

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.734:541.49:546.719:546.23

СТРОЕНИЕ НОВОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО КЛАСТЕРНОГО КОМПЛЕКСА РЕНИЯ

транс- $\{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

© 2011 А.В. Ермолаев, А.И. Смоленцев, Ю.В. Мионов*

Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 9 декабря 2010 г.

С доработки — 25 марта 2011 г.

Реакцией водного раствора $\text{Cs}_{2,75}\text{K}_{1,25}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ с водно-аммиачным раствором NiCl_2 методом встречной диффузии получены кристаллы кластерного комплекса рения *транс*- $\{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Строение комплекса установлено методом РСА. В структуре атомы никеля имеют октаэдрическое координационное окружение, образованное атомами азота пяти NH_3 -лигандов и одного CN -лиганда кластерного аниона. Анион содержит два таких мостиковых CN -лиганда, находящихся в *транс*-положении относительно друг друга.

Ключевые слова: октаэдрический кластер, рений, никель, кристаллическая структура.

Недавно были получены смешанно-лигандные кластерные комплексы рения с анионами $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$), содержащие два типа терминальных лигандов CN^- и OH^- [1, 2]. Хорошо известно, что кластерные халькоцианидные комплексы рения с катионами переходных и постпереходных металлов способны образовывать цианомостиковые соединения со связями $\text{Re}-\text{CN}-\text{M}$ [3, 4]. В свою очередь также известно, что OH -лиганды в халькогидрооксокомплексах легко замещаются на другие лиганды, неорганические или органические [5–7]. Таким образом, для смешанно-лигандных комплексов можно ожидать поведения, характерного как для циано-, так и для гидросоединений. Первые примеры таких превращений недавно описаны в литературе [1, 2]. В настоящей работе нами исследовано взаимодействие такого смешанно-лигандного комплекса с NiCl_2 в водно-аммиачной среде, в результате получены и структурно охарактеризованы монокристаллы состава *транс*- $\{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Экспериментальная часть. Исходная кластерная соль $\text{Cs}_{2,75}\text{K}_{1,25}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ была получена в результате взаимодействия халькогидрооксокомплекса рения $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с цианидом калия в воде в присутствии гидроксида цезия [1]. Соединение $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ получено по известной методике [5] реакцией полимера $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$ с расплавом гидроксида калия. Остальные реагенты использовали коммерческие. Соотношение тяжелых элементов определяли методом энергодисперсионного рентгенфлуоресцентного анализа с помощью анализатора EX-23000BU на растровом электронном микроскопе JSM-6700F.

Синтез *транс*- $\{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Темно-красные кристаллы *транс*- $\{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, пригодные для исследования методом РСА, были получены путем медленной встречной диффузии растворов 10 мг $\text{Cs}_{2,75}\text{K}_{1,25}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 2 мл воды и 20 мг хлорида никеля(II) в 2 мл воды с добавлением 0,5 мл концентрированного раствора аммиака в стеклянной трубке с перетяжкой. Раствор кластерной соли наплаивали на

* E-mail: yuri@niic.nsc.ru

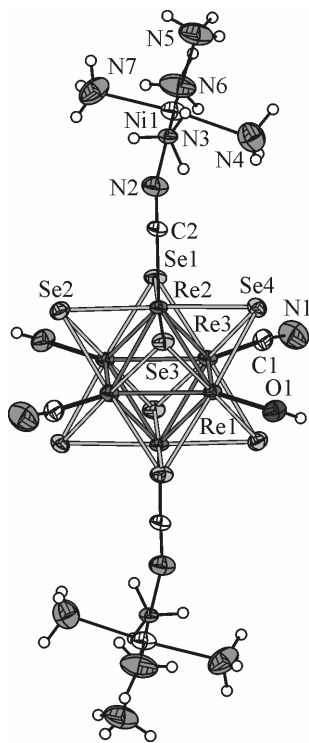
водно-аммиачный раствор хлорида никеля. Соотношение тяжелых атомов, полученное в результате энергодисперсионного рентгенфлуоресцентного анализа кристаллов, согласуется с соотношением, полученным из PCA — Ni:Re:Se соответствует 2,3:6:7,7. Выход 25 %.

Рентгеноструктурный анализ. Строение соединения установлено методом рентгеноструктурного анализа по стандартной методике на автоматическом четырехкрудном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором, при температуре 150(2) К с использованием излучения MoK_α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора.

Кристаллографические данные: триклинная сингония, пространственная группа $P\bar{1}$, $Z = 1$, $a = 8,7447(4)$, $b = 9,6174(6)$, $c = 11,7700(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 71,202(2)$, $\beta = 78,117(2)$, $\gamma = 82,801(2)^\circ$, $V_{\text{яч}} = 915,13(9) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{выч}} = 4,142 \text{ г/см}^3$, $\mu = 28,764 \text{ мм}^{-1}$. Размеры кристалла: $0,18 \times 0,06 \times 0,04 \text{ мм}$. Всего измерено 6985 отражений в области съемки 2θ от $1,86$ до $27,50^\circ$ ($-6 \leq h \leq 11$, $-12 \leq k \leq 12$, $-14 \leq l \leq 15$), из которых 4073 независимых ($R_{\text{int}} = 0,0134$) и 3213 наблюдаемых ($I_{hkl} \geq 2\sigma(I)$). Окончательные значения R -факторов составляют: $R_1 = 0,0256$, $wR_2 = 0,0633$ для 3213 наблюдаемых рефлексов и $R_1 = 0,0381$, $wR_2 = 0,0664$ для всех 4073 независимых рефлексов. Значение S -фактора по F^2 составляет 1,082.

Поглощение учтено эмпирически (по интенсивностям эквивалентных отражений) при помощи программы SADABS [8]. Кристаллическая структура расшифрована прямым методом. Атомы водорода амино- и гидроксолигандов локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Атомы водорода молекул воды не локализованы. Окончательное уточнение проведено полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов по независимым отражениям. Все расчеты были выполнены по комплексу программ SHELXTL [9]. Координаты атомов и величины тепловых параметров депонированы в Неорганическом банке структурных данных (ICSD 422419) и могут быть получены от Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany (fax: (+49)7247-808-666; e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de, http://www.fiz-karlsruhe.de/request_for_deposited_data.html).

Результаты и их обсуждение. В элементарной ячейке соединения содержатся три кристаллографически независимых атома рения, которые принадлежат одному кластерному аниону, и один независимый атом никеля. Анион имеет строение, типичное для других октаэдрических комплексов типа $\{\text{M}_6\text{Q}_8\text{L}_6\}$: октаэдр Re_6 окружен восемью лигандами $\mu_3\text{-Se}$, образующими куб Se_8 ; четыре цианогруппы координированы к атомам рения, образующими экваториальную плоскость, а две гидроксогруппы находятся в *транс*-положении. Атомы азота двух цианогрупп кластерного аниона, находящихся в *транс*-положении относительно друг друга, координированы к атомам никеля, лигандное окружение которого достраивается молекулами аммиака до КЧ 6, образуя centrosymmetric молекулярный комплекс *транс*- $\{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (см. рисунок).



Значения длин связей Re—Re ($2,6147\text{—}2,640 \text{ \AA}$), Re—Se ($2,5159\text{—}2,5395 \text{ \AA}$), Re—C ($2,090\text{—}2,106 \text{ \AA}$) и C—N ($1,145\text{—}1,149 \text{ \AA}$) сравнимы с данными для других комплексов, содержащих кластерное ядро $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4+}$ [10—20], но несколько длиннее ($\sim 0,02 \text{ \AA}$), чем Re—Re , Re—Se , Re—O ($2,080 \text{ \AA}$) в комплексах, содержащих кластерное ядро $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_6]^{4+}$ [5, 21]. Молекулярные комплексы и молекулы кристаллизационной воды объединяет развитая система водородных связей. Кратчайшие расстояния такого типа включают водо-

Строение молекулярного комплекса *транс*- $\{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (приведены эллипсоиды 50%-й вероятности). Значения некоторых валентных углов: $\angle \text{N}(2)\text{—C}(2)\text{—Re}(2)$ $178,5(7)^\circ$, $\angle \text{N}(2)\text{—C}(2)\text{—Re}(3)$ $174,0(8)^\circ$, $\angle \text{C}(2)\text{—N}(2)\text{—Ni}(1)$ $164,1(7)^\circ$

родные связи N—H...N (3,17 Å) между группами NH₃ и CN, между группами NH₃ и молекулами воды N—H...O (2,87 Å), между молекулами воды и группами CN O—H...N(CN) (2,81 Å), а также между молекулами воды O—H...O (2,83 Å).

Ранее нами были описаны два кластерных молекулярных комплекса, имеющих один и тот же состав $\{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [22, 23], но отличающихся взаимной ориентацией групп $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]$, являющихся, таким образом, конформационными изомерами. Они кристаллизуются в пространственных группах $P\bar{1}$ и $C2/c$ соответственно. Несмотря на различия в природе халькогена и лигандном окружении, строение одного из конформеров, описанного как β - $\{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, в котором группы $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]$ направлены в одну сторону относительно оси, проходящей через вершины октаэдра Re_6 , близко к строению исследованного в настоящей работе комплекса. Единственным заметным отличием в геометрии молекул является более значительный излом по линии C—N—Ni, наблюдающийся в случае β - $\{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]_2 \times \{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}\}$: $\angle \text{C—N—Ni}$ составляет $142,6(15)^\circ$ против $164,1(7)^\circ$ в структуре исследованного нами соединения. Упаковка молекулярных комплексов в обоих случаях аналогична — соединения изотипны.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 11-03-00157) и Государственного контракта № 02.740.11.0628, выполняемого в рамках Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009—2013.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mironov Y.V., Brylev K.A., Kim S.-J. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2011. – **370**. – P. 363 – 368.
2. Naumov N.G., Ledneva A.Y., Kim S.-J. et al. // J. Clust. Sci. – 2009. – **20**. – P. 225 – 239.
3. Федоров В.Е., Наумов Н.Г., Миронов Ю.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 4. – С. 721 – 736.
4. Efremova O.A., Mironov Y.V., Fedorov V.E. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2006. – P. 2533 – 2549.
5. Yarovoi S.S., Mironov Y.V., Naumov D.Y. et al. // J. Inorg. Chem. – 2005. – P. 3945 – 3949.
6. Dorson F., Molard Y., Cordier S. et al. // Dalton Trans. – 2009. – P. 1297 – 1299.
7. Molard Y., Dorson F., Brylev K.A. et al. // Chem. Eur. J. – 2010. – **16**. – P. 5613 – 5619.
8. Bruker (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
9. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**. – P. 112 – 122.
10. Naumov N.G., Virovets A.V., Sokolov M.N. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. – 1998. – **37**, N 13-14. – P. 1943 – 1945.
11. Shores M.P., Beauvais L.G., Long J.R. // J. Amer. Chem. Soc. – 1999. – **121**, N 4. – P. 775 – 779.
12. Beauvais L.G., Shores M.P., Long J.R. // J. Amer. Chem. Soc. – 2000. – **122**, N 12. – P. 2763 – 2772.
13. Naumov N.G., Artemkina S.B., Virovets A.V. et al. // J. Solid State Chem. – 2000. – **153**, N 2. – P. 195 – 204.
14. Bennett M.V., Beauvais L.G., Shores M.P. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2001. – **123**, N 33. – P. 8022 – 8032.
15. Artemkina S.B., Naumov N.G., Virovets A.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2002. – N 5. – P. 1198 – 1202.
16. Kim Y., Park S.M., Kim S.J. // Inorg. Chem. Commun. – 2002. – **5**, N 8. – P. 592 – 595.
17. Brylev K.A., Naumov N.G., Peris G. et al. // Polyhedron. – 2003. – **22**, N 25-26. – P. 3383 – 3387.
18. Park S.M., Kim Y., Kim S.J. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2003. – N 22. – P. 4117 – 4121.
19. Артемкина С.Б., Наумов Н.Г., Вировец А.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 4. – С. 741 – 745.
20. Наумов Н.Г., Миронов Ю.В., Брылев К.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 4. – С. 782 – 786.
21. Брылев К.А., Миронов Ю.М., Ким С.-Дж. и др. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 6. – С. 1183 – 1188.
22. Brylev K.A., Sekar P., Naumov N.G. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2004. – **357**, N 3. – P. 728 – 732.
23. Брылев К.А., Миронов Ю.В., Федоров В.Е. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 6. – С. 1249 – 1252.