

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.94:546.221.1:546.23:546.05:548.736

СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА $\text{Os}_2\text{S}_2\text{Br}_4(4\text{-CNPy})_4$ С. А. Баранец¹, Ю. В. Миронов^{2,3}, А. И. Смоленцев^{2,3}, С. В. Волков¹,
Л. Б. Харьковская¹, О. Г. Янко¹¹Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: yuri@niic.nsc.ru

³Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 3 октября 2014 г.

Взаимодействие тетраэдрического тиоселенобромидного комплекса $\text{Os}_2\text{S}_7\text{Se}_5\text{Br}_8$, полученного реакцией OsO_4 с раствором S в Se_2Br_2 при 100 °С, с расплавом 4-CNPy при 165 °С приводит к образованию комплекса состава $\text{Os}_2\text{S}_2\text{Br}_4(4\text{-CNPy})_4$, для которого структура определена методом РСА.

DOI: 10.15372/JSC20150629

Ключевые слова: осмий, биядерный кластерный комплекс, кристаллическая структура.

Среди синтезированных нами новых халькогалогенидных соединений платиновых металлов имеются комплексы сложного, нестехиометрического состава, строение которых не установлено прямыми структурными методами из-за отсутствия монокристаллов. Для таких полиядерных соединений можно использовать широко известный прием их превращения в хорошо кристаллизующиеся комплексы, в которых сохраняется кластерный остов. Это так называемое "вырезание кластерных ядер", которое позволяет успешно извлекать кластерное ядро даже из прочных полимеров, например, из $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$, $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{X}_2$ [1, 2] или Mo_6Q_8 [3, 4] (где Q = S, Se; X = Cl, Br).

В работе [5] нами описано взаимодействие мелкокристаллического тиоселенохлорида осмия состава $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$ с расплавом 4-цианопиридина (4-CNPy) с целью установления строения этого халькогалогенида. В результате получено соединение $\text{Os}_2\text{S}_2\text{Cl}_4(4\text{-CNPy})_4$, по данным РСА представляющее собой димер, в котором атомы осмия имеют шестикоординационное окружение и соединены двумя мостиками $\mu\text{-S}^{2-}$. Длина связи $\text{Os}^{\text{IV}}\text{—Os}^{\text{IV}}$ составляет 2,76 Å. Два иона хлора находятся в экваториальной плоскости в *цис*-положении к каждому атому осмия. Две молекулы 4-CNPy координированы также к атому осмия через пиридиновый атом азота в *транс*-положении. По итогам "вырезания" сделано заключение, что в обоих соединениях присутствует кластерный биядерный остов $[\text{Cl}_2\text{OsS}_2\text{OsCl}_2]$. Позже, методом Ритвельда было установлено строение исходного тиоселенохлорида $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$ и подтверждено наличие в его структуре биядерного остова $[\text{Cl}_2\text{OsS}_2\text{OsCl}_2]$, целостность которого сохранилась при извлечении взаимодействием $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$ с 4-CNPy.

Аналогичную задачу — выяснение строения нового тиоселенобромидного осмия состава $\text{Os}_2\text{S}_7\text{Se}_5\text{Br}_8$ — мы попытались решить также путем его химического превращения с 4-CNPy. Исходный халькогалогенид осмия синтезировали взаимодействием OsO_4 с 15%-ым раствором серы в Se_2Br_2 при температуре 100 °С. Полученный черный мелкокристаллический, но одно-

фазный порошок, не дал возможности выполнить PCA и установить структуру тиоселенобромидного комплекса осмия. Взаимодействию его с 4-CNPy и установлению структуры продукта превращения посвящена эта работа.

Синтез $\text{Os}_2\text{S}_2\text{Br}_4(4\text{-CNPy})_4$. 0,02 г $\text{Os}_2\text{S}_7\text{Se}_5\text{Br}_8$ и 0,125 г 4-CNPy грели в запаянной ампуле при 165 °С в течение 48 ч, затем медленно охлаждали. Образовавшиеся на стенках ампулы пластинчатые кристаллы темно-зеленого цвета отделяли и далее использовали для PCA, в результате которого установлен состав образовавшегося соединения — $\text{Os}_2\text{S}_2\text{Br}_4(4\text{-CNPy})_4$.

Рентгеноструктурный анализ. Кристаллографические и рентгенодифракционные данные для определения кристаллической структуры $\text{Os}_2\text{S}_2\text{Br}_4(4\text{-CNPy})_4$ получены по стандартной методике при 296(2) К на монокристалльном автодифрактометре Bruker-Nonius X8 APEX CCD (MoK_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Поглощение учитывали полуэмпирически, опираясь на интенсивности эквивалентных рефлексов с помощью программы SADABS [6].

Структура решена прямым методом с последующим использованием разностных синтезов Фурье и уточнением позиционных и анизотропных тепловых параметров структурных моделей полноматричным МНК с помощью пакета программ SHELXL [7]. Положения атомов водорода в молекулах 4-CNPy вычислены геометрически. Некоторые характеристики эксперимента и расчетов приведены в табл. 1. Важнейшие межатомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 2. Дополнительная информация о параметрах эксперимента и уточнения структуры, координаты атомов и параметры тепловых атомных смещений депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 1025221; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Результаты и их обсуждение. Соединение $\text{Os}_2\text{S}_2\text{Br}_4(4\text{-CNPy})_4$ имеет биядерную структуру (см. рисунок), в которой два шестикоординированных атома осмия связаны двумя $\mu\text{-S}^{2-}$ мостиками, лежащими в экваториальной плоскости. Около каждого атома осмия имеются также

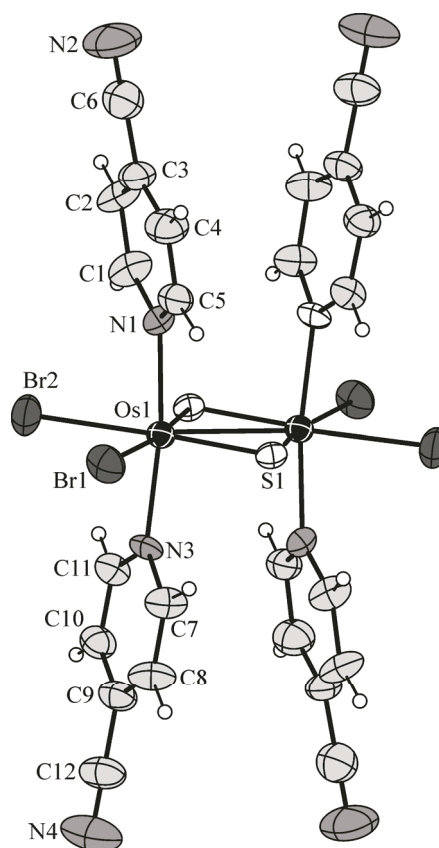
Т а б л и ц а 1

Кристаллографические характеристики и детали рентгеноструктурного эксперимента для $\text{Os}_2\text{S}_2\text{Br}_4(4\text{-CNPy})_4$

Параметр	Значение
M	1180,61
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	$C2/c$
$a, b, c, \text{ \AA}$	22,8665(10), 12,3757(5), 11,2531(6)
β , град.	107,379(2)
$V, \text{ \AA}^3; Z$	3039,1(2); 4
ρ (выч.), г/см ³	2,580
Размеры кристалла, мм	0,10×0,08×0,01
$\mu(\text{MoK}_\alpha)$, мм ⁻¹	13,781
$F(000)$	2160
Факторы пропускания	0,874; 0,339
$\theta_{\text{макс}}$, град.	27,52
Диапазоны h, k, l	$-29 \leq h \leq 21, -16 \leq k \leq 15, -8 \leq l \leq 14$
Число измер. / независ. отражений (R_{int})	7479 / 3479 (0,0323)
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	2604
Число уточняемых параметров	181
$R (I > 2\sigma(I))$	$R_1 = 0,0312, wR_2 = 0,0673$
R (все данные)	$R_1 = 0,0537, wR_2 = 0,0719$
GOOF	0,997
$\Delta\rho_{\text{макс}}; \Delta\rho_{\text{мин}}, e \text{ \AA}^{-3}$	1,347; -0,694

Т а б л и ц а 2
Межатомные расстояния (d , Å) и валентные углы (ω , град.) в структуре $\text{Os}_2\text{S}_2\text{Br}_4(4\text{-CNPy})_4$

Связь	d
Os—Os	2,7580(4)
Os—S	2,2597(14)—2,2661(13)
N—C	1,119(8)—1,364(7)
Os—Br	2,5396(7)—2,5609(7)
Os—N	2,116(4)—2,130(5)
C—C	1,359(8)—1,442(9)
Угол	ω
S—Os—S	104,91(4)
S—Os—Os	52,35(3)—52,56(3)
Os—S—Os	75,09(4)
N—Os—N	171,35(17)
Br—Os—Br	84,71(2)
N—Os—S	91,37(12)—93,40(12)
N—Os—Br	85,60(12)—87,07(12)
S—Os—Br	84,90(4)—87,60(13)
S—Os—Br	169,59(4)—170,15(4)
N—Os—Os	93,57(12)—94,94(12)
Br—Os—Os	137,45(2)—137,84(2)
C—N—Os	121,2(4)—122,0(4)
C—N—C	116,3(5)—116,8(5)
N—C—C	122,6(6)—124,2(6)
N—C—C	179,4(9)—179,5(9)
C—C—C	117,8(7)—121,5(6)



Строение биядерного кластерного молекулярного комплекса $\text{Os}_2\text{S}_2\text{Br}_4(4\text{-CNPy})_4$. Приведены тепловые эллипсоиды 50%-й вероятности

в *цис*-положении два иона брома и в *транс*-положении две молекулы 4-CNPy, которые координируются к атому осмия через атомы азота пиридинового кольца. Расстояние между атомами осмия равно 2,7580(3) Å, что допускает наличие одинарной связи $\text{Os}^{\text{IV}}\text{—Os}^{\text{IV}}$.

Таким образом, при взаимодействии тиоселенобромида осмия $\text{Os}_2\text{S}_7\text{Se}_5\text{Br}_8$ с 4-CNPy получен молекулярный биядерный комплекс $\text{Os}_2\text{S}_2\text{Br}_4(4\text{-CNPy})_4$ — изоструктурный бромидный аналог комплекса $\text{Os}_2\text{S}_2\text{Cl}_4(4\text{-CNPy})_4$ [5]. В структуре обоих соединений имеется кластерный биядерный остов $[\text{Hal}_2\text{Os}_2\text{S}_2\text{OsHal}_2]$, где Hal — Cl, Br. Можно предположить, что этот остов присутствует и в структуре исходного тиоселенобромида осмия $\text{Os}_2\text{S}_7\text{Se}_5\text{Br}_8$. Он формируется при взаимодействии оксида осмия(VIII) с раствором серы в монобромиде селена при 100 °C аналогично тому, как это происходит при взаимодействии оксида осмия(VIII) с раствором селена в монохлориде серы [5]. Определение местонахождения еще пяти атомов серы, пяти атомов селена и четырех атомов брома в структуре $\text{Os}_2\text{S}_7\text{Se}_5\text{Br}_8$ требует дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mironov Y.V., Cody J.A., Albrecht-Schmitt T.A., Ibers J.A. // J. Am. Chem. Soc. — 1997. — **119**. — P. 493.
2. Наумов Н.Г., Вировец А.В., Подберезская Н.В., Федоров В.Е. // Журн. структур. химии. — 1997. — **38**, № 5. — С. 1018.
3. Mironov Y.V., Virovets A.V., Naumov N.G., Ikorskii V.N., Fedorov V.E. // Chem. Eur. J. — 2000. — **6**, N 8. — P. 1361.
4. Брылев К.А., Вировец А.В., Наумов Н.Г., Миронов Ю.В., Фенске Д., Федоров В.Е. // Изв. АН. Сер. хим. — 2001. — № 7. — С. 1088.
5. Волков С.В., Гладышевский Р.Е., Миронов Ю.В. и др. // Координац. химия. — 2012. — **38**, № 3. — С. 179 — 184.
6. APEX2 (version 1.08), SAINT (version 7.03), SADABS (version 2.11). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
7. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. — 2008. — **64**. — P. 112.