

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.73

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{ReO}_4)_2$ © 2011 Е. А. Шушарина^{1*}, С. П. Храненко¹, С. А. Громилов^{1,2}¹Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 24 июня 2010 г.

При $T = 150$ К изучена кристаллическая структура $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{ReO}_4)_2$ (en — этилендиамин): $a = 6,6229(1)$, $b = 14,2968(3)$, $c = 7,4859(2)$ Å, $\beta = 102,415(1)^\circ$, $V = 692,24(3)$ Å³, пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 2$, $d_x = 3,282$ г/см³. Показано, что упаковка комплексных катионов однослойная псевдогексагональная. Перренат-анионы располагаются между указанными слоями и дополнительно координируют атомы меди, расстояния Cu...O 2,504(3) Å.

Ключевые слова: медь, рений, этилендиамин, термолиз, кристаллохимия, рентгеноструктурный анализ.

В литературе известно большое количество структур с катионом $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ (en — этилендиамин). В качестве противоионов могут выступать ClO_4^- [1], $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ [2], $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [3] и др. В настоящей работе изучена кристаллическая структура $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{ReO}_4)_2$. Такая биметаллическая комплексная соль может быть использована в качестве предшественника при получении металлических фаз в нанокристаллическом состоянии.

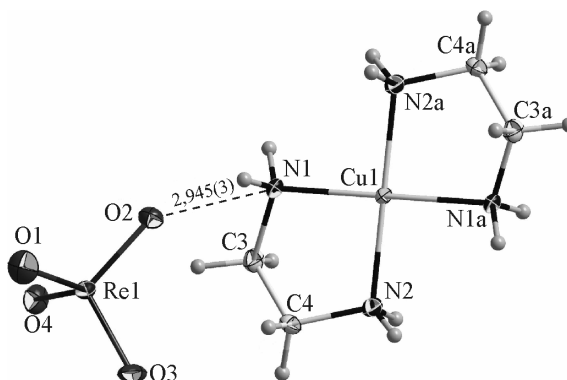
$[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{ReO}_4)_2$ синтезировали следующим образом. 1 ммоль $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (чда) растворяли в 4 мл воды и при перемешивании добавляли раствор 2,2 ммоль этилендиамина в 3 мл воды. Реакционную смесь выдерживали в течение 15—20 мин при комнатной температуре, после чего при перемешивании добавляли 2 ммоль NaReO_4 , растворенного в 4—5 мл воды. Мгновенно выпадал темно-фиолетовый мелкокристаллический осадок. Осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали небольшим количеством ледяной воды, ацетоном и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход продукта ~90—95 %. Полученный продукт растворяется в воде и не растворяется в бензоле, хлороформе, этиловом спирте, ацетоне, хлористом метиле. Анализ на содержание С, Н, N выполнен на СНN-анализаторе Euro EA 3000. Найдено (%): С 7,2, Н 2,5, N 8,2. Для $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_8\text{CuRe}_2$ вычислено (%): С 7,02, Н 2,36, N 8,19.

Инфракрасные спектры снимали на приборе Scimitar FTS 2000 фирмы "Bruker" в области волновых чисел 400—4000 см⁻¹ в таблетках KBr. Отнесение полос проводили согласно литературным данным [4, 5]. В ИК спектре в области валентных колебаний связи N—H наблюдаются две интенсивные полосы поглощения с максимумами при 3314 и 3265 см⁻¹, характерные для антисимметричных и симметричных валентных колебаний NH_2 -группы координированного этилендиамина. Согласно [4], полосы колебаний NH_2 -групп в свободной молекуле этилендиамина проявляются при 3400 и 3325 см⁻¹ соответственно.

Для получения монокристаллов $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{ReO}_4)_2$, пригодных для рентгеноструктурного анализа, проводили перекристаллизацию синтезированного продукта из водного раствора. Полученные монокристаллы представляли собой темно-фиолетовые вытянутые призмы. Исследование монокристалла с размерами 0,10×0,07×0,06 мм проведено на автоматическом дифракто-

* E-mail: knilav@ngs.ru

Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{ReO}_4)_2$ с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний. Показана кратчайшая водородная связь $\text{N}—\text{H}\dots\text{O}$



метре X8 APEX фирмы "Bruker" (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, область углов θ от $2,85$ до $33,19^\circ$, 9004 экспериментальных и 2644 независимых отражений). Структура решена прямым методом и уточнена в анизотропном (изотропном — для атомов водорода) приближении. Атомы водорода локализованы геометрически. При окончательном полноматричном уточнении 88 структурных параметров значения факторов расходимости составили: $R_1 = 0,0259$, $wR_2 = 0,0410$, для отражений с $I \geq 2\sigma(I)$ $R_1 = 0,0209$, $wR_2 = 0,0399$, S -фактор по F^2 — $1,033$. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [6]. Координаты и тепловые параметры атомов депонированы в Кембриджский банк структурных данных CCDC [7] под номером 781079 и могут быть получены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Рентгенодифрактометрическое исследование синтезированного продукта проведено на ДРОН-УМ1 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр). Полученная дифрактограмма полностью проиндексирована по данным исследования отобранного из общей массы монокристалла, что свидетельствует об однофазности продукта.

Кристаллическая структура $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{ReO}_4)_2$ построена из изолированных комплексных катионов $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ и перренат-анионов. Строение структурных единиц с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний показано на рис. 1. Атом Cu находится в центре симметрии, среднее значение расстояний $\text{Cu}—\text{N}$ $2,013(3)$ Å, валентный угол $\text{N}(1)—\text{Cu}—\text{N}(2)$ равен $94,93(10)^\circ$. Квадратная координация атома меди дополнена до искаженной октаэдрической двумя атомами кислорода, принадлежащими перренат-анионам, расстояния $\text{Cu}\dots\text{O}$ $2,504(3)$ Å, что заметно короче, чем в структуре $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_2$ ($2,579(4)$ Å) [1]. Средние значения межатомных расстояний $\text{N}—\text{C}$ и $\text{C}—\text{C}$ равны $1,482(5)$ и $1,514(6)$ Å соответственно. В анионах расстояния $\text{Re}—\text{O}$ лежат в интервале $1,720(2)—1,728(2)$ Å, а валентные углы $\text{O}—\text{Re}—\text{O}$ отклоняются от тетраэдрических ($109,5^\circ$) не более чем на $1,3(2)^\circ$. В структуре ионы связаны между собой водородными связями $\text{N}—\text{H}\dots\text{O}$, кратчайшие из них $2,945(3)—3,073(3)$ Å (см. рис. 1).

Мотив построения кристаллической структуры был определен по методике выделения трансляционных подрешеток [8], согласно которой детерминант матрицы, составленной из индексов наиболее интенсивных отражений, должен быть равным числу тяжелых фрагментов ($N_{\text{ТФ}}$) в ячейке. Исходя из того, что перренат-анионы гораздо меньше по размерам комплексных катионов, при расчете трансляционной подрешетки мы ориентировались на поиск взаимного

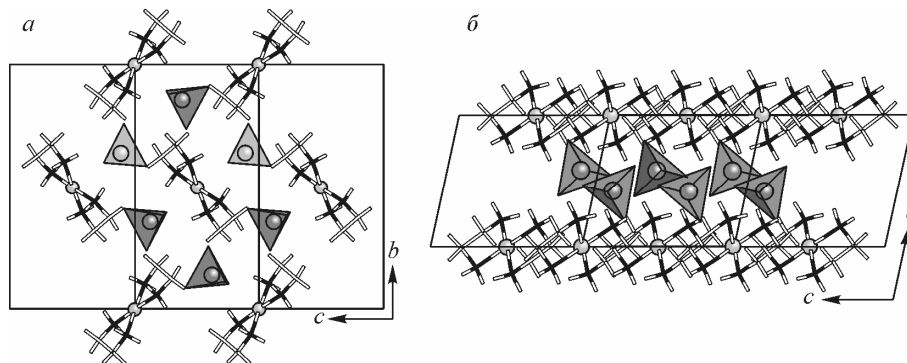


Рис. 2. Однослойная псевдогексагональная упаковка комплексных катионов вдоль оси a (а). Перренат-анионы располагаются между указанными слоями и дополнительно координируют атомы меди (б)

расположения только катионов, т.е. $N_{\text{ТФ}} = 2$. Анализ теоретической дифрактограммы, вычисленной только по атомам меди, показал, что наиболее симметричная подрешетка может быть выделена при использовании тройки отражений от кристаллографических плоскостей (0 1 1), (0 -1 1) и (1 0 0). Векторы трансляционной подрешетки: $\mathbf{a}_T = \mathbf{b}/2 + \mathbf{c}/2$, $\mathbf{b}_T = -\mathbf{b}/2 + \mathbf{c}/2$, $\mathbf{c}_T = \mathbf{a}$. Значения параметров подъячейки: $a_T = b_T = 8,07$, $c_T = 6,62 \text{ \AA}$, $\alpha_T = \beta_T = 95,7$, $\gamma_T = 124,7^\circ$ показывают, что ее условно можно считать псевдогексагональной ($a_T = b_T$, $\alpha_T \approx \beta_T \approx 90^\circ$, $\gamma_T \approx 120^\circ$). Псевдоось 6-го порядка должна совпадать с направлением оси \mathbf{a} . Действительно, если обратиться к структуре, то в указанном направлении можно выделить однослойную псевдогексагональную упаковку комплексных катионов (рис. 2, а). Перренат-анионы располагаются между указанными слоями и дополнительно координируют атомы меди. Окружение каждого аниона представляет собой тригональную призму из катионов $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ (см. рис. 2, б). Расстояния Re...Re в слоях 4,4480(2) и 4,8734(2) \AA .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований 08-03-00603, Междисциплинарного проекта Президиума СО РАН № 112 и Государственного контракта № П960 Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009—2013 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maxcy K.R., Turnbull M.M. // Acta Crystallogr. – 1999. – **C55**, N12. – P. 1986 – 1988.
2. Подберезская Н.В., Борисов С.В., Бакакин В.В. // Журн. структур. химии. – 1971. – **12**, № 5. – С. 840 – 844.
3. Jameson G.B., Seferiadis N., Oswald H.R. // Acta Crystallogr. – 1986. – **C42**, N 8. – P. 984 – 987.
4. Архипенко Н.В., Куйко С.М. // Журн. физ. химии. – 2005. – **79**, № 2. – С. 374 – 376.
5. Bennet A.M.A., Foulds G.A., Thornton D.A. et al. // Spectrochim. Acta. – 1990. – **46A**, N 1. – P. 13 – 22.
6. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.
7. Allen F.H. // Acta Crystallogr. – 2002. – **B58**, N 3-1. – P. 380 – 388.
8. Борисов С.В. // Журн. структур. химии. – 1986. – **27**, № 3. – С. 164 – 167.