (см. рис. 7). Однако в случае *n*-толуидина, *m*-толуидина, 2,3-ксилидина, 2,4-ксилидина, 2,5-ксилидина и *o*-толуидина следует принимать во внимание геометрии разупорядочения гостевых молекул.

В случае клатратов *n*-толуидина и 2,4-ксилидина следует также учесть и другой стерический фактор. Здесь молекула гостя имеет метильную группу в *para*-положении. Если молекулу гостя зафиксировать водородной связью, как указывалось выше, *para*-метильная группа должна быть ориентирована в пространстве между двумя центросимметрично расположенными ДМА-лигандами. Хотя аминогруппа может занять данное пространство, для метильной группы это едва ли возможно, так как она объемнее и более гидрофобна, чем аминогруппа. Схожая ситуация наблюдалась в случае клатратов гофмановского типа. Так, анилин может находиться в качестве гостя в клатрате гофмановского типа, а толуол — никогда [ 4 ]. Благодаря этой ситуации молекула гостя переориентируется таким образом, чтобы сдвинуть *para*-метильную группу из этого пространства путем ее небольшого поворота. Для такой переориентации существование метильной группы в 2- и 6- позициях является важным фактором. Если молекула гостя имеет метильные группы в обеих позициях, две метильные группы близко контактируют с двумерным металлокомплексом хозяина и затрудняют поворот молекулы. В случае клатратов *n*-толуидина и 2,4-ксилидина молекулы гостя не имеют метильной группы в 2-

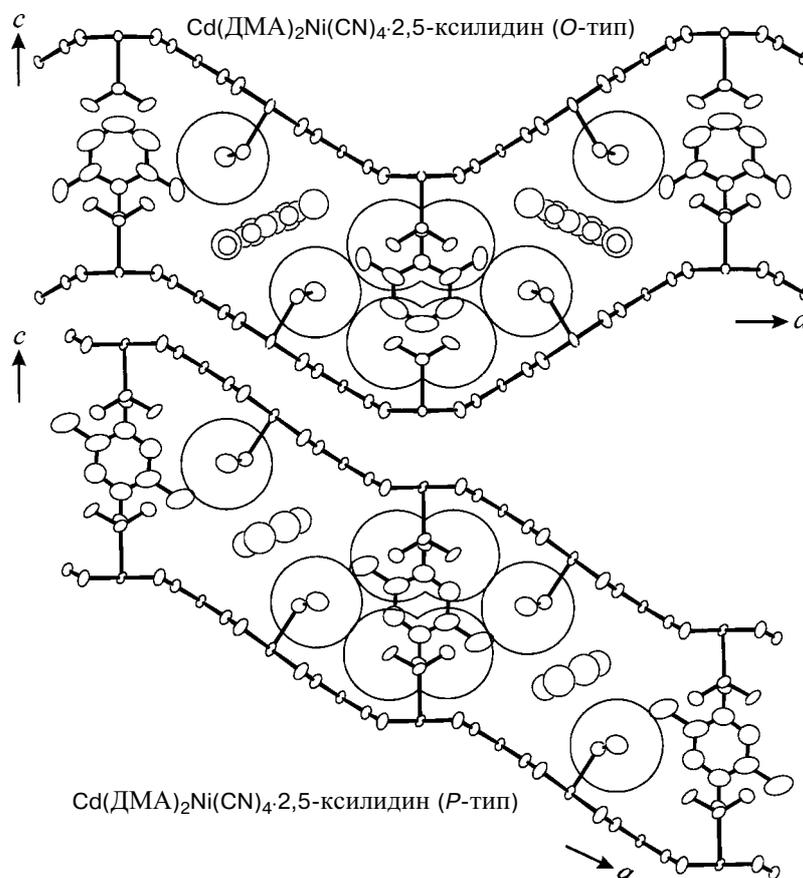


Рис. 8. Проекция клатратов 2,6-ксилидина и 2,5-ксилидина вдоль оси *b*. Показаны ван-дер-ваальсовы очертания метильных групп

и/или 6-позиции, так что пространство для переориентации имеется. Поэтому поворот происходит легко, и гостевая молекула без затруднений размещается в клеткоподобной полости. В случае клатрата 2,4,6-триметиланилина молекула гостя имеет метильные группы в 2- и 6-позициях. Здесь нет места достаточного для переориентации, и *para*-метильная группа должна быть обращена в пространство между двумя ДМА-лигандами. Если бы *para*-метильная группа могла занимать это пространство, клатрат 2,4,6-триметиланилина имел бы ту же самую структуру, что и клатрат 2,6-ксилидина. Однако это невозможно. Следовательно, пространство между упакованными комплексами хозяина должно быть расширено и структура клеткоподобной полости разрушается. Для того чтобы эффективно занять это расширенное пространство, молекулы 2,4,6-триметиланилина спариваются и каждая пара располагается в расширившемся пространстве так, как если бы каждая пара была одной гостевой молекулой в структуре *P*-типа.

#### ВЫВОДЫ

Представлены структурные данные для семи новых клатратов гофмановского ДМА-типа с анилином, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,5-ксилидинами и 2,4,6-триметиланилином, а также новые данные для клатратов с *o*-, *m*- и *n*-толуидинами. На основании кристаллических структур этих десяти клатратов и клатрата с бен-

золотом показано, что геометрия молекулы гостя в клеткоподобной полости определяет структуру хозяина и кристаллическую структуру клатратов гофмановского ДМА-типа. Хозяин в клатратах гофмановского ДМА-типа имеет структуру упакованных "встык" один над другим двумерных металлокомплексов  $\text{Cd}(\text{DMA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ . Комплекс хозяина обладает структурной гибкостью, обусловленной возможностью углового искажения связи между атомом Cd и мостиковыми цианидными лигандами. Благодаря этой гибкости двумерный металлокомплекс хозяина обладает складчатой структурой, облегчающей создание плотной упаковки. Складчатость комплекса хозяина соответствует геометрии молекулы гостя в клеткоподобной полости, где ориентация молекулы гостя фиксирована водородной связью. Однако в клатрате 2,4,6-триметиланилина метильная группа молекулы гостя в *para*-положении вследствие своих размеров вызывает изменение схемы упаковки кристаллической структуры.

**Благодарность.** Данная работа поддержана грантом для научных исследований (проект № 09640596) Министерства образования, науки, спорта и культуры Японии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- (a) K.A. Hofmann and F. Küspert, *Z. Anorg. Chem.*, **15**, 204 – 207 (1987); (b) K.A. Hofmann and F. Höchtlen, *Ber.*, **36**, 1149 – 1151 (1903); (c) K.A. Hofmann and H. Arnoldi, *Ber.*, **39**, 338 – 344 (1906).
- (a) H.M. Powell, *J. Chem. Soc.*, 61 – 73 (1948); (b) H.M. Powell and J.H. Rayner, *Nature*, **163**, 566 – 567 (1949); (c) J.H. Rayner and H.M. Powell, *J. Chem. Soc.*, 319 – 328 (1952).
- R. Baur and G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta*, **43**, 842 – 847 (1960).
- (a) T. Iwamoto, T. Miyoshi, T. Miyamoto, Y. Sasaki and S. Fujiwara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 1174 – 1178 (1967); (b) T. Nakano, T. Miyoshi, T. Iwamoto and Y. Sasaki, *ibid.*, **40**, 1297 (1967); (c) M. Morita, T. Miyoshi, T. Miyamoto, T. Iwamoto and Y. Sasaki, *ibid.*, **40**, 1556 (1967); (d) T. Iwamoto, T. Nakano, M. Morita, T. Miyoshi, T. Miyamoto and Y. Sasaki, *Inorg. Chim. Acta*, **2**, 313 – 316 (1968); (e) T. Iwamoto: *in Inclusion Compounds*, vol. 1, J.L. Atwood, J.E.D. Davies and D.D. MacNicol (eds.), p. 29 – 57, Academic Press (1984).
- (a) Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 2412 (1969); (b) S. Nishikiori, T. Kitazawa, R. Kuroda and T. Iwamoto, *J. Inelus. Phenom.*, **7**, 369 – 377 (1989).
- (a) T. Iwamoto, *Inorg. Chim. Acta*, **2**, 269 – 272 (1968); (b) T. Miyoshi, T. Iwamoto and Y. Sasaki, *ibid.*, **6**, 59 – 64 (1972); (c) T. Iwamoto and Y. Ohtsu, *Chem. Lett.*, 1972, 463 – 468; (d) T. Iwamoto and M. Kiyoki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 2411 – 2416 (1975); (e) S. Nishikiori, T. Iwamoto and Y. Yoshino, *ibid.*, **53**, 2236 – 2240 (1980); (f) S. Nishikiori and T. Iwamoto, *Chem. Lett.*, 1981, 1775 – 1776; (g) S. Nishikiori and T. Iwamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3246 – 3252 (1983).
- (a) S. Nishikiori and T. Iwamoto, *Chem. Lett.*, 1982, 1035 – 1038; (b) S. Nishikiori and T. Iwamoto, 1983, 1129 – 1130; (c) S. Nishikiori and T. Iwamoto, *ibid.*, 1984, 319 – 322; (d) S. Nishikiori and T. Iwamoto, *Anal. Sci.*, **4**, 25 – 30 (1988); (e) T. Iwamoto: *in Inclusion Compounds*, vol. 5, J.L. Atwood, J.E.D. Davies and D.D. MacNicol (eds.), p. 177 – 212, Oxford University Press (1991).
- (a) G.M. Sheldrick, SHELX86, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany 1985; (b) G.M. Sheldrick, SHELXL93, Program for the refinement of Crystal Structures, Institut für Anorg. Chemie, Germany, 1993.

Средняя школа искусств и наук  
Токийский университет  
Токио, Япония

Колледж науки и инженерии Фукушима, Япония  
E-mail: iwakimi.ac.jp

Статья поступила  
9 декабря 1998 г.