

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК: 546.719: 546.24: 546.662

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА Cs[Gd(H₂O)₄Re₆Te₈(CN)₆]·4H₂O© 2008 М.С. Тарасенко¹, Н.Г. Наумов^{1,2*}, А.В. Вировец¹, С.-Дж. Ким^{1*},
В.Е. Федоров¹¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Женский университет Ewha, Сеул, Республика Корея

Статья поступила 31 января 2008 г.

С доработки — 30 апреля 2008 г.

Методом РСА установлено строение соли Cs[Re₆Te₈(CN)₆Gd(H₂O)₄]·4H₂O (пространственная группа *P*-1, *a* = 9,436(5), *b* = 12,365(7), *c* = 15,187(8) Å, α = 89,104(10), β = 86,996(10), γ = 82,304(9)°). Структура соединения представляет собой слои, в которых катионы Gd³⁺ связаны с кластерными анионами [Re₆Te₈(CN)₆]⁴⁻ через цианогруппы. Между слоями расположены катионы цезия и молекулы кристаллизационной воды.

Ключевые слова: рений, октаэдрический кластер, цианидный комплекс, гадолиний, кристаллическая структура.

Химия октаэдрических кластерных цианидных комплексов типа [M₆Q₈(CN)₆]ⁿ⁻ Q = S, Se, Te) в последние годы интенсивно развивается [1–7]. Наличие терминальных амбидентатных цианидных лигандов, координированных к атомам М через атом углерода, позволяет использовать подобные комплексы как строительные блоки при конструировании новых соединений с заданной размерностью и строением. При взаимодействии солей кластерных цианидных анионов с солями переходных металлов образуются соединения с полимерной структурой, основанные на цианомостиковых связях М—С≡N—М'. К настоящему времени синтезировано большое количество координационных полимеров, содержащих катионы 3*d*-переходных металлов [8–12]. Количество полученных соединений с катионами РЗЭ ограничено [13–16]. В настоящей работе мы сообщаем о синтезе и исследовании кристаллической структуры нового соединения Cs[Gd(H₂O)₄Re₆Te₈(CN)₆]·4H₂O (**1**), обладающего слоистой структурой.

Синтез Cs[Gd(H₂O)₄Re₆Te₈(CN)₆]·4H₂O. 2,0 мл водного раствора, содержащего Cs₄Re₆Te₈(CN)₆·2H₂O [17] (57,0 мг, 0,02 ммоль) и соль GdCl₃·6H₂O (20,0 мг, 0,06 ммоль), помещали в ампулу, которую вакуумировали (с помощью масляного насоса) и запаивали. Ампулу выдерживали на водяной бане при *T* = 50 °С в течение 3 суток. Маточный раствор декантировали, вещество промывали два раза холодной водой и этанолом (по 5 мл), сушили на воздухе. Выход 41,5 мг (76 %). ИК (KBr), см⁻¹: ν_{OH} 3383, δ_{НОН} 1604, ν_{CN} 2101 (спектрометр Scimitar FTS 2000).

Рентгеноструктурный анализ. Кристаллоструктурные данные и детали эксперимента приведены в таблице. Значения интенсивности отражений измерены на автоматическом дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex с детектором 4К CCD при комнатной температуре с использованием излучения MoK_α (λ = 0,71073 Å), графитовый монохроматор [18]. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [19] (коэффициент абсорбции 30,522 мм⁻¹). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК по программе SHELXS-97/SHELXL-97 [20]. Атомы водорода локализовать не удалось. Полные структурные

* E-mail: naumov@che.nsk.su, sjkim@ewha.ac.kr

Кристаллоструктурные данные и детали PCA

Формула	$C_6H_{16}CsGdN_6O_8Re_6Te_8$
M	2728,41
Сингония	Триклинная
Пространственная группа	$P-1$
$a, b, c, \text{Å}$	9,436(5), 12,365(7), 15,187(8)
$\alpha, \beta, \gamma, \text{град.}$	89,104(10), 86,996(10), 82,304(9)
Объем, Å^3	1727,37(12)
Z	2
Плотность вычисленная, г/см^3	5,246
Размеры кристалла, мм	0,08 × 0,06 × 0,01
Число измер. / независ. отражений	22860 / 10669
R_{int}	0,0319
Число уточняемых параметров	331
R (все F_{hkl})	$R1 = 0,0796, wR2 = 0,1387$
R ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0,0498, wR2 = 0,1233$
GOOF (все F_{hkl})	1,014

данные депонированы в Inorganic Crystal Structures Database (CSD-419025), а также могут быть получены у авторов.

Кристаллическая структура **1** определена методом PCA. Соединение кристаллизуется в пространственной группе $P-1$ (триклинная сингония). Независимая часть содержит один кластерный анион (6 атомов Re и 8 атомов Te) (рис. 1), один атом Gd и две частично заполненные позиции, занятые атомами Cs. Cs1 находится в частной позиции $1e$ ($1/2 \ 1/2 \ 0$), остальные атомы находятся в общих позициях.

Координационное окружение гадолиния — сильно искаженная квадратная антипризма, образованная четырьмя атомами азота цианогрупп и четырьмя атомами кислорода молекул воды (рис. 2).

Структура соединения представляет собой сдвоенные слои, простирающиеся параллельно плоскости ab . Мотив слоя представлен на рис. 3. Каждый слой состоит из двух соединенных сеток. В пределах одной сетки три oc -цианогруппы кластерного аниона координируют три катиона Gd^{3+} . Атом азота четвертой цианогруппы, расположенной в экваториальной плоскости (N5), находится на расстоянии 4,428(13) Å от гадолиния и входит в ближайшее окружение Cs2 (Cs2—N5 3,892(13) Å). Одна из аксиальных цианогрупп образует связь с катионом гадолиния

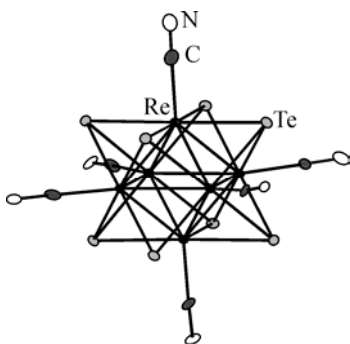


Рис. 1. Строение кластерного аниона $[Re_6Te_8(CN)_6]^{4-}$ (тепловые эллипсоиды 50%-й вероятности). Средние расстояния: Re—Re 2,682(6), Re—Te 2,695(8), Re—C 2,08(1), C—N 1,16(2) Å

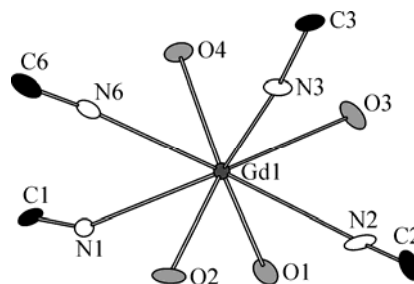
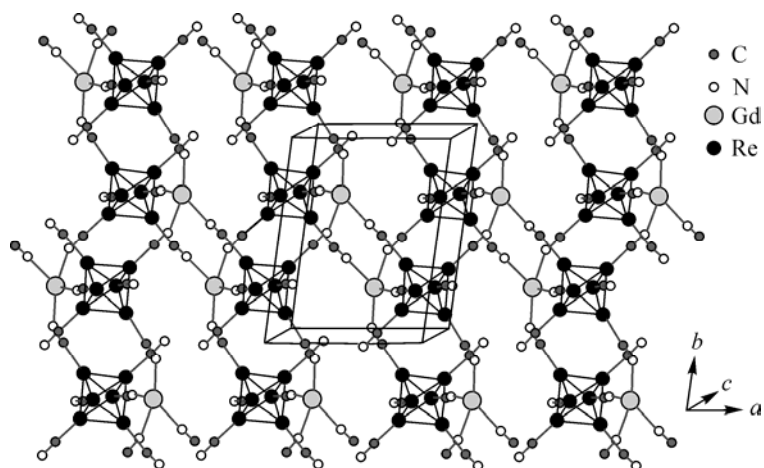


Рис. 2. Координационное окружение катиона Gd^{3+} (тепловые эллипсоиды 50%-й вероятности). Атомы водорода не показаны.

Расстояния: Gd(1)—N(1) 2,477(12), Gd(1)—N(2) 2,511(12), Gd(1)—N(3) 2,467(11), Gd(1)—N(6) 2,441(11), Gd(1)—O(1) 2,385(9), Gd(1)—O(2) 2,435(10), Gd(1)—O(3) 2,389(9), Gd(1)—O(4) 2,399(9) Å

Рис. 3. Строение слоя $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]_{2\infty}^-$. Атомы теллура, молекулы воды не показаны

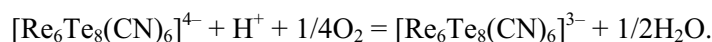


соседней сетки, другая направлена в пространство между удвоенными слоями и образует водородные связи с молекулой воды ($\text{N4}—\text{O1}$ 2,747(18) Å).

Катионы цезия, компенсирующие отрицательный заряд слоев $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]_{2\infty}^-$, расположены внутри удвоенного слоя (позиция Cs1) и между слоями (позиция Cs2). Молекулы кристаллизационной воды образуют систему водородных связей с молекулами координированной воды и атомами азота цианогрупп (расстояния $\text{O}—\text{O}$ 2,69—2,99 Å, $\text{O}—\text{N}$ 2,77—3,00 Å).

В соединении слои располагаются друг над другом (рис. 4, а). Слои связаны кулоновским взаимодействием через катионы цезия и системой водородных связей.

Известно, что комплекс $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ легко окисляется кислородом воздуха по реакции [13]



Поэтому реакции теллуроцианидного кластерного комплекса при обычных условиях, как правило, приводят к продуктам, содержащим окисленную форму аниона $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{3-}$. Так, ранее [13] нами были получены соединения $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot m\text{H}_2\text{O}$, в которых кластерный анион является трехвалентным. В частности, для $\text{Ln} = \text{Gd}$ при реакции на воздухе образуются темно-коричневые кристаллы соединения $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (2) [21]. Данное соединение представляет собой полимерный трехмерный каркас, где каждый атом гадолиния образует пять цианомостиков с соседними кластерными анионами.

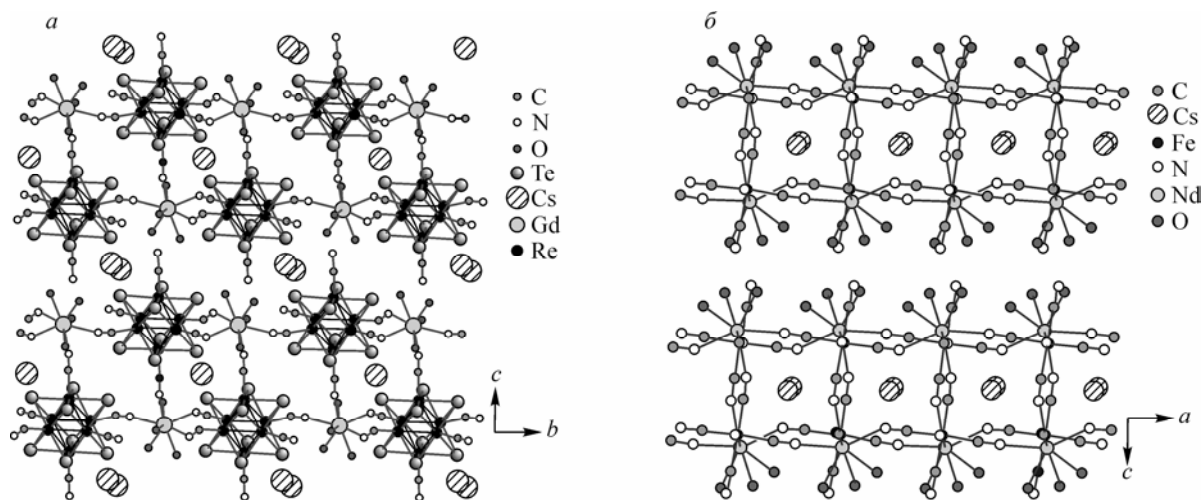


Рис. 4. Упаковка слоев в соединении $\text{Cs}[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — (а), $\text{Cs}[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [24] — (б). Молекулы кристаллизационной воды не показаны

В данной работе синтез **1** проводили в отсутствие кислорода воздуха с целью предотвращения окисления кластерного аниона. В результате удалось получить соединение, содержащее восстановленную форму кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{4-}$. Переход от соединения **2**, содержащего окисленный анион $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{3-}$, к соединению **1**, содержащему восстановленный анион $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, можно описать как внедрение в решетку крупных по размеру катионов цезия, необходимых для компенсации отрицательного заряда. Такое внедрение приводит к уменьшению числа мостиковых цианид-лигандов и образованию слоистой структуры.

Сравнивая реакции катионов лантанидов с моноядерными гексацианометаллатами и металлкластерными комплексами, можно отметить их общее свойство — способность к образованию полимерных цианомостиковых структур. Однако в случае моноядерных гексацианометаллатов как для анионов $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ [22], так и для анионов $[\text{M}(\text{CN})_6]^{4-}$ [23], как правило, образуются трехмерные каркасы. Образование двумерных структур отмечено только в одной работе из серии соединений $\text{Cs}[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Ln = Ce, Pr, Nd [24]. В строении данных соединений также выделены вдвоенные слои (см. рис. 4, б), образованные координацией анионов гексацианоферрата к катионам лантанидов, причем в координации участвуют пять из шести цианогрупп аниона. Шестая цианогруппа направлена в пространство между слоями и участвует в системе водородных связей. Катион цезия, компенсирующий отрицательный заряд, расположен внутри слоя, что делает слои электронейтральными.

Работа выполнена при финансовой поддержке Корейского научного фонда KOSEF (грант ABRLR14-2003-014-01001-0) и ГКН Тайваня и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 06-03-89503-ННС и 95WFD0300050 (Contract № RP06N02-2)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Наумов Н.Г., Вировец А.В., Подберезская Н.В., Федоров В.Е. // Журн. структур. химии. – 1997. – **38**, № 5. – P. 857 – 862.
2. Beauvais L.G., Shores M.P., Long J.R. // Chem. Mater. – 1998. – **10**, N 12. – P. 3783 – 3786.
3. Naumov N.G., Virovets A.V., Sokolov M.N. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. – 1998. – **37**, N 13/14. – P. 1943 – 1945.
4. Mironov Y.V., Virovets A.V., Artemkina S.B., Fedorov V.E. // Ibid. – N 18. – P. 2507 – 2509.
5. Park S.M., Kim Y., Kim S.J. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2003. – N 22. – P. 4117 – 4121.
6. Ларина Т.В., Икорский В.Н., Васенин Н.Т. и др. // Координац. химия. – 2002. – **28**, № 8. – P. 591 – 593.
7. Наумов Н.Г., Останина Е.В., Вировец А.В. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. – 2002. – **51**, № 5. – P. 866 – 871.
8. Artemkina S.B., Naumov N.G., Mironov Y.V. и др. // Координац. химия. – 2007. – **33**, № 12. – P. 883 – 891.
9. Kim Y., Park S.M., Kim S.J. // Inorg. Chem. Commun. – 2002. – **5**, N 8. – P. 592 – 595.
10. Kim Y., Park S.M., Nam W., Kim S.J. // Chem. Commun. – 2001. – N 16. – P. 1470 – 1471.
11. Bennett M.V., Shores M.P., Beauvais L.G., Long J.R. // J. Amer. Chem. Soc. – 2000. – **122**, N 28. – P. 6664 – 6668.
12. Beauvais L.G., Shores M.P., Long J.R. // Ibid. – N 12. – P. 2763 – 2772.
13. Artemkina S.B., Naumov N.G., Virovets A.V., Fedorov V.E. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – N 1. – P. 142 – 146.
14. Тарасенко М.С., Наумов Н.Г., Вировец А.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**. – P. S134 – S141.
15. Artemkina S.B., Naumov N.G., Virovets A.V. et al. // Inorg. Chem. Commun. – 2001. – **4**, N 8. – P. 423 – 426.
16. Тарасенко М.С., Наумов Н.Г., Наумов Д.Ю. и др. // Координац. химия. – 2006. – **32**, № 7. – P. 494 – 503.
17. Имото Х., Наумов Н.Г., Вировец А.В. и др. // Журн. структур. химии. – 1998. – **39**, № 5. – P. 885 – 893.
18. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03). Bruker Advanced X-ray Solutions. – Madison, Wisconsin, USA.
19. Bruker AXS Inc. (2004). SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions. – Madison, Wisconsin, USA.
20. Bruker AXS Inc. (2004). SHELXTL (Version 6.12). Bruker Advanced X-ray Solutions. – Madison, Wisconsin, USA.
21. Tarasenko M.S., Naumov N.G., Naumov D.Y. et al. // Polyhedron. – 2008. – **27**, N 11. – P. 2357 – 2364.
22. Wickleder M.S. // Chem. Rev. – 2002. – **102**, N 6. – P. 2011 – 2087.
23. Goubard F., Tabuteau A. // J. Solid State Chem. – 2002. – **167**. – P. 34 – 40.
24. Siegrist T., Besnard C., Svensson C. // Solid State Sci. – 2000. – **2**, N 6. – P. 607 – 614.