

УДК 548.736; 546.36; 546.719; 546.221; 546.23

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ $Cs_4[Re_6S_8(OH)_6] \cdot 6H_2O$ И $Cs_4[Re_6Se_8(OH)_6] \cdot 8H_2O$ © 2007 **К.А. Брылев^{1,2*}, Ю.В. Миронов¹, С.-Дж. Ким^{2*}, В.Е. Федоров¹**¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Женский университет ЕВНА, Сеул, Республика Корея

Статья поступила 28 ноября 2006 г.

Соли $Cs_4[Re_6S_8(OH)_6] \cdot 6H_2O$ (**1**) и $Cs_4[Re_6Se_8(OH)_6] \cdot 8H_2O$ (**2**) получены в результате реакций $Re_6S_8Br_2$ и $Re_6Se_8Br_2$ с расплавом $CsOH$ с последующим растворением продуктов реакций в воде и кристаллизацией **1** и **2** из водных растворов. Строение соединений установлено рентгеноструктурным исследованием монокристаллов. Соединение **1** кристаллизуется в ромбической пространственной группе $Pbca$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 14,175(2)$, $b = 11,321(2)$, $c = 17,503(2)$ Å, $V = 2808,5(7)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 5,003$ г/см³; соединение **2** кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 9,020(4)$, $b = 9,127(4)$, $c = 10,289(4)$ Å, $\alpha = 79,589(7)$, $\beta = 75,829(7)$, $\gamma = 72,186(7)^\circ$, $V = 776,8(6)$ Å³, $Z = 1$, $d_{\text{выч}} = 5,402$ г/см³.

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

Получение растворимых солей, содержащих анионные октаэдрические кластерные комплексы рения, является важной задачей, поскольку они служат исходными соединениями в многочисленных реакциях, осуществляемых методами растворной химии. Одним из плодотворных подходов получения растворимых солей являются реакции "вырезания" кластерного ядра из предварительно синтезированных кластерных полимеров (реакции деполимеризации) с одновременным переводом кластерного комплекса в молекулярную растворимую форму. Путем деполимеризации $Re_6Q_8Br_2$ ($Q = S, Se$) и Re_6Te_{15} в расплаве KCN были получены кластерные комплексы $[Re_6Q_8(CN)_6]^{4-}$ ($Q = S, Se, Te$) [1–3], активно используемые в последние годы в качестве наноразмерных строительных блоков в дизайне координационных полимеров [4–9].

Недавно нами была предложена методика синтеза калиевых солей новых халькогидроксильных кластерных комплексов $[Re_6Q_8(OH)_6]^{4-}$ ($Q = S, Se$) (реакция деполимеризации $Re_6Q_8Br_2$ ($Q = S, Se$) в расплаве KOH) [10]. Гексагидроксиокомплексы $[Re_6Q_8(OH)_6]^{4-}$ оказались весьма интересными стартовыми соединениями, поскольку терминальные OH группы достаточно лабильны и могут быть замещены в мягких условиях другими лигандами, например, молекулами воды, галогенид-ионами и другими донорными лигандами [10]. Кроме того, было показано, что терминальные гидроксогруппы способны координировать катионы щелочноземельных металлов с образованием полимерных структур, т.е. выступать в роли мостиков [11]. В настоящей работе сообщается о синтезе и изучении кристаллической структуры цезиевых солей кластерных анионов $[Re_6Q_8(OH)_6]^{4-}$ ($Q = S, Se$), полученных путем деполимеризации $Re_6Q_8Br_2$ ($Q = S, Se$) в расплаве $CsOH$.

* E-mail: brylev@che.nsk.su, sjkim@ewha.ac.kr

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные кластерные полимеры $\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_2$ и $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$ были получены по описанным методикам [12, 13]. Соотношение тяжелых элементов в полученных солях определяли методом энергодисперсионного рентгеновского анализа с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6700F.

Синтез 1. 1 г $\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_2$ и 1,5 г CsOH загружали в стеклоуглеродный стакан. Накрытый керамической крышкой стакан помещали в нагретую до 280 °С печь и выдерживали в течение 30 мин, после чего извлекали из печи и остужали до комнатной температуры. Избыток CsOH растворяли в смеси этанол/вода, после чего остаток растворяли в воде. Полученный оранжевый раствор отфильтровывали от нерастворимых продуктов реакции и медленно упаривали до начала образования кристаллического осадка. Соотношение тяжелых атомов, полученное в результате энергодисперсионного рентгеновского анализа кристаллов, согласуется с таковым, полученным из PCA: соотношение Cs:Re:S соответствует 3,8:6,3:8 для $\text{H}_{18}\text{Cs}_4\text{O}_{12}\text{Re}_6\text{S}_8$ (**1**).

Синтез 2. Методика синтеза и выделения соединения **2** аналогична описанной для **1**, однако реакция проводилась при температуре 250 °С. Соотношение Cs:Re:Se соответствует 3,9:6,9:8 для $\text{H}_{22}\text{Cs}_4\text{O}_{14}\text{Re}_6\text{Se}_8$ (**2**).

Рентгеноструктурный анализ. Монокристаллы соединений для PCA были отобраны непосредственно из массы выделенного вещества. Кристаллографические и рентгендифракционные данные для определения кристаллических структур **1** и **2** получены по стандартной методике при комнатной температуре (**1**) и при температуре –103 °С (**2**) на монокристалльном автодифрактометре Bruker SMART APEX CCD (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,71073 \text{ \AA}$). Учет поглощения кристаллов проводили по интенсивности эквивалентных отражений при помощи программы SADABS [14].

Структуры решены прямым методом с последующим использованием разностных синтезов Фурье и уточнением позиционных и анизотропных тепловых параметров структурных моделей полноматричным МНК с помощью пакета программ SHELX-97 [15]. Положения атомов водорода молекул воды и OH групп не локализованы. Некоторые характеристики эксперимента и расчетов приведены в табл. 1; основные межатомные расстояния в кластерных анионах со-

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и параметры уточнения для соединений **1** и **2**

Параметр	1	2
Брутто-формула	$\text{H}_{18}\text{Cs}_4\text{O}_{12}\text{Re}_6\text{S}_8$	$\text{H}_{22}\text{Cs}_4\text{O}_{14}\text{Re}_6\text{Se}_8$
Молекулярный вес	2115,53	2526,70
Сингония	Ромбическая	Триклинная
Пространственная группа	$Pbca$	$P\bar{1}$
$a, b, c, \text{ \AA}$	14,175(2), 11,321(2), 17,503(2)	9,020(4), 9,127(4), 10,289(4)
$\alpha, \beta, \lambda, \text{ град.}$		79,589(7), 75,829(7), 72,186(7)
$V, \text{ \AA}^3$	2808,5(7)	776,8(6)
Z	4	1
$d_{\text{выч}}, \text{ г/см}^3$	5,003	5,402
$\mu, \text{ см}^{-1}$	315,01	373,18
Диапазон сбора данных по θ , град.	2,33—28,28	2,05—28,44
Интервалы индексов отражений	$-16 \leq h \leq 18, -14 \leq k \leq 11,$ $-23 \leq l \leq 21$	$-9 \leq h \leq 11, -11 \leq k \leq 12,$ $-10 \leq l \leq 13$
Число измерен./независ. отражений/ R_{int}	16142 / 3352 / 0,0566	4847 / 3441 / 0,0342
Число уточняемых параметров	137	146
$R1 / wR2 (I > 2\sigma)$	0,0333 / 0,0820	0,0537 / 0,1372
$R1 / wR2$ (по всем отражениям)	0,0396 / 0,0851	0,0665 / 0,1429
GOOF	1,048	0,981
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}, \text{ e \AA}^{-3}$	3,349 / –2,896	5,955 / –3,598

Т а б л и ц а 2

Основные длины связей d , Å в кластерных анионах в структурах **1** и **2***

Структура 1					
Связь	d	Связь	d	Связь	d
Re—Re					
Re(1)—Re(2)	2,5995(5)	Re(1)—Re(3) ^{#1}	2,5910(5)	Re(2)—Re(3) ^{#1}	2,5990(5)
Re(1)—Re(2) ^{#1}	2,5898(5)	Re(2)—Re(1) ^{#1}	2,5898(5)	Среднее	2,594(5)
Re(1)—Re(3)	2,5968(5)	Re(2)—Re(3)	2,5873(5)		
Re—S					
Re(1)—S(1)	2,4401(19)	Re(2)—S(1)	2,4218(19)	Re(3)—S(1) ^{#1}	2,4190(19)
Re(1)—S(2)	2,4010(19)	Re(2)—S(2)	2,427(2)	Re(3)—S(2)	2,4072(19)
Re(1)—S(3)	2,4110(19)	Re(2)—S(3) ^{#1}	2,422(2)	Re(3)—S(3)	2,4209(19)
Re(1)—S(4)	2,4160(19)	Re(2)—S(4) ^{#1}	2,4144(19)	Re(3)—S(4) ^{#1}	2,421(2)
				Среднее	2,42(9)
Re—O					
Re(1)—O(1)	2,086(5)	Re(3)—O(3)	2,063(5)		
Re(2)—O(2)	2,070(6)	Среднее	2,073(11)		
Структура 2					
Связь	d	Связь	d	Связь	d
Re—Re					
Re(1)—Re(2)	2,6103(11)	Re(1)—Re(3) ^{#1}	2,6124(13)	Re(3)—Re(1) ^{#1}	2,6124(12)
Re(1)—Re(2) ^{#1}	2,6168(11)	Re(2)—Re(3)	2,6210(12)	Среднее	2,615(4)
Re(1)—Re(3)	2,6199(12)	Re(2)—Re(3) ^{#1}	2,6115(13)		
Re—Se					
Re(1)—Se(1)	2,5455(17)	Re(2)—Se(1)	2,5535(17)	Re(3)—Se(1) ^{#1}	2,5289(17)
Re(1)—Se(2)	2,5425(18)	Re(2)—Se(2)	2,5272(18)	Re(3)—Se(2)	2,5299(18)
Re(1)—Se(3)	2,5598(18)	Re(2)—Se(3) ^{#1}	2,5358(18)	Re(3)—Se(3)	2,5239(17)
Re(1)—Se(4)	2,5371(18)	Re(2)—Se(4) ^{#1}	2,5340(18)	Re(3)—Se(4) ^{#1}	2,5223(17)
				Среднее	2,537(12)
Re—O					
Re(1)—O(1)	2,059(9)	Re(3)—O(3)	2,092(9)		
Re(2)—O(2)	2,070(10)	Среднее	2,074(17)		

*Атомы преобразованы следующими операциями симметрии: $-x, -y+1, -z$ (^{#1} в **1**) и $-x, -y+1, -z+1$ (^{#1} в **2**).

единений **1** и **2** приведены в табл. 2. Кристаллографические данные в формате cif для **1** и **2** задепонированы под номерами CSD-391388 и CSD-391387 соответственно 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/ecid/Internet/en/DB/icsd/depot_anforderung.html).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кластерные полимеры Re₆Q₈Br₂ (Q = S, Se) представляют собой трехмерный каркас, в котором кластерные ядра {Re₆Q₈} связаны друг с другом через мостики Re—Br—Re и Re₂Q₂, что наглядно можно представить, записав формулу с использованием обозначений Шеффера [16]:

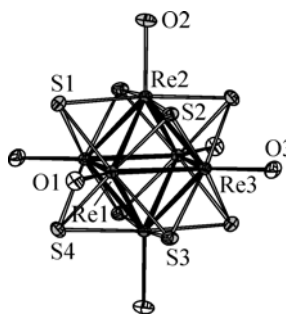


Рис. 1. Строение аниона $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ в структуре **1** (тепловые эллипсоиды 50%-й вероятности). Атомы водорода не показаны

$\{\text{Re}_6\text{Q}_6^i\text{Q}_{2/2}^{i-a}\}\text{Q}_{2/2}^{a-i}\text{Br}_{4/2}^{a-a}$. Ранее нами было показано, что взаимодействие таких полимеров с расплавом цианида или гидроксида калия приводит к "вырезанию" кластерного ядра с образованием анионных кластерных комплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ соответственно [1, 2, 10]. Аналогичный подход был использован в настоящей работе для синтеза цезиевых солей анионных октаэдрических халькогидроксильных кластерных комплексов рения. В результате реакции $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) с расплавом CsOH были получены и охарактеризованы методом PCA соли состава $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1**) и $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**2**). Анионы $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ в описываемых соединениях имеют строение, типичное для октаэдрических кластерных комплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{L}_6]$: октаэдр Re_6 вписан в куб, образованный восемью атомами халькогена (Q), координированными по μ_3 -типу; дополнительно каждый атом рения связан с атомом кислорода терминального OH лиганда. Основные длины связей в кластерных анионах (см. табл. 2) не отличаются от таковых, найденных в солях $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) [10]. Хотя расстояния $\text{Re}-\text{Re}$ и $\text{Re}-\text{Q}$ заметно короче в тиокластере по сравнению с селеновым, расстояния $\text{Re}-\text{O}$ в обоих комплексах фактически одинаковы.

В отличие от изоструктурных друг другу калиевых солей $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, цезиевые соли тио- и селенового кластеров содержат различное количество кристаллизационных молекул воды, в результате соединение **1** кристаллизуется в ромбической пространственной группе $Pbca$ с четырьмя формульными единицами в элементарной ячейке, а **2** — в триклинной пространственной группе, и элементарная ячейка содержит одну формульную единицу.

Все атомы в структуре **1** имеют полную заселенность и располагаются в общих позициях. Кластерные анионы $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ (рис. 1), образованные тремя независимыми атомами рения и кислорода и четырьмя атомами серы, занимают centrosymmetricheskuyu частную позицию $4b$ ($0, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$). Фрагмент упаковки в структуре **1** показан на рис. 2. Помимо кулоновского взаимодействия между катионами Cs^+ и анионами $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ в соединении реализуется трехмерная система водородных связей между кластерными комплексами и моле-

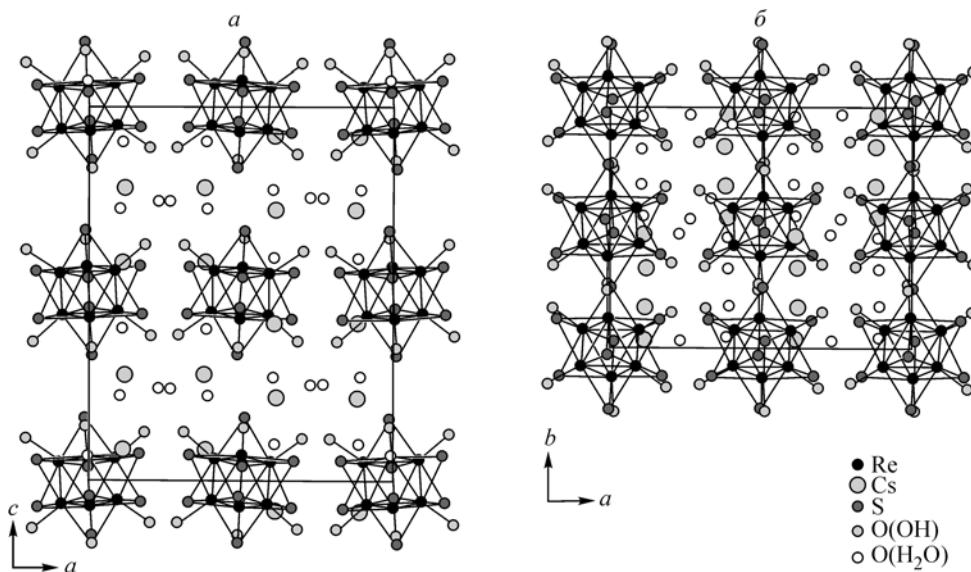


Рис. 2. Элементарная ячейка в структуре **1**: *a* — вид вдоль оси *b*; *b* — вид вдоль оси *c*. Атомы водорода не показаны

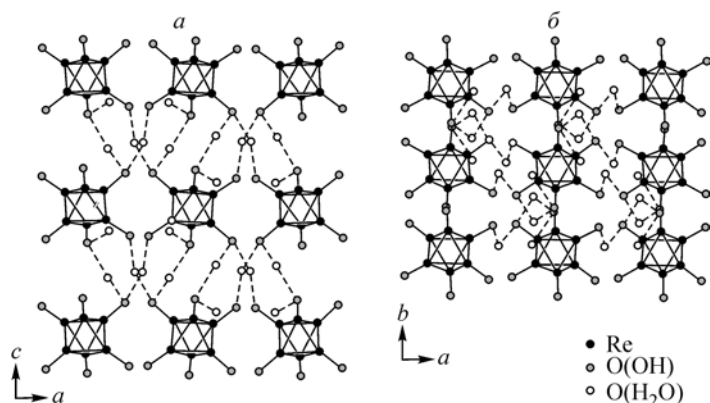


Рис. 3. Схема образования системы водородных связей (штриховая линия) между терминальными OH^- лигандами кластерных анионов и кристаллизационными молекулами воды в структуре **1**: *a* — вид вдоль оси *b*; *b* — вид вдоль оси *c*. Атомы водорода, серы и катионы цезия не показаны

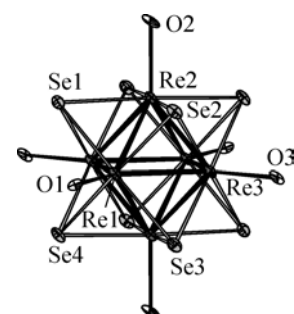


Рис. 4. Строение аниона $[Re_6Se_8(OH)_6]^{4-}$ в структуре **2** (тепловые эллипсоиды 50%-й вероятности). Атомы водорода не показаны

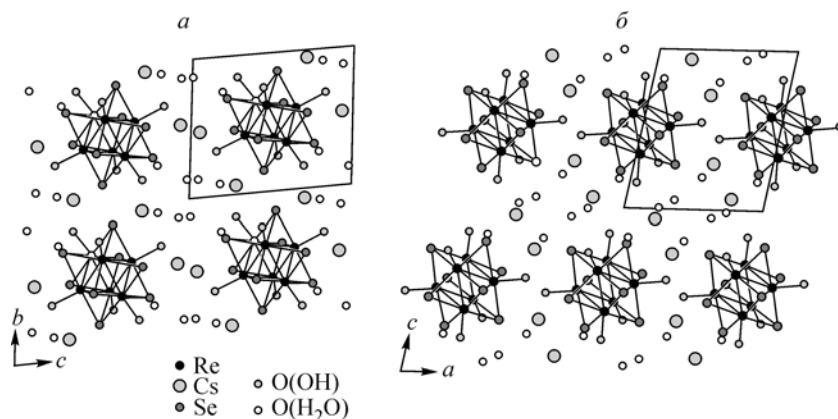


Рис. 5. Фрагмент упаковки в структуре **2**: *a* — вид вдоль оси *a*; *b* — вид вдоль оси *b*. Атомы водорода не показаны

кулами кристаллизационной воды (рис. 3), где расстояния между атомами кислорода OH^- лигандов и молекул H_2O колеблются в диапазоне 2,73—2,85 Å.

Как и в **1**, в структуре **2** все атомы имеют полную заселенность и занимают общие позиции. Центр кластерного аниона $[Re_6Se_8(OH)_6]^{4-}$ (рис. 4) совпадает с центросимметричной частной позицией $1g (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. На рис. 5 показан фрагмент упаковки в структуре **2**. Гидроксогруппы кластерных анионов и кристаллизационные молекулы воды образуют систему водородных связей (расстояния между соответствующими атомами кислорода колеблются от 2,74 до 2,85 Å), образуя слои, параллельные плоскости *ac* (рис. 6). Кратчайшее расстояние между атомами кислорода молекул воды, лежащими в соседних слоях, составляет 2,99 Å.

Таким образом, нами были получены и методом РСА изучены цезиевые соли халькогидроксильных октаэдрических кластерных анионов $Cs_4[Re_6S_8(OH)_6] \cdot 6H_2O$ и $Cs_4[Re_6Se_8(OH)_6] \cdot 8H_2O$. Кристаллические структуры обеих солей представляют собой упаковку анионов $[Re_6Q_8(OH)_6]^{4-}$ ($Q = S, Se$), катионов цезия и молекул кристаллизационной воды, образующих с гидроксогруппами кластерных комплексов протяженную систему водородных связей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 06-03-89503-ННС), фонда Корейского министерства образования (Ministry of Education and Human Resource Development) (проект KRF-2005-210-C00015), госконтракта № 02.513.11.3047 и 02.445.11.7387.

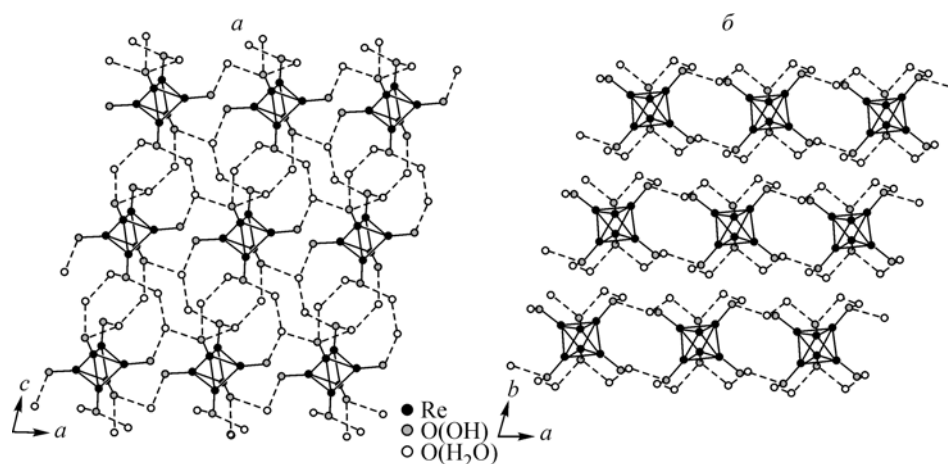


Рис. 6. Схема образования системы водородных связей (штриховая линия) между терминальными OH^- лигандами кластерных анионов и кристаллизационными молекулами воды в структуре **2**: *a* — вид вдоль оси *b*; *b* — вид вдоль оси *c*. Атомы водорода, селена и катионы цезия не показаны

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Наумов Н.Г., Вировец А.В., Миронов Ю.И. и др. // Укр. химии. журн. – 1999. – **65**, № 5-6. – С. 21 – 27.
2. Наумов Н.Г., Вировец А.В., Подберезская Н.В., Федоров В.Е. // Журн. структур. химии. – 1997. – **38**, № 5. – С. 1018 – 1024.
3. Имото Х., Наумов Н.Г., Вировец А.В. и др. // Там же. – 1998. – **39**, № 5. – С. 885 – 893.
4. Naumov N.G., Virovets A.V., Sokolov M.N. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. – 1998. – **37**, N 13-14. – P. 1943 – 1945.
5. Beauvais L.G., Shores M.P., Long J.R. // J. Amer. Chem. Soc. – 2000. – **122**, N 12. – P. 2763 – 2772.
6. Kim Y., Park S.M., Nam W., Kim S.J. // Chem. Commun. – 2001, N 16. – P. 1470 – 1471.
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. Федоров В.Е., Наумов Н.Г., Миронов Ю.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 4. – С. 721 – 736.
9. Pilet G., Perrin A. // Comptes Rendus Chimie. – 2005. – **8**, N 11-12. – P. 1728 – 1742.
10. Yarovoi S.S., Mironov Y.V., Naumov D.Y. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – N 19. – P. 3945 – 3949.
11. Mironov Y.V., Fedorov V.E., Bang H.J., Kim S.J. // Ibid. – 2006. – N 3. – P. 553 – 557.
12. Fischer C., Alonso-Vante N., Fiechter S. et al. // J. Alloys Compounds. – 1992. – **178**. – P. 305 – 314.
13. Speziali N.L., Berger H., Leicht G. et al. // Mater. Res. Bull. – 1988. – **23**, N 11. – P. 1597 – 1604.
14. Sheldrick G.M. SADABS, absorption corrections for area detector data. – Göttingen University, Germany, 1997.
15. Sheldrick G.M. SHELX-97. Release 97-2. – Göttingen University, Germany, 1998.
16. Schafer H., Schnering H.G. // Angew. Chem. – 1964. – **76**, N 20. – P. 833 – 849.