

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736;546.719;546.24;546.266;546.742;541.49

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ОКТАЭДРИЧЕСКОГО ЦИАНОМОСТИКОВОГО
КЛАСТЕРНОГО КОМПЛЕКСА β -[$\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\}_2\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]

© 2009 К.А. Брылёв, Ю.В. Мионов*, В.Е. Фёдоров

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

Статья поступила 13 ноября 2008 г.

Получен и структурно охарактеризован цианомаотиковый кластерный комплекс рения состава β -[$\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\}_2\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]. Соединение кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 9,997(2)$, $b = 10,423(2)$, $c = 11,714(2)$ Å, $\alpha = 100,92(3)$, $\beta = 111,87(3)$, $\gamma = 98,05(3)^\circ$, $V = 1082,1(4)$ Å³, $Z = 1$, $d_{\text{выч}} = 4,072$ г/см³. Атомы рения кластерного ядра $\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}$ координированы CN-лигандами, образуя кластерный анион $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, два атома азота CN-лигандов, находящихся в *транс*-положении относительно друг друга, координированы к атомам Ni фрагментов $\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\}^{2+}$, образуя молекулярные комплексы $[\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\}_2\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}]$. Кристаллическая структура представляет собой упаковку таких молекулярных комплексов и кристаллизационных молекул воды, связанных друг с другом системой водородных связей.

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

В последние годы интенсивно исследуются реакции кластерных комплексов рения $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ и $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) с катионами переходных и постпереходных металлов. Особый интерес к таким реакциям обусловлен тем, что атомы азота терминальных CN-лигандов способны координировать катионы переходных металлов, образуя цианомостиковые соединения с молекулярными либо полимерными одномерными (1D), двухмерными (2D) или трехмерными (3D) структурами. В частности, было показано, что реакции, протекающие в водных растворах, приводят, как правило, к образованию соединений с каркасными 3D структурами [1—13]. В то же время, проведение подобных реакций в водных растворах аммиака либо в присутствии хелатных аминов (конкурирующих с CN-лигандами) является эффективным способом понижения размерности образующихся комплексов, позволяя получать соединения с 2D, 1D, молекулярными и даже ионными структурами [12—22].

Ранее нами были описаны синтез и строение комплекса $[\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\}_2\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [19]. В настоящей работе мы сообщаем о кристаллизации и рентгеноструктурном исследовании нового конформационного изомера молекулярного комплекса β -[$\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\}_2\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$].

Экспериментальная часть. Исходная кластерная соль $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ была получена по описанной ранее методике [23]. Соотношение тяжелых элементов в полученных солях определяли методом энергодисперсионного рентгеновского анализа с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6700F.

* E-mail: yuri@che.nsk.su

Основные межатомные расстояния d , Å и углы ω , град. в структуре **1***

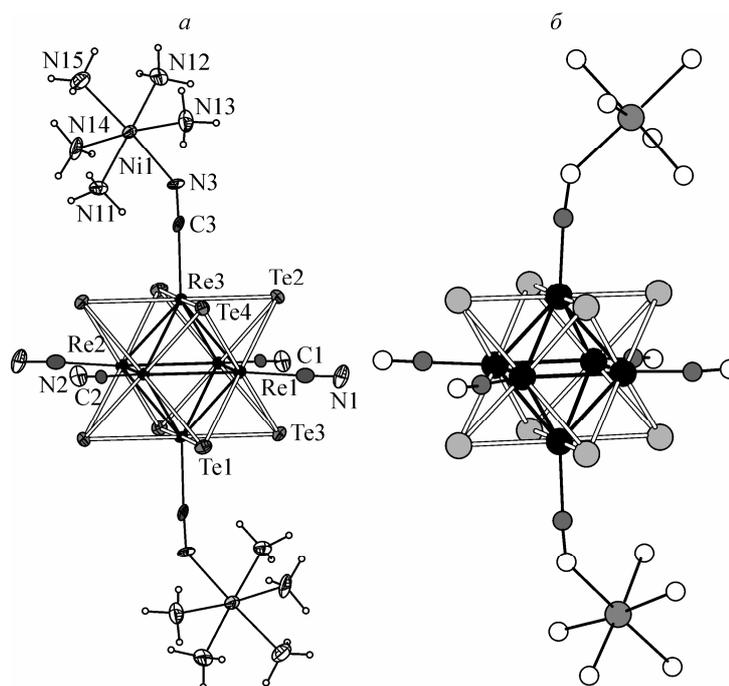
| Расстояние | d | Расстояние | d | Угол | ω |
|---------------------------|------------|---------------------------|------------|-------------------|-----------|
| Re(1)—Re(2) | 2,6795(16) | Re(3)—Te(2) | 2,6976(19) | N(1)—C(1)—Re(1) | 174,7(19) |
| Re(1)—Re(2) ^{#1} | 2,6860(12) | Re(3)—Te(3) ^{#1} | 2,7067(19) | N(2)—C(2)—Re(2) | 176,5(17) |
| Re(1)—Re(3) | 2,6799(13) | Re(3)—Te(4) | 2,6983(15) | N(3)—C(3)—Re(3) | 175,9(16) |
| Re(1)—Re(3) ^{#1} | 2,6892(13) | Re(1)—C(1) | 2,11(2) | C(3)—N(3)—Ni(1) | 142,6(15) |
| Re(2)—Re(3) | 2,6705(14) | Re(2)—C(2) | 2,08(2) | N(3)—Ni(1)—N(11) | 89,9(6) |
| Re(2)—Re(3) ^{#1} | 2,6869(12) | Re(3)—C(3) | 2,13(2) | N(3)—Ni(1)—N(12) | 89,7(6) |
| Re(1)—Te(1) | 2,7072(17) | C(1)—N(1) | 1,11(2) | N(3)—Ni(1)—N(13) | 90,5(6) |
| Re(1)—Te(2) | 2,6961(18) | C(2)—N(2) | 1,17(2) | N(3)—Ni(1)—N(14) | 84,9(7) |
| Re(1)—Te(3) | 2,6840(16) | C(3)—N(3) | 1,12(2) | N(3)—Ni(1)—N(15) | 177,0(7) |
| Re(1)—Te(4) | 2,6918(16) | Ni(1)—N(3) | 2,136(17) | N(11)—Ni(1)—N(13) | 89,2(6) |
| Re(2)—Te(1) | 2,7107(17) | Ni(1)—N(11) | 2,126(14) | N(11)—Ni(1)—N(14) | 88,4(6) |
| Re(2)—Te(2) ^{#1} | 2,6872(16) | Ni(1)—N(12) | 2,112(16) | N(11)—Ni(1)—N(15) | 88,8(7) |
| Re(2)—Te(3) ^{#1} | 2,6993(17) | Ni(1)—N(13) | 2,148(15) | N(11)—Ni(1)—N(12) | 177,9(5) |
| Re(2)—Te(4) | 2,6981(17) | Ni(1)—N(14) | 2,141(16) | N(12)—Ni(1)—N(13) | 92,9(6) |
| Re(3)—Te(1) ^{#1} | 2,6960(15) | Ni(1)—N(15) | 2,152(17) | N(12)—Ni(1)—N(14) | 89,5(6) |
| | | | | N(12)—Ni(1)—N(15) | 91,4(7) |
| | | | | N(13)—Ni(1)—N(15) | 92,2(7) |
| | | | | N(13)—Ni(1)—N(14) | 174,8(7) |
| | | | | N(14)—Ni(1)—N(15) | 92,4(7) |

* Оператор симметрии, используемый для генерации эквивалентных атомов: $-x+2, -y+3, -z$.

Синтез β -[Ni(NH₃)₅]₂{Re₆Te₈(CN)₆}]·4H₂O (1**).** Раствор 1 мг Cs₄[Re₆Te₈(CN)₆]·2H₂O и 0,5 мг PPh₄Cl в 0,5 мл 25%-го водного аммиака наслаивали на раствор 3,5 мг NiCl₂·6H₂O в 0,5 мл глицерина в тонкой стеклянной трубке. В течение 1 недели в средней части трубки образовались темные красно-коричневые кристаллы, пригодные для PCA. Соотношение тяжелых атомов, полученное в результате энергодисперсионного рентгеновского анализа кристаллов, согласуется с таковым, полученным из PCA: соотношение Ni:Re:Te соответствует 1,9:6:7,8.

Рентгеноструктурный анализ. Рентгенодифракционные данные для уточнения параметров триклинной решетки ($a = 9,997(2)$, $b = 10,423(2)$, $c = 11,714(2)$ Å, $\alpha = 100,92(3)$, $\beta = 111,87(3)$, $\gamma = 98,05(3)^\circ$, $V = 1082,1(4)$ Å³, $Z = 1$, пространственная группа $P\bar{1}$, $\rho_{\text{выч}} = 4,072$ г/см³) и определения структуры были сняты при -120 °C до $2\theta = 50,1^\circ$ с отобранного объемного кристалла размерами $0,15 \times 0,10 \times 0,08$ мм по стандартной методике на автодифрактометре Siemens P4 (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,71073$ Å). Интенсивности 3714 измеренных отражений (из них 3524 независимых, $R_{\text{int}} = 0,0559$) были исправлены на поглощение ($\mu = 22,877$ мм⁻¹) по пяти кривым азимутального сканирования, факторы пропускания $0,1307 \leq T \leq 0,2081$. Структура расшифрована прямым методом по программе XS в рамках пространственной группы $P\bar{1}$ и уточнена полноматричным МНК с помощью комплекса программ SHELXL-97 [24] в анизотропном приближении до $R(F) = 0,0478$, $wR(F^2) = 0,1145$ для 2354 наблюдаемых отражений ($F(hkl) > 4\sigma(F)$) при 191 уточняемом параметре. GOOF = 1,004 для всех независимых рефлексов. $\Delta\rho_{\text{min}}$ и $\Delta\rho_{\text{max}}$ составляют $-2,626$ и $2,325$ соответственно. Положения атомов водорода молекул аммиака вычислены геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Атомы водорода молекул воды не локализованы. Основные межатомные расстояния и углы приведены в таблице. Кристаллографические данные в cif формате для β -[Ni(NH₃)₅]₂ × {Re₆Te₈(CN)₆}]·4H₂O задепонированы под номером CSD-419950 и могут быть получены бесплатно 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).

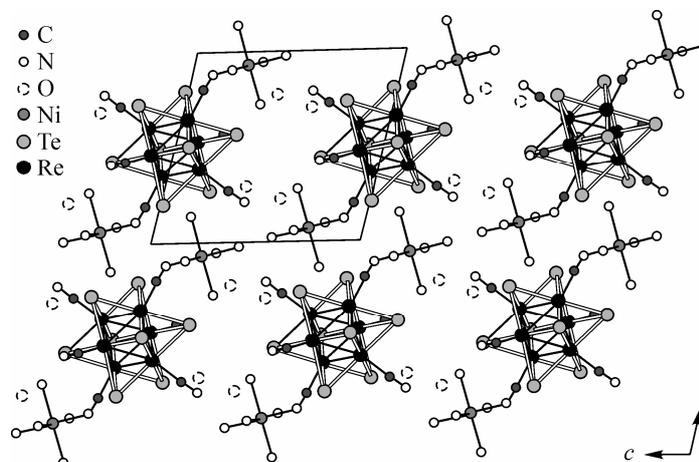
Рис. 1. Строение изомерных молекулярных комплексов $\{Ni(NH_3)_5\}_2 \times Re_6Te_8(CN)_6\}$ в структурах **1** (а) (приведены тепловые эллипсоиды 30%-й вероятности) и **2** (б)



Результаты и их обсуждение. Структура соединения **1** содержит в своей элементарной ячейке один кристаллографически независимый атом никеля и три независимых атома рения, принадлежащие одному кластерному аниону. *транс*-Цианогруппы кластерного аниона координированы к атомам никеля, лигандное окружение которого достраивается молекулами аммиака до КЧ 6, образуя centrosymmetric молекулярный комплекс $\beta\text{-}[\{Ni(NH_3)_5\}_2Re_6Te_8(CN)_6]$ (рис. 1, а). Центр кластерного аниона совпадает с позицией $1a$ (0, 0, 0). Молекулярные комплексы и молекулы кристаллизационной воды объединяет развитая система водородных связей. Кратчайшие расстояния такого типа включают: водородные связи N—H...N между группами NH_3 и CN (3,07 и 3,14 Å), связи N—H...O между группами NH_3 и молекулами воды (3,07 Å), связи O—H...N(CN) между молекулами воды и группами CN (2,96—3,04 Å). Фрагмент упаковки структуры показан на рис. 2.

Ранее нами был синтезирован и описан кластерный молекулярный комплекс состава $[\{Ni(NH_3)_5\}_2\{Re_6Te_8(CN)_6\}] \cdot 4H_2O$ (**2**) (пр. гр. $C2/c$; $a = 20,7617(15)$, $b = 22,0521(16)$, $c = 10,3526(8)$ Å, $\beta = 110,692(1)^\circ$, $V = 4434,1(6)$ Å³, $Z = 4$) [19]. Соединение **1** также имеет молекулярное строение, кроме того, химический состав **1** и **2** идентичен. Однако кристаллическая

Рис. 2. Фрагмент упаковки структуры $\beta\text{-}[\{Ni(NH_3)_5\}_2\{Re_6Te_8(CN)_6\}] \cdot 4H_2O$ (вид вдоль оси a). Атомы водорода опущены



структура **1** в целом и строение молекулы β -[$\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6$] в частности отличается от таковых в соединении **2**. Молекулярный комплекс **1** является конформационным изомером того же комплекса **2**, отличаясь только взаимной ориентацией групп $\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\}$ (см. рис. 1): в **1** пентааминные группы $\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\}$ наклонены в разные стороны (см. рис. 1, а), в то время как в **2** такие группы направлены в одну и ту же сторону (см. рис. 1, б) относительно оси, проходящей через вершины октаэдра Re_6 ; угол наклона (угол $\text{C}\equiv\text{N}-\text{Ni}$) равен $142,6^\circ$ в **1** и $145,6^\circ$ в **2**.

По-видимому, причиной кристаллизации различных конформеров являются отличия в способах получения соединений. Если кристаллы **2** были получены насаиванием аммиачного раствора $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на водный раствор, то кристаллы β -[$\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\}_2\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ были получены при использовании растворов таких же концентраций, однако к аммиачному раствору $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ был добавлен PPh_4Cl . Отметим также, что кристаллы соединения **1** были также получены при добавлении в кристаллизацию Me_4NBr , Et_4NBr , Pr_4NBr , небольшого количества этилендиамина или $\text{N}_3\text{N}_3\text{N}'\text{N}'$ -тетраметилэтилендиамина вместо PPh_4Cl . При этом ни тетрафенилфосфоний, ни алкиламмонийные катионы, ни амины не вошли в состав образующегося соединения, однако привели к кристаллизации структуры **1**.

Работа выполнена при поддержке ГКН Тайваня и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 06-03-89503-ННС и 95WFD0300050 (Contract № RP06N02-2)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beauvais L.G., Shores M.P., Long J.R. // Chem. Mater. – 1998. – **10**, N 12. – P. 3783 – 3786.
2. Naumov N.G., Virovets A.V., Sokolov M.N. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. – 1998. – **37**, N 13-14. – P. 1943 – 1945.
3. Shores M.P., Beauvais L.G., Long J.R. // J. Amer. Chem. Soc. – 1999. – **121**, N 4. – P. 775 – 779.
4. Bennett M.V., Shores M.P., Beauvais L.G., Long J.R. // Ibid. – 2000. – **122**, N 28. – P. 6664 – 6668.
5. Наумов Н.Г., Вировец А.В., Федоров В.Е. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 3. – С. 609 – 638.
6. Naumov N.G., Virovets A.V., Fedorov V.E. // Inorg. Chem. Commun. – 2000. – **3**, N 2. – P. 71 – 72.
7. Bennett M.V., Beauvais L.G., Shores M.P., Long J.R. // J. Amer. Chem. Soc. – 2001. – **123**, N 33. – P. 8022 – 8032.
8. Mironov Y.V., Virovets A.V., Sheldrick W.S., Fedorov V.E. // Polyhedron. – 2001. – **20**, N 9-10. – P. 969 – 974.
9. Федоров В.Е., Наумов Н.Г., Миронов Ю.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 4. – С. 721 – 736.
10. Naumov N.G., Virovets A.V., Artemkina S.B. et al. // J. Solid State Chem. – 2004. – **177**, N 6. – P. 1896 – 1904.
11. Tarasenko M.S., Naumov N.G., Naumov D.Y. et al. // Polyhedron. – 2008. – **27**, N 11. – P. 2357 – 2364.
12. Миронов Ю.В., Федоров В.Е. // Изв. РАН. Сер. хим. – 2002. – № 4. – С. 529 – 539.
13. Efremova O.A., Mironov Y.V., Fedorov V.E. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2006, N 13. – P. 2533 – 2549.
14. Mironov Y.V., Fedorov V.E., Ijjaali I., Ibers J.A. // Inorg. Chem. – 2001. – **40**, N 24. – P. 6320 – 6323.
15. Mironov Y.V., Oeckler O., Simon A., Fedorov V.E. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2001, N 11. – P. 2751 – 2753.
16. Brylev K.A., Naumov N.G., Peris G. et al. // Polyhedron. – 2003. – **22**, N 25-26. – P. 3383 – 3387.
17. Mironov Y.V., Efremova O.A., Naumov D.Y. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2003, N 14. – P. 2591 – 2595.
18. Brylev K.A., Mironov Y.V., Naumov N.G. et al. // Inorg. Chem. – 2004. – **43**, N 16. – P. 4833 – 4838.
19. Brylev K.A., Sekar P., Naumov N.G. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2004. – **357**, N 3. – P. 728 – 732.
20. Mironov Y.V., Naumov N.G., Brylev K.A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2004. – **43**, N 10. – P. 1297 – 1300.
21. Brylev K.A., Pilet G., Naumov N.G. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – N 3. – P. 461 – 466.
22. Brylev K.A., Naumov N.G., Fedorov V.E., Ibers J.A. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, Прилож. – P. S127 – S133.
23. Имото Х., Наумов Н.Г., Вировец А.В. и др. // Там же. – 1998. – **39**, № 5. – С. 885 – 893.
24. Sheldrick G.M. SHELX-97. University of Göttingen, 1997.