

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК: 546.719+546.94+539.26+548.737

МОТИВ ТРЕХСЛОЙНОЙ ПЛОТНЕЙШЕЙ УКЛАДКИ КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ В СТРУКТУРЕ
[RhPy₄Cl₂]₄[Re₆S₈(CN)₆]₄·1,5H₂O© 2008 Е. А. Шушарина¹, К. В. Юсенко², Н. В. Куратьева², И. А. Байдина²,
С. А. Громилов^{2*}¹Новосибирский государственный университет²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 2 июля 2007 г.

Проведено рентгеноструктурное исследование [RhPy₄Cl₂]₄[Re₆S₈(CN)₆]₄·1,5H₂O (Py — пиридин). В кластерном анионе расстояния Re—Re лежат в интервале 2,6063(2)—2,6125(2) Å. Для двух кристаллографически независимых комплексных катионов расстояния <Rh—N> 2,060, <Rh—Cl> 2,336 Å. Обнаружен мотив трехслойной плотнейшей упаковки — анионы [Re₆S₈(CN)₆]⁴⁻ следуют вершинам ромбоэдра с параметрами: $a_k \approx 15,5 \text{ \AA}$, $\alpha_k \approx 61^\circ$.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, родий, рений, кластер, кристаллохимия.

В [1] была описана кристаллическая структура [Rh(NH₃)₅Cl]₂[Re₆S₈(CN)₆]₃·3H₂O, показано, что кластерные анионы следуют узлам псевдогексагональной подрешетки с параметрами: $a_k \approx 11$, $c_k \approx 8,7 \text{ \AA}$. Представляется интересным проследить за изменением способа упаковки анионов при изменении размеров и числа комплексных катионов. В настоящей работе описано получение и исследование соли, в состав которой входят сульфацианидный кластерный анион [Re₆S₈(CN)₆]⁴⁻ и катион [RhPy₄Cl₂]⁺ (Py — пиридин).

Монокристаллы соли выращивали следующим образом. U-образную трубку наполовину заполняли горячим 3%-м водным раствором агарозы и давали ему застыть. В одно колено трубки добавляли водный раствор 3—5 мг [RhPy₄Cl₂]Cl в 0,5 мл воды, в другое — раствор 3—5 мг Cs₃K[Re₆S₈(CN)₆]₂·2H₂O в 0,5 мл воды. Исходные соединения синтезировали по методикам, описанным в [2, 3]. Открытые концы трубки плотно закрывали и оставляли ее в темном месте. Через 6 месяцев (в результате диффузии растворов) в геле образовались прозрачные желто-оранжевые кристаллы.

Рентгеноструктурный анализ монокристалла проведен на дифрактометре Bruker X8 APEX (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор, область углов θ 1,95—28,30°, 43558 измеренных отражений) при температуре 150 К. Полнота сбора данных по $\theta = 25,00^\circ$ составляет 99,3 %. Структура расшифрована стандартным методом тяжелого атома и уточнена в анизотропном приближении. Все вычисления были выполнены по комплексу программ SHELX-97 [4]. Окончательное уточнение кристаллической структуры проведено в полноматричном приближении по 13190 независимым отражениям, $R1 = 0,0387$ ($wR2 = 0,0510$). Для 10996 отражений с $I > 2\sigma(I)$ — $R1 = 0,0275$ ($wR2 = 0,0488$). S-фактор по F^2 составляет 1,020. Исследование показало, что синтезированная соль содержит молекулы кристаллизационной воды. Их наличие подтверждено данными ИК спектроскопии. Кристаллографические данные C₈₆H₈₃C₁₈N₂₂O_{1,50}Re₆Rh₄S₈: $a = 14,8720(3)$, $b = 22,9672(5)$, $c = 15,8011(3) \text{ \AA}$, $\beta = 99,774(1)^\circ$,

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

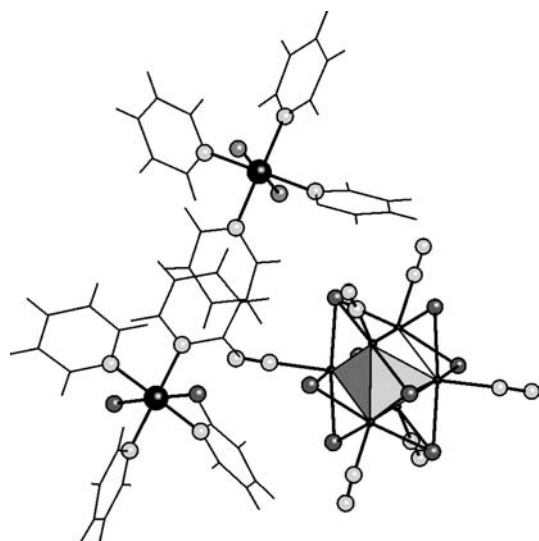


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры $[\text{RhPy}_4\text{Cl}_2]_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$

$V = 5318,81(19) \text{ \AA}^3$, пространственная группа $P2(1)/n$, $Z = 2$, молекулярный вес 3517,66, $d_{\text{выч}} = 2,196 \text{ г/см}^3$. Координаты и тепловые параметры атомов депонированы в Кембриджском банке структурных данных [5] — CCDC 652210.

Кристаллическая структура $[\text{RhPy}_4\text{Cl}_2]_4 \times [\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ является островной (рис. 1), она построена из катионов $[\text{RhPy}_4\text{Cl}_2]^+$, сульфоницидных кластерных анионов $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ и молекул кристаллизационной воды. Указанные фрагменты связаны между собой системой водородных связей. Среди кратчайших расстояний следует отметить: $\text{O} \dots \text{O}$ 2,59, 2,73 и 2,81 \AA ; $\text{O} \dots \text{N}(\text{CN})$ 3,07; $\text{O} \dots \text{H}$ 3,30 и $\text{O} \dots \text{Cl}$ 3,32 \AA .

В анионе расстояния $\text{Re}—\text{Re}$ лежат в интервале 2,6063(2)—2,6125(2) \AA , а расстояния $\text{Re}—\text{S}$ 2,400(1)—2,419(1) \AA , что хорошо соответствует литературным данным (см., например, [6]). В двух кристаллографически независимых комплексных катионах длины связей $\langle \text{Rh}—\text{N} \rangle$ и $\langle \text{Rh}—\text{Cl} \rangle$ равны 2,060 и 2,336 \AA соответственно. Отклонения валентных углов $\text{N}—\text{Rh}—\text{N}$ от 90° не превышают $2,0^\circ$, а углов $\text{Cl}—\text{Rh}—\text{Cl}$ от $180^\circ—1,9^\circ$. В катионе $\text{Rh}(1)$ углы между нормалью к экваториальной плоскости (проходящей через 4 атома азота) и плоскостям пиридиновых колец лежат в интервале $44,7—52,3^\circ$. В катионе $\text{Rh}(2)$ аналогичный интервал заметно шире — $38,7—58,5^\circ$.

Для определения общего мотива построения структуры использована методика [7]. Так же как и в [1], при определении числа тяжелых фрагментов мы ориентировались только на число анионов. Анализ теоретической дифрактограммы показал, что наиболее симметричная подрешетка может быть выделена при использовании двух симметрично связанных семейств плоскостей $(0 -1 -1)$, $(0 -1 1)$ и семейства $(1 1 0)$. Векторы трансляционной подрешетки: $\mathbf{a}_\tau = \mathbf{a}/2 - \mathbf{b}/2 - \mathbf{c}/2$, $\mathbf{b}_\tau = \mathbf{a}/2 - \mathbf{b}/2 + \mathbf{c}/2$, $\mathbf{c}_\tau = \mathbf{a}$. Значения параметров подъячейки: $a_\tau = 16,42$, $b_\tau = 15,15$, $c_\tau = 14,87 \text{ \AA}$, $\alpha_\tau = 66,28$, $\beta_\tau = 57,68$, $\gamma_\tau = 59,91^\circ$, т.е. мотив взаимного расположения анионов $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ можно описать ромбоэдром с параметрами: $a_\tau \approx 15,5(7) \text{ \AA}$, $\alpha_\tau \approx 61(4)^\circ$ (рис. 2). Близость угла α_τ к 60° означает возможность перехода к искаженной гранецентрированной кубической ячейке с параметром $a_\tau \approx 21,9 \text{ \AA}$. В трехслойной плотнейшей укладке анионов тетраэдрические и октаэдрические пустоты заняты комплексными катионами $[\text{RhPy}_4\text{Cl}_2]^+$ с участием атомов $\text{Rh}(2)$ и $\text{Rh}(1)$ соответственно.

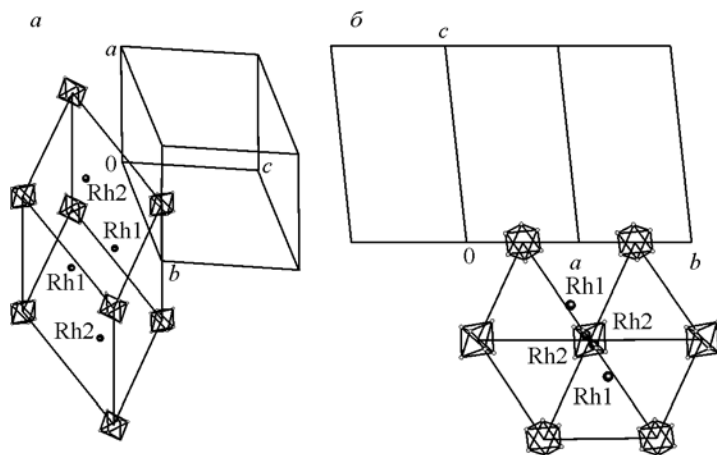


Рис. 2. Псевдоромбоэдрический мотив взаимного расположения кластерных анионов $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ в кристаллической структуре $[\text{RhPy}_4\text{Cl}_2]_4 \times [\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$: a — ось ромбоэдра лежит в плоскости рисунка, b — перпендикулярна ей и совпадает с направлением $[2 -1 0]$

Авторы выражают благодарность д.х.н. Н.Г. Наумову за любезно предоставленное соединение $\text{Cs}_3\text{K}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$.

Работа выполнена при поддержке Интеграционного проекта ОХНМ 2006-2008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Громилов С.А., Юсенко К.В., Шушарина Е.А. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 5. – В печати.
2. Gillard R.D., Osborn J.A., Wilkinson G. // J. Chem. Soc. – 1965. – **3**. – P. 1951 – 1965.
3. Naumov N.G., Virovets A.V., Mironov Y.I. et al. // Укр. хим. журн. – 1999. – **65**, № 5. – С. 21 – 27.
4. Bruker (2004). APEX (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) and SHELXTL (Version 6.12). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. Release 97-1. – University of Göttingen, 1997.
5. Allen F., Kennard O. // Chem. Design Automat. News. – 1993. – **8**, N 1. – P. 31 – 37.
6. Наумов Н.Г., Вировец А.В., Федоров В.Е. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 3. – С. 609 – 638.
7. Борисов С.В. // Там же. – 1986. – **27**, № 3. – С. 164 – 167.