

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736:547.821.412.8:546.719:541.49

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА *транс*-[ReO₂(3,5-lut)₄]I₃А.В. Ермолаев¹, М.А. Шестопапов^{1,2}, Н.В. Куратьева^{1,2},
Ю.В. Миронов^{1,2}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: ermolaev@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 8 августа 2014 г.

Реакцией ReI₃ с 3,5-лутидином (3,5-lut) в ацетонитриле получен комплекс *транс*-[ReO₂(3,5-lut)₄]I₃ — *транс*-диоксотетра(3,5-лутидин)рения(V) трийодид. Структура триклинная, пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 8,5224(9)$, $b = 8,9607(9)$, $c = 12,6271(12)$ Å, $\alpha = 76,987(3)$, $\beta = 73,932(3)$, $\gamma = 65,500(3)^\circ$, $V = 836,44(15)$ Å³, $Z = 1$, $d_{\text{выч}} = 2,040$ г/см³. Атомы Re имеют октаэдрическое координационное окружение, образованное атомами N молекул 3,5-лутидина и атомами O, находящимися в *транс*-положении.

DOI: 10.15372/JSC20150732

Ключевые слова: комплекс диоксорения(V), 3,5-лутидин, кристаллическая структура.

В 1971 г. впервые была получена соль, содержащая катион [ReO₂(py)₄]⁺ (py — пиридин), и определена ее кристаллическая структура [1]. Подобные оксорениевые комплексы интересны тем, что могут применяться в качестве катализаторов, особенно в реакциях окисления [2—4]. Также они обладают уникальными электрохимическими, фотофизическими и фотохимическими свойствами, важными для потенциального применения и получившими практическое приложение [5—8]. В настоящей работе изучали взаимодействие ReI₃ с 3,5-лутидином в водно-ацетонитрильном растворе. В результате был получен и структурно охарактеризован комплекс *транс*-диоксотетра(3,5-лутидин)рения(V) трийодид.

Экспериментальная часть. Исходный ReI₃ получали реакцией HReO₄ с HI [9]. Остальные реагенты использовали коммерческие.

Синтез [ReO₂(3,5-lut)₄]I₃ (1). В круглодонную колбу поместили 1 мл воды, 10 мл ацетонитрила, 1 мл (8,76 ммоль) 3,5-лутидина, 200 мг (0,352 ммоль) ReI₃. Полученную смесь нагревали на водяной бане до 50°C и выдерживали 3 ч, затем охлаждали до комнатной температуры. В результате были получены призматические кристаллы желтого цвета. Кристаллы, пригодные для РСА, отбирали из реакционной среды вручную. Выход: 207 мг (57 %).

Рентгеноструктурный анализ. Строение соединения **1** установлено методом РСА по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенном двухкоординатным CCD детектором, при температуре 150(2) К с использованием излучения MoK_α ($\lambda = 0,71073$ Å) и графитового монохроматора.

Кристаллографические данные: триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 8,5224(9)$, $b = 8,9607(9)$, $c = 12,6271(12)$ Å, $\alpha = 76,987(3)$, $\beta = 73,932(3)$, $\gamma = 65,500(3)^\circ$, $V = 836,4(2)$ Å³, $Z = 1$, $d_{\text{выч}} = 2,040$ г/см³, $\mu = 6,429$ мм⁻¹. Размеры кристалла: 0,20×0,10×0,10 мм. Всего измерено 7892

Структура $[\text{ReO}_2(3,5\text{-lut})_4]\text{I}_3$. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ой вероятностью

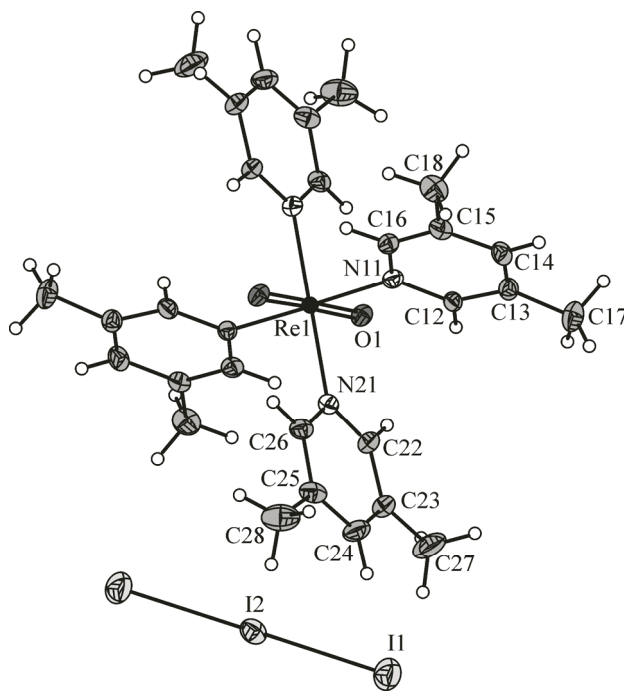
отражения в области съемки 2θ от 1,69 до $30,66^\circ$ ($-9 \leq h \leq 12$, $-12 \leq k \leq 12$, $-17 \leq l \leq 18$), из которых 4898 независимых ($R_{\text{int}} = 0,0193$) и 4569 наблюдаемых ($I_{hkl} \geq 2\sigma(I)$). Окончательные значения R -факторов составили: $R_1 = 0,0294$, $wR_2 = 0,0673$ для 4569 наблюдаемых рефлексов и $R_1 = 0,0331$, $wR_2 = 0,0690$ для всех 4898 независимых рефлексов. Значение S -фактора по F^2 составило 1,039.

Поглощение учтено эмпирически (по интенсивностям эквивалентных отражений) при помощи программы SADABS [10]. Кристаллическая структура расшифрована прямым методом. Атомы водорода 3,5-лутидина локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Окончательное уточнение проведено полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов по независимым отражениям. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELXTL [10]. Координаты атомов и величины тепловых параметров депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 1018481) и могут быть получены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif или у авторов.

Результаты и их обсуждение. Структура соединения **1** состоит из катиона $[\text{ReO}_2(3,5\text{-lut})_4]^+$ и аниона I_3^- (см. рисунок). В катионе атом Re находится в октаэдрическом окружении, образованном двумя атомами O, находящимися в *транс*-положении, и атомами N координированных молекул 3,5-лутидина. В структуре имеется один кристаллографически независимый атом Re (в центре инверсии в начале координат). Расстояние Re—O (1,766(2) Å) попадает в диапазон, характерный для комплексов рения(V) $[\text{ReO}_2]^+$ [11–15] и отражает ожидаемый характер двойной связи [16]. Расстояния Re—N (2,144(3), 2,146(3) Å) также хорошо согласуются с аналогичными в схожих комплексах [14, 15, 17]. Центральный атом I2 аниона I_3^- находится в частной позиции (1/2, 1/2, 1/2). Расстояние I1—I2 (2,9125(4) Å) несколько короче, чем в *транс*- $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]\text{I}_3$ (2,9222(12) Å) [17]. Все остальные атомы находятся в общих позициях.

Ранее был описан ряд комплексов диоксорения(V), а именно $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [1], $[\text{ReO}_2(\text{Haza})_4]\text{Cl}$ [11], $[\text{ReO}_2(\text{ImH})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{ReO}_2(2\text{-MeImH})_4]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [12], которые получали реакцией $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)$ с соответствующим органическим соединением. Также были получены $[\text{ReO}_2(1,2\text{-Me}_2\text{Im})_4]\text{I}$, $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]\text{I} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{ReO}_2(\text{ImH})_4]\text{I} \cdot 2,5\text{CH}_3\text{OH}$, $[\text{ReO}_2(2\text{-MeImH})_4][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [13], $[\text{ReO}_2(4\text{-Mеру})_4]\text{PF}_6$ [15] исходя из $\text{ReO}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2$ и соответствующего азо-гетероциклического соединения. Кроме того, единичный пример $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]\text{I}_3$ был получен реакцией ReI_3 с осушенным пиридином при нагревании до 150°C [17].

Отличие предложенной нами методики синтеза заключается в том, что реакцию ReI_3 с 3,5-лутидином проводят в водно-ацетонитрильном растворе при кипячении на воздухе, в результате образуется *транс*-диоксотетра(3,5-лутидин)рения(V) трийодид.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Calvo C., Krishnamachari N., Lock C.J.L. // J. Cryst. Mol. Struct. – 1971. – **1**, N 2. – P. 161 – 172.
2. Lobmaier G.M., Frey G.D., Dewhurst R.D. et al. // Organometallics. – 2007. – **26**, N 25. – P. 6290 – 6299.
3. Schrockeneder A., Traar P., Raber G. et al. // Inorg. Chem. – 2009. – **48**, N 24. – P. 11608 – 11614.
4. Traar P., Schachner J.A., Steiner L. et al. // Inorg. Chem. – 2011. – **50**, N 5. – P. 1983 – 1990.

5. *Winkler J.R., Gray H.B.* // J. Am. Chem. Soc. – 1983. – **105**, N 5. – P. 1373 – 1374.
6. *Pipes D.W., Meyer T.J.* // J. Am. Chem. Soc. – 1985. – **107**, N 24. – P. 7201 – 7202.
7. *Pipes D.W., Meyer T.J.* // Inorg. Chem. – 1986. – **25**, N 18. – P. 3256 – 3262.
8. *Thorpe H.H., Vanhouten J., Gray H.B.* // Inorg. Chem. – 1989. – **28**, N 5. – P. 889 – 892.
9. *Руководство по неорганическому синтезу / Г. Брауэр.* – М.: Мир, 1985.
10. *Bruker*, APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11), SHELXTL (Version 6.12). Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, 2004.
11. *Lebuis A.M., Beauchamp A.L.* // Can. J. Chem. – Rev. Can. Chim. – 1993. – **71**, N 12. – P. 2060 – 2069.
12. *Lebuis A.M., Young J.M.C., Beauchamp A.L.* // Can. J. Chem. – Rev. Can. Chim. – 1993. – **71**, N 12. – P. 2070 – 2078.
13. *Belanger S., Beauchamp A.L.* // Inorg. Chem. – 1996. – **35**, N 26. – P. 7836 – 7844.
14. *Kochel A.* // Acta Crystallogr., Sect. E. – 2006. – **62**. – P. M1740 – M1742.
15. *Kawasaki T., Canlier A., Chowdhury S., Ikeda Y.* // Acta Crystallogr. Sect. E. – 2010. – **66**. – P. M857 – U1317.
16. *Mayer J.M.* // Inorg. Chem. – 1988. – **27**, N 22. – P. 3899 – 3903.
17. *Siczek M., Krawczyk M.S., Lis T.* // Acta Crystallogr. Sect. E. – 2009. – **65**. – P. M1057 – U1441.