

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.719:546.814:546.23:549.736

ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИЕ КАРКАСЫ В СТРУКТУРЕ КЛАСТЕРНОГО КОМПЛЕКСА
[(SnMe₃)₃Re₆Se₈(CN)₆]

А.Ю. Леднева, А.В. Вировец, Н.Г. Наумов

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

Статья поступила 1 сентября 2012 г.

С доработки — 10 октября 2012 г.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено строение нового соединения на основе октаэдрического цианидного анионного кластерного комплекса рения и катиона триметиллолова(IV): {(SnMe₃)₃[Re₆Se₈(CN)₆]} (1). Кристаллографические характеристики: пр. гр. C2/c, $a = 13,9898(14)$, $b = 15,334(2)$, $c = 20,761(2)$ Å, $\beta = 97,75(0)^\circ$, $V = 4412,91(90)$ Å³, $Z = 4$, $d_x = 3,607$ г/см³, $R = 0,0526$. Соединение имеет каркасное строение, два рыхлых каркаса топологии **pcu** взаимопроникают друг в друга.

Ключевые слова: рений, октаэдрический кластер, олово.

Химия координационных полимеров (КП) — одно из активно развивающихся современных направлений в синтетической химии [1—3]. Среди КП особое место занимают соединения с каркасной (3D) структурой, интересные с точки зрения использования в качестве молекулярных сит и адсорбентов горючих газов.

Один из классов КП — соединения, основанные на моно- или полиядерных цианокомплексах в сочетании с катионами *d*- и *f*-металлов, координирующих атомы азота линейных групп CN. В этом классе наиболее изучены так называемые аналоги Берлинской лазури с общей формулой A_x[M(CN)₆]_y·nH₂O, где M = Fe, Co, Ni, Cr, A — другой *d*-металл. В структурах этих соединений реализуются каркасы с топологией **pcu**^{*}, в которых октаэдрические анионы [M(CN)₆]^{m-} ($m = 3, 4$) чередуются с октаэдрами AN₆. С целью увеличить "пористость" каркаса КП предпринимались попытки "удлинить" мостики между металлоцентрами, используя катион SnMe₃⁺, способный координировать две цианогруппы в *транс*-положении друг к другу. Так, в соединении (CoCr₂)@[(SnMe₃)₃Fe(CN)₆] реализуется рыхлый нейтральный **pcu**-каркас, в полостях которого располагаются молекулы кобальтоцена [4]. В структуре ((n-C₃H₁₁)₄N)××[(SnMe₃)₂Fe(CN)₆]₂·0,5H₂O [5] реализуется каркас с топологией **dia** (так называемая алмазная сетка), в полостях которого находятся крупные катионы тетра-*n*-пентиламмония. В соединении [(SnMe₃)₃Co(CN)₆] [6] анионы [Co(CN)₆]³⁻ связаны между собой SnMe₃-группировками в "пустой" каркас с топологией **rob**. Из-за отсутствия молекул растворителя в полостях каркаса становится возможным вращение групп SnMe₃ вокруг оси N—Sn—N. Наконец, в (Bu₄N)××[(SnMe₃)₇Fe₂(CN)₁₂]₂·2H₂O [7] гексацианоферрат-анионы SnMe₃⁺ образуют рыхлый отрицательно заряженный каркас с топологией **sqp**, в полостях которого располагаются крупные катионы Bu₄N⁺.

Октаэдрические кластерные цианокомплексы рения [Re₆Q₈(CN)₆]^{3-/4-} (Q = S, Se, Te) также могут быть использованы для построения КП [8—14]. Ранее нами предпринимались попытки

© Леднева А.Ю., Вировец А.В., Наумов Н.Г., 2013

* Классификация каркасов по топологическим типам дана в соответствии с номенклатурой, предложенной М. О'Киффи [24].

получения комплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ с SnMe_3^+ . Было обнаружено, что в реакциях при комнатной температуре в нейтральной и кислой среде образуются цепочечные соединения, в щелочной среде — соединения со слоистой структурой. При проведении реакций в условиях гидротермального синтеза образуются соединения с каркасной структурой, однако при этом происходит гидролиз катионов SnMe_3^+ с образованием полиоксокомплексов олова [15, 16]. Данная работа посвящена синтезу и структурному исследованию КП состава $[(\text{SnMe}_3)_3\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$, в структуре которого два рыхлых каркаса топологии **рси** взаимопроникают друг в друга.

Синтез. Навеску $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ [17] (30 мг, 0,014 ммоль) растворяли в 10 мл H_2O , добавляли 1 мл водного раствора SnMe_3Cl ($C = 17$ г/л, 0,085 ммоль). Через полученный раствор пропускали ток 2 μA . В течение двух суток образовались зеленые кристаллы в форме иголок, выход 90 % (31 мг).

ИК спектр: ν (Re—Se) 442, ν (Sn—C) 551, ρ (Sn—C) 788, ν (CN) 2120, 2136, ν_s (CH_3) 2907, ν_a (CH_3) 2990, δ (CH_3) 1395 cm^{-1} .

Рентгеноструктурный анализ. Дифракционное исследование выполнено при температуре 90 К на автоматическом дифрактометре Bruker X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором. Дифракционные данные получены по стандартной методике от игольчатого кристалла зеленого цвета. Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1. Поглощение учтено полуэмпирически по программе SADABS [18]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении с помощью комплекса программ SHELXTL [19]. Атомы водорода локализованы геометрически. Обе кристаллографически независимые группы SnMe_3 претерпевают ротационную разупорядоченность вокруг оси N—Sn—N. Для одной из групп удалось разделить две равновероятные позиции, при этом позиции атомов углерода были уточнены в изо-

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 1

Соединение	1
Эмпирическая формула	$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{N}_6\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Sn}_3$
Молекулярная масса	2396,38
Температура	Комнатная
Излучение λ , Å	MoK_α (0,71073)
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.; Z	$C2/c$; 4
a, b, c , Å; β , град.	13,9898(14), 15,334(2), 20,761(2); 97,755(5)
V , Å ³	4412,9(9)
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	3,607
μ , мм ⁻¹	24,666
$F(000)$	4124
Область сбора данных по θ , град.	1,98—25,67
Интервалы индексов отражений	$-20 \leq h \leq 20, -19 \leq k \leq 17, -7 \leq l \leq 5$
Измер. / независ. отражений	14788 / 4155
Отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	2210 ($R_{\text{int}} = 0,0544$)
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2
Число уточняемых параметров	184
R_1 ($I \geq 2\sigma(I)$)	0,0526
wR_2 (все отражения)	0,1591
GOOF (все отражения)	1,020
Остаточная электронная плотность (min / max), е/Å ³	-1,394 / 1,739

тропном приближении. Для второй группы разупорядочение выражается в значительной величине анизотропных параметров атомных смещений. Атомы олова и азота также имеют завышенные значения этих параметров, что указывает на структурную "лабильность" групп SnMe_3 . Координаты атомов и полные таблицы геометрических характеристик кристаллической структуры депонированы в Кембриджской базе структурных данных [20] под кодом CCDC 894132 и могут быть также получены у авторов.

Расчеты топологических характеристик проводились с помощью комплекса программ TOPOS 4.0 Professional [21].

Инфракрасная спектроскопия. ИК спектры в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ снимали для образца в виде таблеток с бромидом калия на ИК спектрометре Scimitar FTS 2000 (ИНХ СО РАН).

Обсуждение результатов. Структура $[(\text{SnMe}_3)_3\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ (**1**) относится к типу каркасных (3D) координационных полимеров. Кластерный анион $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{3-}$ располагается в центре инверсии и имеет обычное для него строение (рис. 1, а). Все шесть терминальных цианогрупп координируют мостиковые группировки $[\text{SnMe}_3]^+$. Координационное окружение атомов олова — тригональная бипирамида, метильные группы находятся в экваториальной плоскости, а аксиальные *транс*-положения занимают атомы азота цианогрупп (см. рис. 1, б). В структуре присутствуют два кристаллографически независимых атома олова. Атомы Sn1 окружены атомами азота N1 и N3 цианогрупп кластерного аниона таким образом, что значения угла Sn1—N1—C составляют $149,05^\circ$, Sn1—N3—C — $139,24^\circ$. В координационной сфере атома олова Sn2 в *транс*-положении находятся только N2 атомы азота цианогрупп кластера. Значение угла Sn2—N3—C составляет $143,08^\circ$ (рис. 2). Значение угла Re—C—N варьируется от $171,93^\circ$ до $177,61^\circ$. Значения длин связей в соединении **1** представлены в табл. 2. Средние расстояния Re—Re ($2,6197\text{ \AA}$), Re—Se ($2,512\text{ \AA}$), Re—C ($2,083\text{ \AA}$) и C≡N ($1,12\text{ \AA}$) являются типичными для октаэдрических кластерных комплексов рения [22, 23]. Расстояния Sn—N (среднее $2,35\text{ \AA}$) и Sn—C ($2,12\text{ \AA}$) и значения углов Sn—N—C совпадают с ранее найденными в [15, 16].

В структуре имеется два взаимопроникающих каркаса топологии **psc** (рис. 3), связанных между собой вектором трансляции $[1/2, 1/2, 0]$ длиной $10,38\text{ \AA}$. По классификации, принятой в [24], структура относится к типу *Ia*, $Z = 2$, наиболее часто встречающемуся среди координационных полимеров с органическими и металлоорганическими спейсерами [25]. Каждый из каркасов сам по себе является достаточно рыхлым, однако взаимопроникновение (прорастание)

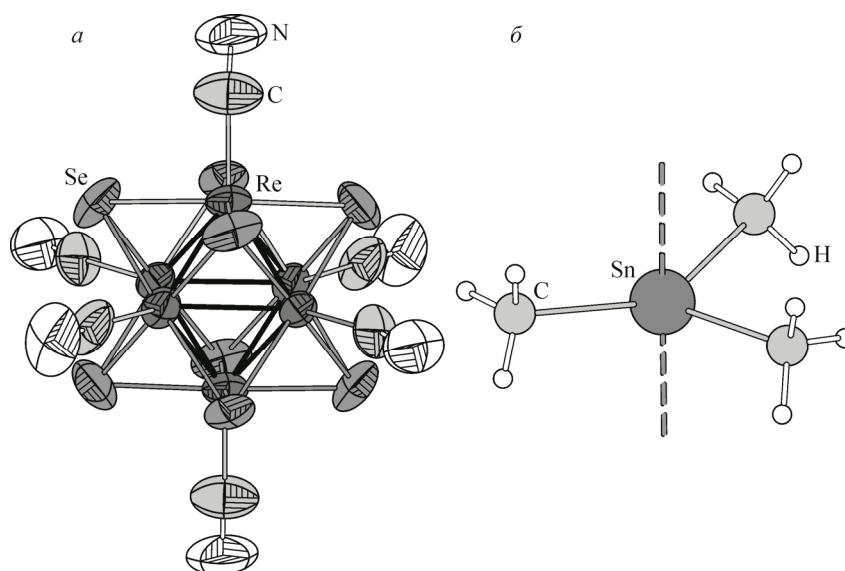


Рис. 1. Строение кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{3-}$, тепловые эллипсоиды 50%-й вероятности (а); схематичное изображение катиона SnMe_3^+ , штриховой линией изображена координация к атомам азота кластерного аниона (б)

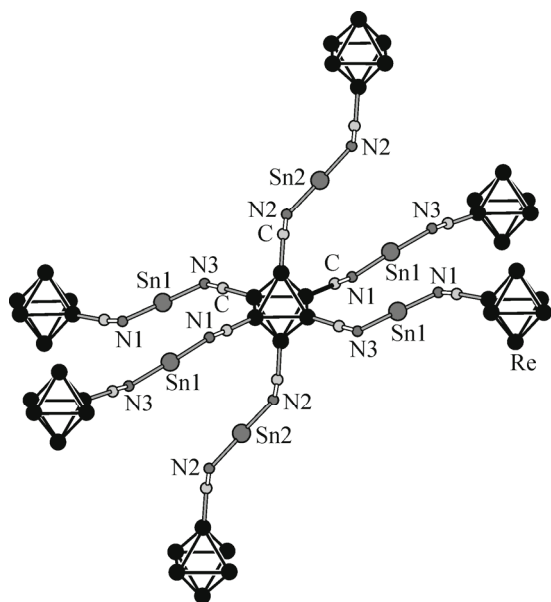


Рис. 2. Фрагмент каркаса соединения **1**.
Атомы селена и группы CH_3 не показаны

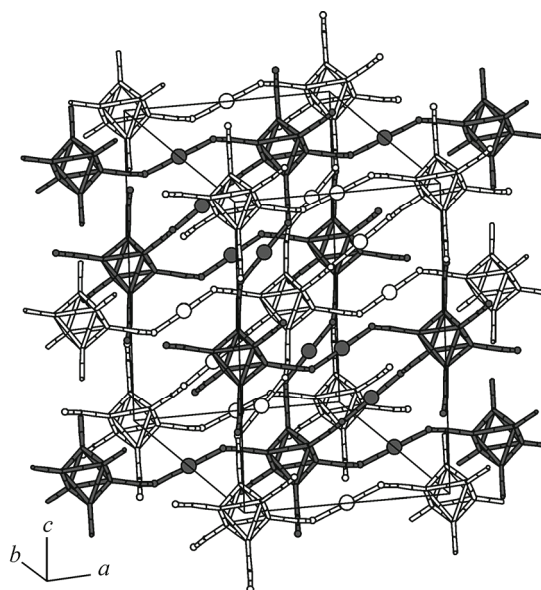


Рис. 3. Взаимопроникающие каркасы в **1**.
Атомы селена и CH_3 -группы опущены для ясности

их друг в друга приводит к образованию плотной, не содержащей сольватных молекул структуры.

В ИК спектре соединения **1** найдены полосы, относящиеся к колебаниям фрагмента SnMe_3 , значения $\nu(\text{SnC})$ 551, $\rho(\text{SnC})$ 778 cm^{-1} близки к значениям этих колебаний, описанных в [26]. Полоса, относящаяся к валентным колебаниям цианогруппы $\nu(\text{CN})$, расщеплена на две узкие полосы 2120 и 2136 cm^{-1} . Такое расщепление связано с существенным различием во взаимодействии атомов олова Sn1 и Sn2 с цианогруппами кластерного аниона: валентные углы Sn—N—C заметно различаются. Оба значения частот валентных колебаний $\nu(\text{CN})$ несколько больше значения для некоординированного аниона в $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ [17].

В [15] было рассмотрено влияние pH маточного раствора на строение образующихся соединений: цепочечном в случае нейтральной и кислой среды и слоистом в случае щелочной среды. При этом только цепочечное соединение $[\{\text{SnMe}_3(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{SnMe}_3\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученное из раствора с кислым значением pH, содержит, как и соединение **1**, окисленный 23-электронный кластерный анион $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{3-}$. Следует отметить, что при подкислении раствора также протекает гидролиз SnMe_3Cl , в результате чего в координационное окружение олова в соединении $[\{\text{SnMe}_3(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{SnMe}_3\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ входит координационная вода, тем самым блокируя координационные места и уменьшая число цианомостиков в структуре. В случае синтеза соединения **1** значение pH раствора было близко к семи, гидролиз SnMe_3^+ не протекал, окисление кластерного комплекса происходило за счет электрического тока, а не кислорода воздуха. Совокупность описанных факторов привела к тому, что каждый катион триметиллолова(IV) был способен координироваться к двум цианогруппам, и каждая цианогруппа — к катиону олова, в результате чего образовалось соединение с каркасным строением.

Т а б л и ц а 2

Длины связей в соединении **1**

Связь	Расстояние, min—max (среднее), Å	Связь	Расстояние, min—max (среднее), Å
Re—Re	2,6150(10)—2,6246(9) (2,6197)	C≡N	1,11(3)—1,14(2) (1,12)
Re—Se	2,507(2)—2,520(3) (2,512)	Sn—C	1,82(7)—2,21(8) (2,12)
Re—C	2,078(19)—2,10(3) (2,089)	Sn—N	2,33(3)—2,37(2) (2,35)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moulton B., Zaworotko M.J. // Chem. Rev. – 2001. – **101**, N 6. – P. 1629 – 1658.
2. Perry J.J., Perman J.A., Zaworotko M.J. // Chem. Soc. Rev. – 2009. – **38**, N 5. – P. 1400 – 1417.
3. Stock N., Biswas S. // Chem. Rev. – 2012. – **112**, N 2. – P. 933 – 969.
4. Schwarz P., Siebel E., Fischer R.D. et al. // Ang. Chem. Int. Ed. – 1995. – **34**, N 11. – P. 1197 – 1199.
5. Poll E. M., Samba S., Fischer R.D. et al. // J. Solid St. Chem. – 2000. – **152**, N 1. – P. 286 – 301.
6. Yunlu K., Hock N., Fischer R.D. // Ang. Chem. Int. Ed. – 1985. – **24**, N 10. – P. 879 – 881.
7. Schwarz P., Eller S., Siebel E. et al. // Ang. Chem. Int. Ed. – 1996. – **35**, N 13-14. – P. 1525 – 1527.
8. Beauvais L.G., Shores M.P., Long J.R. // Chem. Mat. – 1998. – **10**, N 12. – P. 3783.
9. Bennett M.V., Shores M.P., Beauvais L.G., Long J.R. // J. Amer. Chem. Soc. – 2000. – **122**, N 28. – P. 6664 – 6668.
10. Федоров В.Е., Наумов Н.Г., Миронов Ю.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 4. – С. 721 – 736.
11. Kim Y., Park S.M., Kim S.J. // Inorg. Chem. Com. – 2002. – **5**, N 8. – P. 592 – 595.
12. Brylev K.A., Mironov Y.V., Naumov N.G. et al. // Inorg. Chem. – 2004. – **43**, N 16. – P. 4833 – 4838.
13. Mironov Y.V., Naumov N.G., Brylev K.A. et al. // Ang. Chem. Int. Ed. – 2004. – **43**, N 10. – P. 1297 – 1300.
14. Тарасенко М.С., Наумов Н.Г., Вировец А.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 1. – С. S137 – S144.
15. Tarasenko M.S., Ledneva A.Y., Naumov N.G. et al. // J. Cluster Sci. – 2005. – **16**, N 3. – P. 353 – 365.
16. Тарасенко М.С., Леднева А.Ю., Куратьева Н.В. и др. // Координац. химия. – 2007. – **33**, N 12. – P. 876 – 885.
17. Наумов Н.Г., Вировец А.В., Подберезская Н.В., Федоров В.Е. // Журн. структур. химии. – 1997. – **38**, № 6. – С. 1018 – 1024.
18. Sheldrick G.M. Bruker-Nonius SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction, 1990—2004.
19. Bruker Version 6.22. Bruker AXS Inc. Madison, WI, USA, 2003
20. Allen F.H. // Acta Crystallogr. B—Struct. Sci. – 2002. – **58**. – P. 380 – 388.
21. Blatov V.A. // Newsletter IUCr CompComm. – 2006. – **7**, N 4.
22. Наумов Н.Г., Вировец А.В., Федоров В.Е. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 3. – С. 609.
23. Наумов Н.Г., Останина Е.В., Вировец А.В. и др. // Изв. АН. Сер. Хим. – 2002. – № 5. – С. 799 – 803.
24. O'Keeffe M., Peskov M.A., Ramsden S.J., Yaghi O.M. // Acc. Chem. Res. – 2008. – **41**, N 12. – P. 1782 – 1789.
25. Blatov V.A., Carlucci L., Ciani G., Proserpio D.M. // Crystengcomm. – 2004. – **6**. – P. 377 – 395.
26. Перевалова Э.Г., Решетова М.Д., Остапчук П.Н. // Металлоорган. химия. – 1990. – **3**. – С. 105.