

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.719:548.3:547.86

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ОКТАЭДРИЧЕСКОГО КЛАСТЕРНОГО КОМПЛЕКСА  
*транс*- $\{Re_6S_8\}(pyz)_4I_2\} \cdot 2pyz$ 

М.А. Шестопапов, А.А. Иванов, А.И. Смоленцев, Ю.В. Миронов

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: shtopy@niic.nsc.ru

Статья поступила 14 декабря 2012 г.

Кластерный комплекс состава *транс*- $\{Re_6S_8\}(pyz)_4I_2\} \cdot 2pyz$  (*pyz* — пиразин) получен при взаимодействии  $Cs_4[Re_6S_8I_6]$  с расплавом пиразина. Соединение кристаллизуется в триклинной пространственной группе  $P\bar{1}$  с параметрами элементарной ячейки:  $a = 9,0562(7)$ ,  $b = 10,2502(7)$ ,  $c = 12,6783(9)$  Å,  $\alpha = 98,537(3)$ ,  $\beta = 107,573(2)$ ,  $\gamma = 106,943(3)^\circ$ ,  $V = 1036,6(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $d_{выч} = 3,377$  г/см<sup>3</sup>. Кристаллическая структура построена из кластерных комплексов *транс*- $\{Re_6S_8\}(pyz)_4I_2\}$  и некоординированных молекул пиразина.

**Ключевые слова:** рений, октаэдрические халькогенидные кластеры, пиразин, кристаллическая структура.

Октаэдрические кластерные комплексы рения с общей формулой  $[Re_6Q_8L_6]$  ( $Q = S, Se$ ;  $L$  — неорганические или органические лиганды) являются объектами интенсивных исследований. Интерес к соединениям подобного рода обуславливается их молекулярной структурой, окислительно-восстановительными, магнитными и люминесцентными свойствами. Наибольший интерес к себе привлекают комплексы с различными органическими лигандами. Широкое разнообразие органических нуклеофилов приводит к большим возможностям варьирования свойств получаемых кластерных комплексов [1–3].

**Синтез *транс*- $\{Re_6S_8\}(pyz)_4I_2\} \cdot 2pyz$ .** 50 мг (0,02 ммоль)  $Cs_4[Re_6S_8I_6]$  и 50 мг (0,62 ммоль) пиразина нагревали до температуры 150 °С в стеклянной запаянной ампуле и выдерживали при заданной температуре 48 ч. После реакции ампулу остужали до комнатной температуры со скоростью 15 град./ч. Полученный продукт отмывали горячей водой от избытка органического лиганда, образовавшегося в результате реакции  $CsI$  и не вступившего в реакцию кластерного комплекса. Выход: 37 мг (94 %). Найдено, %: С, 13,28, Н, 1,09, N, 7,82, S, 12,3. Вычислено, %: С, 13,67, Н, 1,15, N, 7,97, S, 12,17. По данным EDS соотношение элементов в образце составляет  $Re:S:I = 6:8,2:2,1$ . Монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, отбирали из плава.

**Рентгеноструктурный анализ.** Строение соединения *транс*- $\{Re_6S_8\}(pyz)_4I_2\} \cdot 2pyz$  установлено методом рентгеноструктурного анализа по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 APEX, оснащенный двухкоординатным CCD детектором при температуре 298 К с использованием излучения  $MoK_\alpha$  ( $\lambda = 0,71073$  Å) и графитового монохроматора.

Кристаллографические данные для  $C_{24}H_{24}I_2N_{12}Re_6S_8$ :  $M_r = 2108,03$ , триклинная сингония, пространственная группа  $P\bar{1}$ ,  $Z = 1$ ,  $a = 9,0562(7)$ ,  $b = 10,2502(7)$ ,  $c = 12,6783(9)$  Å,  $\alpha = 98,537(3)$ ,  $\beta = 107,573(2)$ ,  $\gamma = 106,943(3)^\circ$ ,  $V = 1036,6(1)$  Å<sup>3</sup>,  $d_{выч} = 3,377$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 19,375$  мм<sup>-1</sup>. Размеры кристалла: 0,20 × 0,15 × 0,04 мм. Цвет кристалла: оранжевый. Всего измерено 10825 отражений

Структура кластерного комплекса  
*транс*-[ $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{pyz})_4\text{I}_2$ ] (тепловые эллипсоиды даны с 50%-ой вероятностью)

в области съемки  $\theta$  от 2,15 до 30,05° ( $-12 \leq h \leq 11$ ,  $-12 \leq k \leq 14$ ,  $-12 \leq l \leq 17$ ), из которых 6053 независимых и 4691 наблюдаемый ( $I \geq 2\sigma(I)$ ),  $R(\text{int}) = 0,0357$ . Число уточняемых параметров — 235. Окончательные значения  $R$ -факторов составили:  $R_1 = 0,0333$ ,  $wR_2 = 0,0703$  для 4691 наблюдаемого рефлекса и  $R_1 = 0,0516$ ,  $wR_2 = 0,0754$  для всех 6053 независимых рефлексов. Значение  $S$ -фактора по  $F^2$  составило 0,963;  $\Delta\rho_{\text{max}} = 2,173$ ,  $\Delta\rho_{\text{min}} = -2,366 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .

Поглощение учтено эмпирически исходя из интенсивностей эквивалентных рефлексов с помощью программы SADABS [4]. Структура решена прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для всех неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [4]. Атомы водорода молекул пиразина локализованы геометрически и уточнены в изотропном приближении жесткого тела.

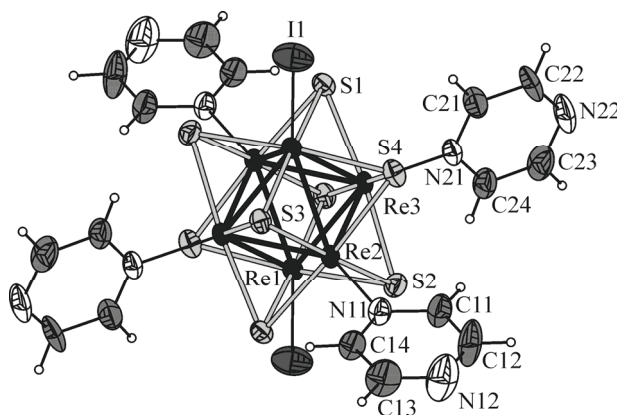
Кристаллографические данные для *транс*-[ $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{pyz})_4\text{I}_2$ ]·2pyz депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 914759) и могут быть получены по адресу: <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, а также у авторов.

**Обсуждение результатов.** Кластерный комплекс состава *транс*-[ $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{pyz})_4\text{I}_2$ ]·2pyz получен при взаимодействии  $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_8\text{I}_6$  с расплавом пиразина при температуре 150 °С в стеклянной запаянной ампуле в течение двух суток. Полученный таким образом новый кластерный комплекс не растворим в воде и различных органических растворителях. Строение полученного в настоящей работе комплекса было установлено методом РСА. Монокристалл, пригодный для РСА, был отобран непосредственно из застывшего расплава.

Согласно данным РСА, в результате реакции произошло замещение четырех терминальных атомов I на молекулы пиразина с образованием *транс*-изомера нейтрального кластерного комплекса *транс*-[ $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{pyz})_4\text{I}_2$ ] (см. рисунок). Структура соединения образована центросимметричными кластерными комплексами (находящимися в частных позициях  $(1/2, 1/2, 1/2)$ ) и двумя типами кристаллографически независимых центросимметричных молекул пиразина (в частных позициях  $(0, 0, 0)$  и  $(1/2, 1/2, 0)$ ). В кластерном комплексе межатомные расстояния лежат в интервале (Å): Re—Re 2,5812(4)—2,5941(4); Re—S 2,396(2)—2,419(2); Re—I 2,7486(6) и Re—N 2,201(5)—2,207(5). В структуре присутствуют  $\pi$ — $\pi$ -стекинг-взаимодействия (3,7 Å между центрами колец) между пиразиновыми кольцами соседних кластерных комплексов. Все расстояния хорошо согласуются с аналогичными для ранее полученных комплексов *транс*-[ $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{pyz})_2\text{Cl}_4\text{I}_2$ ] [5] и *гран*-[ $\{\text{Re}_6\text{S}_7\text{Br}\}(\text{pyz})_3\text{Br}_3$ ] [6].

В литературе существует несколько примеров *транс*-изомерных нейтральных молекулярных кластерных комплексов рения, полученных как расплавленным, так и растворным методами. Так, например, кластерные комплексы *транс*-[ $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PnPh}_3)_4\text{Br}_2$ ] (Q = S, Se; Pn = P, As, Sb) были синтезированы из соответствующих халькогенидных кластеров с расплавами трифенилфосфина [7], -арсина и -стибина [8]. Стоит отметить, что в результате таких реакций происходит образование только нейтральных *транс*-изомеров.

При использовании растворных методов обычно происходит образование смеси различных изомерных форм кластерных комплексов с различным соотношением лигандов, которые в дальнейшем разделяют хроматографически. Примерами таких комплексов являются *транс*-[ $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PEt}_3)_4\text{Br}_2$ ] [9], *транс*-[ $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4\text{I}_2$ ] [10] и *транс*-[ $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\eta^1\text{-L})_4\text{I}_2$ ] (L = dppm, dpprO, dpppO, dppbO, dpppenO) [11], полученные взаимодействием  $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6]$  или  $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_6]$  с избытком нуклеофила L в ДМФА. С другой стороны, существует несколько примеров растворных синтезов, в которых происходит образование лишь одной изо-



мерной формы. Так, при взаимодействии водных растворов  $K_4[Re_6Q_8(OH)_6] \cdot 8H_2O$  ( $Q = S, Se$ ) с 4-*трет*-бутилпиридином (ТВР) при температуре 100 °С образуются лишь *транс*- $[Re_6Q_8(TVP)_4(OH)_2]$  [12]. Отметим, что для гексагидрокомплексов такой пример образования лишь *транс*-изомера не является единственным. При кипячении водного раствора  $K_4[Re_6Se_8(OH)_6] \cdot 8H_2O$  с избытком KCN в течение 2 ч также происходит образование *транс*-изомерной формы кластерного комплекса с четырьмя CN-лигандами, а именно *транс*- $[Re_6Se_8(CN)_4(OH)_2]^{4-}$  [13]. Также в литературе описаны комплексы состава *транс*- $[Re_6S_8(L)_4(CN)_2]$  ( $L$  — пиридин и 4-метилпиридин), полученные взаимодействием полимерного  $Cs_4\{транс-[Re_6S_8(CN)_4S_{2/2}]\}$  с  $L$  при температуре 150 °С [14].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 11-03-00157-а и 12-03-00477-а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yoshimura T., Umakoshi K., Sasaki Y. et al. // Inorg. Chem. – 1999. – **38**, N 24. – P. 5557 – 5564.
2. Gabriel J.-C.P., Boubekeur K., Uriel S. et al. // Chem. Rev. – 2001. – **101**, N 7. – P. 2037 – 2066.
3. Yoshimura T., Suo C., Tsuge K. et al. // Inorg. Chem. – 2010. – **49**, N 2. – P. 531 – 540.
4. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11), SHELXTL (Version 6.12). Madison, Wisconsin, USA.
5. Yoshimura T., Umakoshi K., Sasaki Y. et al. // Inorg. Chem. – 2000. – **39**, N 8. – P. 1765 – 1772.
6. Shestopalov M.A., Cordier S., Hernandez O. et al. // Inorg. Chem. – 2009. – **48**, N 4. – P. 1482 – 1489.
7. Shestopalov M.A., Mironov Y.V., Brylev K.A. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2007. – **129**, N 12. – P. 3714 – 3721.
8. Шестопалов М.А., Миронов Ю.В., Брылев К.А. и др. // Изв. Акад. наук, Сер. хим. – 2008. – **57**, № 8. – С. 1614 – 1619.
9. Willer M.W., Long J.R., McLauchlan C.C. et al. // Inorg. Chem. – 1998. – **37**, N 2. – P. 328 – 333.
10. Zheng Z., Long J.R., Holm R.H. // J. Amer. Chem. Soc. – 1997. – **119**, N 9. – P. 2163 – 2171.
11. Chen Z.-N., Yoshimura T., Abe M. et al. // Chem. Eur. J. – 2001. – **7**, N 20. – P. 4447 – 4455.
12. Dorson F., Molard Y., Cordier S. et al. // Dalton Trans. – 2009. – N 8. – P. 1297 – 1299.
13. Mironov Y.V., Brylev K.A., Kim S.-J. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2011. – **370**, N 1. – P. 363 – 368.
14. Леднева А.Ю., Наумов Н.Г., Вировец А.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 1. – С. 137 – 141.