

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.06:546.24:546.266:546.719:547.304.2

СТРОЕНИЕ ИОННОГО КЛАСТЕРНОГО КОМПЛЕКСА $(\text{PhenH})_4[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Ю.М. Литвинова¹, Н.В. Куратьева^{1,2}, Я.М. Гайфулин¹,
Ю.В. Миронов^{1,2}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: litvjm@gmail.com

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 1 октября 2014 г.

Получен и структурно охарактеризован тетраэдрический кластерный комплекс рения состава $(\text{PhenH})_4[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**). Строение соли установлено методом РСА. Соединение кристаллизуется в ромбической пространственной группе $Fdd2$, $a = 23,1780(7)$, $b = 50,009(2)$, $c = 11,4274(3)$ Å, $V = 13245,6(7)$ Å³.

DOI: 10.15372/JSC20150635

Ключевые слова: рений, кубановый кластерный комплекс, кристаллическая структура.

Соединения на основе четырехъядерных халькоцианидных кластерных анионов рения $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) интенсивно изучаются последние два десятилетия [1, 2]. Интерес к этим соединениям, в частности, вызван тем, что такие анионы могут выступать в качестве строительных блоков для синтеза координационных полимеров [3–5]. Структура кластерного аниона представляет собой тетраэдр из атомов рения, к граням которого координированы μ_3 -мостиковые атомы Q, в результате чего образуется псевдокубическое ядро $\{\text{Re}_4\text{Q}_4\}$. Каждый атом Re также дополнительно связан с тремя CN-лигандами. Ранее были разработаны эффективные методы синтеза четырехъядерных кубановых кластеров, с помощью которых был получен ряд ионных солей с органическими и неорганическими катионами [5–8]. В данной работе описан синтез и строение новой соли кластерного аниона $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ с катионами 1,10-фенантролина — $(\text{PhenH})_4[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Экспериментальная часть. Соль $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ была получена по известной методике [7] взаимодействием $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{TeBr}_2)_4\text{Br}_8]$ с водным раствором KCN.

Соотношение тяжелых элементов в полученных кристаллах определяли методом энергодисперсионного рентгеновского анализа на электронном микроскопе Hitachi TM-3000 с ЭДС анализатором Bruker Nano. Элементный анализ на содержание C, H, N выполнен на CHN-анализаторе Euro EA 3000 по стандартной методике. ИК спектры поглощения регистрировали на спектрометре Scimitar FTS2000.

Синтез $(\text{PhenH})_4[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1**).** Соль **1** была получена методом гидротермального синтеза. В стеклянную ампулу загрузили $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (10 мг, 0,005 ммоль), 1,10-фенантролин (15 мг, 0,083 ммоль) и $\text{GdCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (25 мг, 0,071 ммоль), добавили 1 мл водного раствора HCl (pH ~ 2) и запаяли. Ампулу выдерживали 96 ч при 100 °С, затем медленно охладили, при этом выпали игольчатые черные кристаллы. Кристаллы отфильтровали и промыли водой. Выход: 5 мг (42 %). Соотношение тяжелых элементов, полученное методом энергодисперсионного анализа, Re:Te = 4:3,9. По данным элементного анализа найдено, %: C 32,2,

H 1,7, N 11,3. Вычислено, %: C 31,3, H 1,8, N 11,8. ИК (KBr, cm^{-1}): 2137,2 (ν_{CN}), в спектре присутствуют все полосы поглощения, характерные для фенантролина.

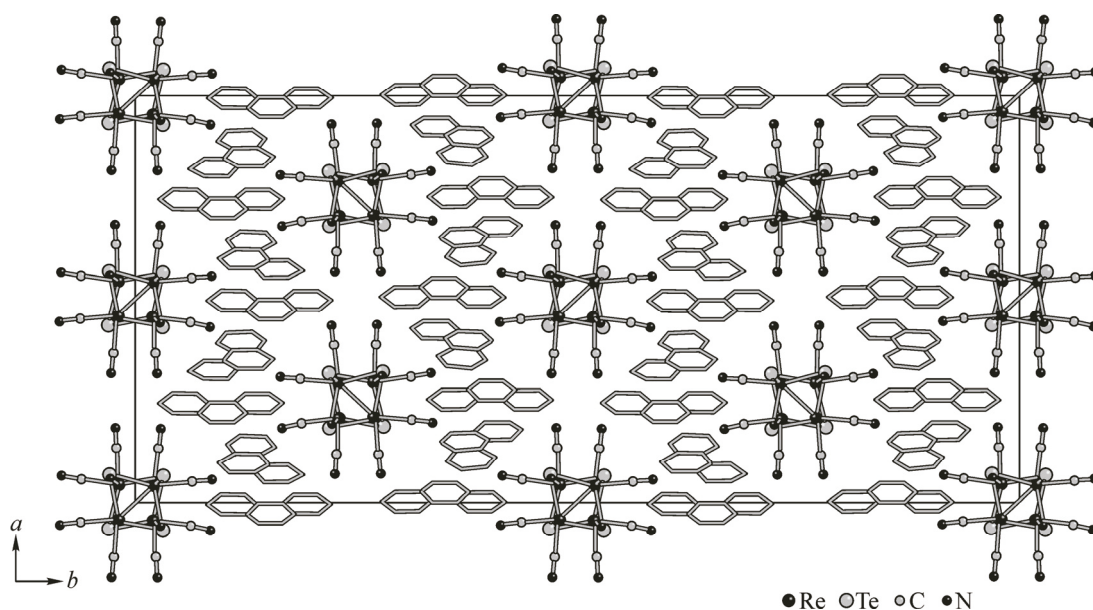
Рентгеноструктурный анализ. Строение соединения **1** было установлено методом рентгеноструктурного анализа. Рентгенодифракционные данные для определения кристаллической структуры получены на автоматическом монокристалльном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex с двухкоординатным CCD-детектором ($T = 150 \text{ K}$, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, с графитовым монокроматором) по стандартной методике.

Кристаллографические данные: пр. гр. $Fdd2$, $a = 23,1780(7)$, $b = 50,009(2)$, $c = 11,4274(3) \text{ \AA}$, $V = 13245,6(7) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{выч}} = 2,439 \text{ г/см}^3$, $\mu = 9,084 \text{ мм}^{-1}$. Размеры кристалла: $0,34 \times 0,11 \times 0,08 \text{ мм}$. Всего измерено 22859 отражений в области съемки θ от $1,63$ до $28,28^\circ$, из которых 6280 независимых и 5866 наблюдаемых ($I \geq 2\sigma(I)$). Окончательные значения R -факторов составили: $R_1 = 0,0216$, $wR_2 = 0,0456$ для 5866 наблюдаемых рефлексов и $R_1 = 0,0247$, $wR_2 = 0,0467$ для всех 6280 независимых рефлексов. Значение S -фактора по F^2 составило 1,034.

Поглощение учтено эмпирически, исходя из интенсивностей эквивалентных рефлексов, с помощью программы SADABS [9]. Структура решена прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для всех неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [9]. Атомы водорода кристаллизационных молекул воды не локализованы. Атомы водорода в катионе фенантролина локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела.

Результаты и их обсуждение. Независимая часть элементарной ячейки включает в себя половину кластерного аниона $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (два атома Re, два атома Te и шесть CN-групп), две молекулы фенантролина и две молекулы воды. Пространственное строение кластерного аниона в соединении **1** аналогично строению аниона в исходной соли. Длины связей Re—Re находятся в диапазоне $2,8709(2)–2,8874(2) \text{ \AA}$, длины связей Re—Te: $2,6276(6)–2,6381(9) \text{ \AA}$, связи Re—C находятся в пределах $2,098(8)–2,129(8) \text{ \AA}$.

Катионная часть соединения представлена катионами фенантролина. В литературе описаны примеры протонирования фенантролина как по одному [10, 11], так и по двум атомам азота [12, 13]. Анализ водородных связей в кристаллической структуре показал наличие короткой водородной связи $\text{N}–\text{H}\cdots\text{O}$ с молекулой воды для каждой из двух независимых молекул фенантролина. Исходя из этого мы предположили, что каждая молекула фенантролина протони-



Упаковка катионов и анионов в соединении $(\text{PhenH})_4[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Молекулы кристаллизационной воды не показаны

рована по одному атому азота. Это предположение также соотносится с балансом зарядов катионов и анионов в соединении.

Кристаллическая структура также включает в себя связи $O-H \cdots N_{CN}$ между молекулами H_2O и CN -группами кластерного аниона, длины которых лежат в интервале 2,82(1)—3,25(1) Å. Упаковка катионов и анионов в соединении **1** показана на рисунке. Катионы фенантролина упакованы в бесконечные стопки, как показано на рисунке. Расстояние между плоскостями молекул фенантролина составляет 3,5 Å, при этом молекулы практически параллельны. Таким образом, в кристаллической структуре образуется система межмолекулярных $\pi-\pi$ -взаимодействий, характерная для ароматических молекул.

Кристаллизация соли **1** осуществляется в присутствии $GdCl_3 \cdot 5H_2O$. Роль последнего, предположительно, заключается в образовании катионных комплексов с фенантролином, вследствие чего кристаллизация соли **1** замедляется, что приводит к получению хорошо окристаллизованного продукта. В отсутствие $GdCl_3$ в результате реакции был получен рентгеноаморфный продукт.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-23-00013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Efremova O.A., Mironov Y.V., Fedorov V.E. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2006. – P. 2533.
2. Efremova O.A., Gaifulin Y.M., Mironov Y.V., Kuratieva N.V., Smolentsev A.I., Fedorov V.E. // Polyhedron. – 2012. – **31**, N 1. – P. 515.
3. Mironov Y.V., Virovets A.V., Artemkina S.B., Fedorov V.E. // Angew. Chem. Int. Ed. – 1998. – **37**, N 18. – P. 2507.
4. Efremova O.A., Mironov Y.V., Kuratieva N.V., Fedorov V.E. // Polyhedron. – 2011. – **30**, N 8. – P. 1404.
5. Mironov Y.V., Virovets A.V., Sheldrick W.S., Fedorov V.E. // Polyhedron. – 2001. – **20**, N 9-10. – P. 969.
6. Fedin V.P., Elsegood M.R.J., Clegg W., Sykes A.G. // Polyhedron. – 1996. – **15**, N 3. – P. 485.
7. Миронов Ю.В., Вировец А.В., Артемкина С.Б., Федоров В.Е. // Журн. структур. химии. – 1999. – **40**, № 2. – С. 374.
8. Efremova O.A., Mironov Y.V., Kuratieva N.V., Fedorov V.E. // Acta Cryst. – 2004. – **E60**, N 12. – P. m1817.
9. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11), SHELXTL (Version 6.12). Madison, Wisconsin, USA.
10. Hensen K.K., Spangenberg B., Bolte M. // Acta Cryst. – 2000. – **C56**, N 2. – P. 208.
11. Shang R.-L., Dub L., Suna B.-W. // Acta Cryst. – 2006. – **E62**, N 7. – P. o2920.
12. Thevenet G., Rodier N., Khodadad P. // Acta Cryst. – 1978. – **B34**, N 8. – P. 2594.
13. Wang Z.M., Wang Y.Q., Liao C.S., Yan C.H. // Acta Cryst. – 1999. – **C55**, N 9. – P. 1506.