

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.06:546.22:546.266:546.719:548.742

СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ БИОКТАЭДРИЧЕСКОГО КЛАСТЕРНОГО АНИОНА  $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\text{SO}_2)_3(\text{CN})_6]^{6-}$  И АММИНОКОМПЛЕКСОВ  $\text{Ni}^{2+}$ Я.М. Гайфулин<sup>1</sup>, А.И. Смоленцев<sup>1,2</sup>, Ю.В. Миронов<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: gayfulin@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 17 августа 2015 г.

Впервые получен и структурно охарактеризован координационный полимер, включающий кластерный анион  $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\text{SO}_2)_3(\text{CN})_6]^{6-}$ . Соединение состава  $\{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]_3 \times [\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{CN})_6]\} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (**1**) было получено взаимодействием солей  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_6[\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{CN})_6]$  в смеси  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{CN}$ . Соединение кристаллизуется в триклинной пространственной группе *P*-1 с параметрами элементарной ячейки:  $a = 13,1633(4)$ ,  $b = 14,0464(4)$ ,  $c = 20,7198(7)$  Å,  $\alpha = 73,660(1)$ ,  $\beta = 83,101(1)$ ,  $\gamma = 65,102(1)^\circ$ ,  $V = 3334,6(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $d_{\text{выч}} = 3,661$  г/см<sup>3</sup>. Кристаллическая структура состоит из линейных полимерных цепочек, расположенных параллельно оси *b*, и сольватных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , соединенных водородными связями.

DOI: 10.15372/JSC20160531

**Ключевые слова:** синтез, рений, биоктаэдрический кластерный комплекс, координационный полимер, кристаллическая структура.

Двенадцатядерные кластерные анионы рения с формулой  $[\text{Re}_{12}(\mu_6\text{-C})(\mu_3\text{-S})_{14}(\mu\text{-S})_3(\text{CN})_6]^{n-}$  ( $n = 6, 8$ ) впервые были описаны десять лет назад [1]. Эти кластеры состоят из углеродцентрированного биоктаэдрического ядра  $\{\text{Re}_6(\mu_6\text{-C})\text{Re}_6\}$ , координированного по треугольным граням 14 атомами S. Три мостиковых атома S связывают два октаэдра между собой, а 6 терминальных CN-лигандов дополняют координационное окружение атомов рения. Подобно другим металлокластерам с терминальными цианидными лигандами, данные анионы способны образовывать мостиковые связи типа CN—M—NC с катионами переходных металлов, что делает их перспективными объектами для получения новых координационных полимеров разных типов. К настоящему времени были получены растворимые соли только с анионом  $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{6-}$ , и его реакционная способность в присутствии катионов  $\text{Ni}^{2+}$  в водно-аммиачных растворах была подробно исследована [2–4].

Недавно было показано, что  $\mu\text{-S}$  группы аниона  $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{6-}$  способны окисляться под действием  $\text{H}_2\text{O}_2$  с образованием анионов  $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{CN})_6]^{6-}$  и  $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\mu\text{-SO}_2)_2(\mu\text{-SO}_3)(\text{CN})_6]^{6-}$  [5]. Благодаря сравнительно низкой симметрии, данные кластерные комплексы можно рассматривать в качестве жестких линейных спейсеров для создания координационных полимеров. Однако до настоящего времени попытки получения полимерных соединений на основе этих анионов и катионов переходных металлов оказывались безуспешными. В данной работе мы сообщаем о синтезе и рентгеноструктурном исследовании первого полимерного соединения на основе аниона  $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{CN})_6]^{6-}$  и катионов  $\text{Ni}^{2+}$ , имеющего формулу  $\{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]_3 [\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{CN})_6]\} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (**1**).

**Экспериментальная часть.** Исходная кластерная соль  $K_6[Re_{12}CS_{14}(\mu-SO_2)_3(CN)_6]$  была получена по известной методике [5]. Соотношение тяжелых элементов в полученных кристаллах определяли методом энергодисперсионного рентгеновского анализа на электронном микроскопе Hitachi TM-3000 с ЭДС анализатором Bruker Nano.

**Синтез  $[\{Ni(NH_3)_4\}_3\{Re_{12}CS_{14}(\mu-SO_2)_3(CN)_6\}] \cdot 14H_2O$  (1).** В стеклянном бюксе настилали раствор  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (10 мг, 0,042 ммоль) в 2 мл концентрированного водного раствора аммиака на раствор  $K_6[Re_{12}CS_{14}(\mu-SO_2)_3(CN)_6]$  (10 мг, 0,003 ммоль) в 1,5 мл  $H_2O$  и 0,5 мл  $CH_3CN$ . Бюкс плотно закрывали. После полного смешения растворов крышку бюкса приоткрывали, позволяя растворителям медленно упариваться. Кристаллы темно-синего цвета образовались на стенках и дне бюкса через 20 суток. Выход: 6 мг (60 %). EDS: Ni:Re:S = 3,1:12,0:17,8.

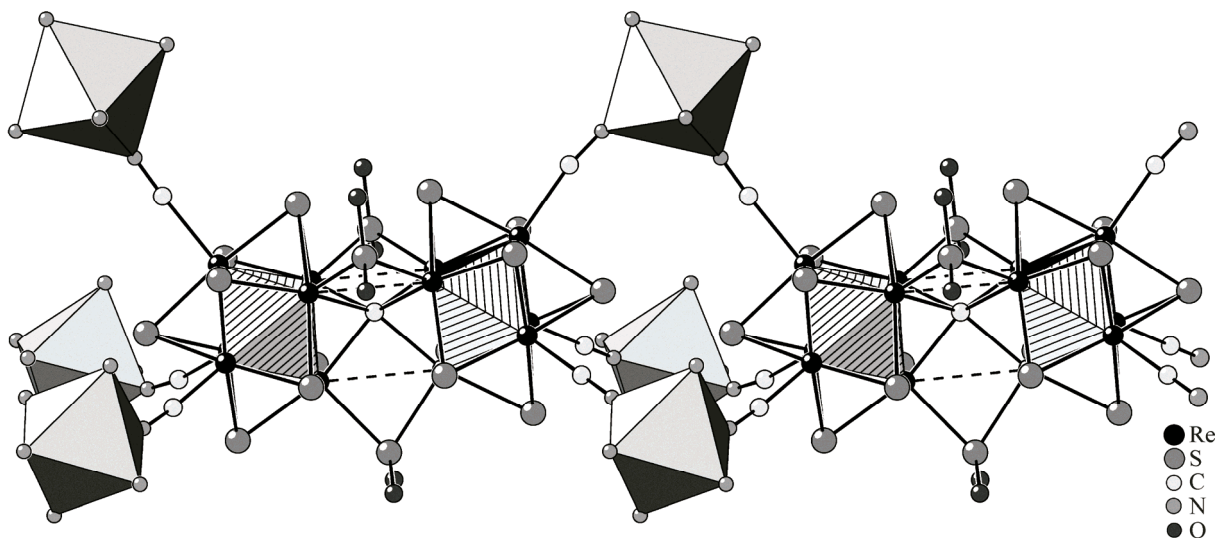
**Рентгеноструктурный анализ.** Строение соединения **1** установлено методом рентгеноструктурного анализа по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex (двухкоординатный CCD-детектор,  $T = 150(2)$  К,  $MoK_\alpha$ ,  $\lambda = 0,71073$  Å, графитовый монохроматор).

Кристаллографические данные: триклинная сингония, пр. гр.  $P-1$ ,  $a = 13,1633(4)$ ,  $b = 14,0464(4)$ ,  $c = 20,7198(7)$  Å,  $\alpha = 73,660(1)$ ,  $\beta = 83,101(1)$ ,  $\gamma = 65,102(1)^\circ$ ,  $V = 3334,6(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $d_{\text{выч}} = 3,661$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 23,096$  мм<sup>-1</sup>. Размеры кристалла: 0,38×0,10×0,05 мм. Всего измерено 35747 отражений в области съемки  $\theta$  от 2,28 до 27,54°, из которых 15226 независимых и 13525 наблюдаемых ( $I \geq 2\sigma(I)$ ). Окончательные значения  $R$ -факторов составили:  $R_1 = 0,0250$ ,  $wR_2 = 0,0597$  для 13525 наблюдаемых рефлексов и  $R_1 = 0,0304$ ,  $wR_2 = 0,0616$  для всех 15226 независимых рефлексов. Значение  $S$ -фактора по  $F^2$  составило 1,036.

Поглощение учтено эмпирически, исходя из интенсивностей эквивалентных рефлексов, с помощью программы SADABS [6]. Структура решена прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для всех неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [6]. Атомы водорода  $NH_3$ -групп локализованы геометрически и уточнены в изотропном приближении жесткого тела. Атомы водорода кристаллизационных молекул воды не локализованы. Кристаллографические данные депонированы в базе данных ICSD под номером 429965 и могут быть получены у авторов или по адресу: <https://www.fiz-karlsruhe.de/en/leistungen/kristallographie/kristallstrukturdepot/order-form-request-for-deposited-data.html>.

**Результаты и их обсуждение.** Независимая часть элементарной ячейки содержит один кластерный анион  $[Re_{12}CS_{14}(\mu-SO_2)_3(CN)_6]^{6-}$ , три катиона  $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$  и 14 кристаллизационных молекул  $H_2O$ . Геометрические характеристики аниона хорошо согласуются с ранее установленными для соли  $[Ni(NH_3)_6]_3[Re_{12}CS_{14}(SO_2)_3(CN)_6] \cdot 4H_2O$  [5]. Так, длины связей Re—Re в октаэдрических фрагментах лежат в интервале 2,5957(3)—2,6587(3) Å со средним значением 2,62(2) Å; расстояния Re—Re между октаэдрами равны 2,9692(3), 2,9794(3) и 2,9814(3) Å. Длины связей Re—( $\mu_3$ -S) и Re—( $\mu$ -S) находятся в диапазоне 2,388(1)—2,420(2) Å со средним значением 2,407(8) Å. Расстояния S—O в мостиковых группах  $SO_2$  составляют 1,478(5)—1,491(5) Å со средним значением 1,483(5) Å. Все CN-группы кластерного аниона связаны с катионами  $Ni^{2+}$  таким образом, что каждый катион  $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$  координирован атомами азота двух CN-групп в *cis*-положении (см. рисунок). Таким образом, формируется электронейтральная полимерная цепочка  $[\{\mu-Ni(NH_3)_4\}_3\{Re_{12}CS_{14}(\mu-SO_2)_3(CN)_6\}]$ . Длины связей Ni— $N_{NH_3}$  лежат в диапазоне 2,093(6)—2,108(6) Å со средним значением 2,100(7) Å; длины связей Ni— $N_{CN}$  несколько короче и равны 2,070(6)—2,099(5) Å со средним значением 2,08(1) Å. В структуре соединения **1** полимерные цепочки, окруженные сольватными молекулами  $H_2O$ , располагаются параллельно оси  $b$ . Благодаря наличию в составе цепочек объемных групп атомов  $\{Ni(NH_3)_4\}^{2+}$  и  $\{SO_2\}^{2-}$  в структуре практически отсутствуют каналы, характерные для упаковок цепочечных (1D) координационных полимеров. Сеть водородных связей включает следующие типы:  $N-H \cdots O_{H_2O}$ ,  $N-H \cdots O_{SO_2}$ ,  $O-H \cdots O_{SO_2}$  и  $O-H \cdots O_{H_2O}$ . Длины связей находятся в характерных диапазонах с нижней границей 2,70 Å для связей  $N-H \cdots O$  и 2,56 Å для связей  $O-H \cdots O$ .

Имеющиеся литературные данные показывают, что соединения на основе биоктаэдрических кластерных анионов и катионов  $Ni^{2+}$ , как правило, охотно кристаллизуются в водно-аммиачных



Фрагмент полимерной цепочки  $[\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\}_3\{\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{CN})_6\}]_3$  в структуре соединения **1**.  
Атомы Н аммино-лигандов не показаны

средах [2–4], что позволило достаточно подробно исследовать влияние реакционных условий на состав и строение продуктов этих реакций. Так, были получены ионные соединения  $[\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\}_3\{\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6\}]$  и  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_{2,5}\text{NH}_4[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6] \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$ , соединение с димерными фрагментами  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_3[\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\}_3\{\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6\}_2] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$  и два 1D полимерных соединения с различной геометрией цепочек —  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\}\{\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6\}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и  $[\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\}\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\}_2\{\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6\}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Было показано, что определяющими факторами, влияющими на строение продуктов, в этой реакции являются концентрация  $\text{NH}_3$  и суммарная концентрация  $\text{Ni}^{2+}$  и кластерного аниона. В общем случае образованию полимерных соединений способствуют низкие концентрации аммиака и остальных реагентов. Структура соединения **1** характеризуется максимальной степенью полимеризации кластерного аниона: все CN-группы кластерного аниона образуют связи с катионами  $\text{Ni}^{2+}$ , при этом внешнесферные катионы  $\text{Ni}^{2+}$  отсутствуют. Это соединение кристаллизуется при низкой концентрации аммиака в растворе, что полностью согласуется с приведенной выше закономерностью. Суммируя имеющиеся данные о структурах координационных полимеров на основе ядра  $\{\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}\}$ , можно сделать вывод о том, что вытянутая форма кластерных анионов способствует преимущественному образованию 1D полимеров с различной формой цепочек.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mironov Y.V., Naumov N.G., Kozlova S.G., Kim S.-J., Fedorov V.E. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. – **44**, N 42. – P. 6867 – 6871.
2. Миронов Ю.В., Наумов Н.Г., Ким С.-Дж., Федоров В.Е. // *Координац. химия.* – 2007. – **33**, № 4. – С. 289 – 295.
3. Gayfulin Y.M., Smolentsev A.I., Mironov Y.V. // *J. Coord. Chem.* – 2011. – **64**, N 21. – P. 3832 – 3840.
4. Гайфулин Я.М., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В. // *Журн. структур. химии.* – 2013. – **54**, № 2. – С. 396 – 398.
5. Mironov Y.V., Gayfulin Y.M., Kozlova S.G., Smolentsev A.I., Tarasenko M.S., Nizovtsev A.S., Fedorov V.E. // *Inorg. Chem.* – 2012. – **51**, N 7. – P. 4359 – 4367.
6. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11), SHELXTL (Version 6.12). Madison, Wisconsin, USA.