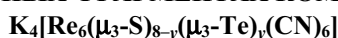


УДК 548.736:546.32.719

Н.В. ПОДБЕРЕЗСКАЯ, А.В. ВИРОВЕЦ, Ю.В. МИРОНОВ, Л.П. КОЗЕЕВА,  
Н.Г. НАУМОВ, В.Е. ФЕДОРОВСТАТИСТИЧЕСКАЯ НЕУПОРЯДОЧЕННОСТЬ АТОМОВ ХАЛЬКОГЕНА В  
КЛАСТЕРНЫХ ФРАГМЕНТАХ КОМПЛЕКСОВ

Проведено рентгеноструктурное исследование трех кристаллов  $\text{K}_4[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_{8-y}(\mu_3\text{-Te})_y(\text{CN})_6]$  — представителей непрерывного ряда твердых растворов, полученных высокотемпературными реакциями с использованием различных исходных веществ. Сингония кристаллов кубическая, пр. гр. *Ia3*. Исследована статистическая неупорядоченность атомов халькогенов в кластерных фрагментах  $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_{8-y}(\mu_3\text{-Te})_y(\text{CN})_6]$  по данным для трех кристаллов. Полученные результаты показывают различное влияние степени статистической неупорядоченности Te и S на метрические характеристики структур.

Соединения рения, содержащие октаэдрический кластерный фрагмент  $[\text{Re}_6\text{X}_8]$ , где в качестве  $\mu_3$ -X-лигандов выступают сера, селен, теллур, в последнее время привлекают пристальное внимание исследователей [1—6]. Установлено, что теллуридные лиганды в кластерном ядре  $[\text{Re}_6\text{X}_8]$  могут замещаться атомами других халькогенов (S, Se). Например, в теллуриде рения  $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$  [2] можно последовательно заместить все восемь “внутренних” теллуридных лигандов на атомы серы или селена, при этом образующиеся фазы с физико-химической точки зрения можно рассматривать как непрерывный ряд твердых растворов замещения  $[\text{Re}_6\text{Te}_{8-y}\text{X}_y]\text{Te}_7$ , X = S, Se [7—9]. В работе [10] исследовано взаимодействие указанных твердых растворов с расплавом цианида калия, которое приводит к “вырезанию” кластерного ядра  $[\text{Re}_6\text{X}_8]$  из полимерной структуры и образованию солей состава  $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Te}_{8-y}\text{X}_y(\text{CN})_6]$ , X = S, Se. Исследование растворов полученных солей методом ЯМР на ядрах  $^{77}\text{Se}$  и  $^{125}\text{Te}$  показало, что при любом соотношении халькогенов подобные соли в действительности не являются индивидуальными соединениями, а содержат набор различных химических форм и их изомеров, различающихся по значению *y* и расположению атомов серы (селена) и теллура в кластерном ядре. Эта ситуация подобна равновесиям в реакциях ступенчатого замещения лигандов, хорошо известного для моноядерных комплексов [11].

Ранее [12, 13] нами исследованы кристаллы состава  $\text{Cs}_3\text{K}[\text{Re}_6\text{S}_{8-y}\text{Te}_y(\text{CN})_6]$  и показано, что в кластерном ядре атомы теллура преимущественно занимают две вершины куба в *транс*-положении. При этом состав соединения и положение атомов Te контролируются катионным окружением.

В данной работе методом рентгеноструктурного анализа исследована статистическая неупорядоченность атомов серы и теллура в занимаемых ими позициях в монокристаллах  $\text{K}_4[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_{8-y}(\mu_3\text{-Te})_y(\text{CN})_6]$ , полученных разными способами. Предварительные результаты опубликованы нами в [14].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$Re_6Te_{15}$  получали из простых веществ в вакуумированной кварцевой ампуле при температуре 900 °С. Другие вещества использовали в виде продажных реагентов. KSCN предварительно сушили в вакууме при нагревании.

Соли  $K_4[Re_6(\mu_3-S)_{8-y}(\mu_3-Te)_y(CN)_6]$  получали двумя способами.

**Способ 1.** Темно-красные кристаллы (I), пригодные для рентгеноструктурного анализа, были отобраны из реакционной смеси, полученной при взаимодействии в вакуумированной кварцевой ампуле металлического рения, элементарного теллура и роданида калия, взятых в соотношении 1:1:1 при температуре 600 °С в течение 48 ч.

**Способ 2.**  $Re_6Te_{15}$  и KSCN, взятые в соотношении 1:12, нагревали в вакуумированной кварцевой ампуле до температуры 630 °С и медленно охлаждали со скоростью 8 град/сут до 450 °С. Выдерживали реакционную смесь при этой температуре в течение 48 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры со скоростью 20 град/сут. Кристаллы из отвердевшего плава извлекали обработкой в этиловом спирте. Для рентгеноструктурного анализа были отобраны два кристалла (II, III) разного оттенка оранжево-красного цвета. Соответствие между массой синтезированного вещества и отобранными для дальнейшего исследования монокристаллами контролировали посредством индифференцирования порошковых дифрактограмм.

Параметры кубических элементарных ячеек и интенсивности отражений получены по стандартной методике от монокристаллов в форме пластинки (II) и прямоугольных призм (I, III) на автодифрактометре Enraf Nonius CAD-4 при комнатной температуре с использованием излучения  $MoK_\alpha$  и графитового монохроматора (табл. 1). Поглощение для всех кристаллов учтено по трем кривым азимутального

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические характеристики и детали дифракционных экспериментов для соединений I, II и III

	I	II	III
Формула	$K_4[Re_6S_{6,51}Te_{1,49}(CN)_6]$	$K_4[Re_6S_{6,97}Te_{1,03}(CN)_6]$	$K_4[Re_6S_{6,88}Te_{1,13}(CN)_6]$
Формульный вес	14631,3	14330,4	14349,5
Сингония	Кубическая	Кубическая	Кубическая
Пр. группа, Z	$Ia\bar{3}$ , 8	$Ia\bar{3}$ , 8	$Ia\bar{3}$ , 8
a, Å	17,328(3)	17,309(4)	17,278(4)
$V_{яч}$ , Å <sup>3</sup>	5203(1)	5186(1)	5158(1)
$d_{выч}$ , г/см <sup>3</sup>	4,670	4,576	4,620
$\rho$ , см <sup>-1</sup>	306,2	302,5	305,1
Размер кристалла, мм	0,12 × 0,16 × 0,16	0,05 × 0,10 × 0,16	0,36 × 0,40 × 0,44
2 $\theta_{max}$ , град	52	50	52
Изм./независ. $F_{hkl}$	2833/840	2528/744	2802/841
Независ. набл. $F_{hkl}$	576 ( $R_{int} = 0,1042$ )	490 ( $R_{int} = 0,0530$ )	702 ( $R_{int} = 0,1332$ )
Коэф. пропуск.	0,7336 ÷ 1,2664	0,6085 ÷ 1,3915	0,5005 ÷ 1,4995
$R(F)^*$ набл./все	0,0298/0,0583	0,0378/0,0806	0,0335/0,0436
$wR(F^2)^*$ набл./все	0,0521/0,0560	0,0624/0,0668	0,0545/0,0568
GOOF для всех	0,806	1,001	0,921

\* Значения R-факторов для соединений I, II, III без учета статистического замещения теллура и серы для  $F_{набл}$  составляют 0,0465; 0,0632 и 0,0654 соответственно.

Т а б л и ц а 2

Координаты атомов ( $\times 10^4$ ), состав атомных позиций и эквивалентные тепловые параметры ( $\text{\AA} \times 10^3$ ) для соединений I, II и III

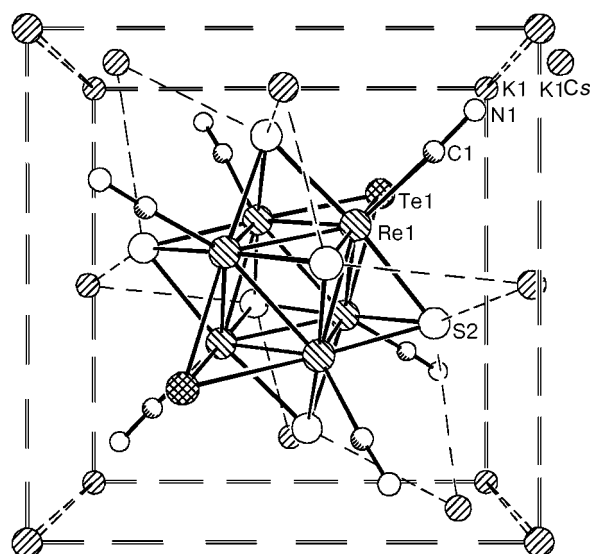
Соединение	Атом	Содержание Те, %	x	y	z	$U_{\text{экв}}^*$
I	Re(1)		0354(1)	4340(1)	0760(1)	016(1)
II			0354(1)	4340(1)	0760(1)	017(1)
III			0353(1)	4339(1)	0760(1)	006(1)
I	Te(1)	63,8(2)	-1090(1)	3910(1)	1090(1)	028(1)
II		51,7(4)	-1085(1)	3915(1)	1085(1)	028(2)
III		51,8(2)	-1085(1)	3915(1)	1085(1)	019(1)
I	S(2)	3,6(5)	0224(2)	5426(2)	1639(2)	028(1)
II		0,0(6)	0236(3)	5425(3)	1636(3)	021(2)
III		1,5(3)	0228(1)	5417(1)	1630(1)	013(1)
I	C(1)		0802(8)	3566(7)	1592(7)	025(3)
II			0807(13)	3561(14)	1598(14)	039(6)
III			0784(6)	3554(6)	1596(6)	016(2)
I	N(1)		1064(8)	3148(7)	2009(7)	042(3)
II			1068(11)	3124(11)	2041(11)	044(6)
III			1056(6)	3139(5)	2034(5)	035(3)
I	K(1Cs)		0	2500	3074(3)	097(3)
II			0	2500	3075(5)	089(3)
III			0	2500	3078(3)	079(2)
I	K(1)		-2500	2500	2500	041(2)
II			-2500	2500	2500	039(3)
III			-2500	2500	2500	026(1)

\*  $U_{\text{экв}}$  определен как одна треть нормализованного тензора  $U_{ij}$ .

сканирования. Структуры расшифрованы прямым методом по программе SHELXS-86 [15] и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении по программе SHELXL-93 [16]. Координаты атомов, эквивалентные тепловые параметры и содержание атомов халькогена в разных по кратности кристаллографических позициях приведены в табл. 2.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При проведении синтеза соединения  $\text{K}_4[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_{8-y}(\mu_3\text{-Te})_y(\text{CN})_6]$  путем взаимодействия металлического рения, теллура и роданида калия было установлено, что реакция рения с роданидом калия не идет вплоть до 800 °С. Снижение температуры реакции до 600 °С дает возможность предположить, что процесс проходит через стадию образования теллурида рения. Это же подтверждается более мягкими условиями синтеза соединения при взаимодействии гексаядерного теллурида рения с роданидом калия. Оба способа приводят к образованию смешанных по халькогену октаэдрических кластерных соединений. В каждом из опытов были найдены кристаллы, отчетливо различающиеся по цвету — от оранжевого до темно-красного. В связи с этим встала задача исследования разных по цвету (I—III, см. табл. 1) кристаллов из разных синтезов с целью определения их состава, симметрии, мет-



Строение соединений I, II, III (1/8 часть элементарной ячейки)  
в проекции вдоль оси  $z$ .  
Невалентные контакты S(2)...K(1Cs) показаны штриховыми линиями

рики элементарных ячеек и возможной зависимости цвета кристаллов от количественного соотношения между теллуром и серой.

Анализ данных, полученных в результате рентгеноструктурного исследования, показывает, что все кристаллы изоструктурны друг другу и ранее изученному  $Cs_3K[Re_6S_{8-y}Te_y(CN)_6]$  (IV) [12, 13].

Кластерные анионы в I—III, как и в IV, располагаются на непересекающихся тройных осях пр. гр.  $Ia\bar{3}$ , занимая позиции с точечной симметрией  $\bar{3}$  (см. рисунок). При этом в структурах имеются две кристаллографически независимые позиции, занятые атомами халькогена и условно обозначаемые нами X(1) и X(2). Позиция X(1) располагается на тройной оси, а X(2) — в общем положении. Обе они статистически заняты атомами серы и теллура. С учетом действия элементов симметрии состав аниона может быть условно записан как  $[Re_6(\mu_3-X(1))_2(\mu_3-X(2))_6(CN)_6]^{4-}$ . В табл. 2 и на рисунке позиция X(1) обозначена Te(1), поскольку в ней, как оказалось, преобладает Te, а позиция X(2) — S(2), так как в ней преобладает S. Заполнение позиций X(1) и X(2) с учетом их кристаллографических кратностей, найденное в результате уточнения структур, приведено в табл. 3.

Различное заполнение позиций X(1) и X(2) атомами теллура хорошо согласуется с их катионным окружением. Как уже отмечалось ранее в [1], для цезиево-калиевой соли IV позиция X(2), не содержащая теллура, имеет два достаточно коротких контакта с катионами  $Cs^+$ , в то время как X(1) располагается в своеобразной катионной полости. Это явление было названо

Т а б л и ц а 3  
Заполнение позиций (с учетом их кратностей  
в пр. гр.  $Ia\bar{3}$ ) в соединениях I, II и III

Позиция		Заселенность позиций		
		I	II	III
X(1) $\equiv$ Te(1)	Te	0,212(2)	0,172(4)	0,172(2)
	S	0,121(2)	0,161(4)	0,161(2)
	$\Sigma$	1/3	1/3	1/3
X(2) $\equiv$ S(2)	Te	0,036(5)	0,000(6)	0,985(3)
	S	0,964(5)	1,000(6)	0,015(3)
	$\Sigma$	1	1	1

Т а б л и ц а 4  
Длины связей (Å) в соединениях I, II и III

Связь*	Соединение		
	I	II	III
Re(1)—Re(1)#1	2,616(1)	2,613(1)	2,608(1)
Re(1)—Re(1)#2	2,613(1)	2,610(1)	2,609(1)
Te(1)—Re(1)	2,672(2)	2,657(3)	2,651(2)
S(2)—Re(1)	2,430(3)	2,424(5)	2,403(2)
S(2)—Re(1)#1	2,408(3)	2,417(5)	2,395(2)
S(2)—Re(1)#3	2,421(3)	2,408(5)	2,404(2)
Re(1)—C(1)	2,12(1)	2,13(3)	2,12(1)
C(1)—N(1)	1,12(2)	1,17(3)	1,14(1)

\* Атомы связаны с исходными операциями симметрии: #1  $-z, 1/2 + x, 1/2 - y$ ; #2  $z, 1/2 - x, y - 1/2$ ; #3  $1/2 - y, 1/2 + z, x$ .

бы, для кристалла I с наибольшим валовым содержанием Те и параметры, и меж-атомные расстояния Re—X должны иметь наибольшие значения. Действительно, сравнение параметров элементарных ячеек как будто бы дает такую зависимость, но при анализе межатомных расстояний Re—S(2) (табл. 4) оказывается, что одно из расстояний меньше, чем аналогичное в II и III. Отличие этих расстояний в каждом из трех соединений от их средних значений (2,420; 2,416 и 2,401 Å) говорит лишь об асимметричном положении  $\mu_3$ -X(2)-мостиковых позиций относительно граней октаэдра, связанных осью 3. Такая же асимметрия в расстояниях Re—S(2), но с другим разделением между связываемыми атомами наблюдается в II, в то время как в III размещение мостикового атома оказывается более симметричным (три расстояния Re—S(2) близки в пределах  $3\sigma$ ). Уменьшение содержания теллура в позиции Te(1) ведет к укорочению связи Re(1)—Te(1) в соединениях II и III по сравнению с I. Аналогичный эффект, хотя и более слабый, наблюдается для позиции S(2).

К сожалению, нам не удалось для всех кристаллов показать, что геометрические параметры структуры имеют прямую зависимость от содержания в них наиболее крупного по размерам атома Те. Такая зависимость прослеживается для кристаллов I и II, близких по размерам, и не выполняется для III. Кроме отличия по цвету между всеми кристаллами мы можем указать на существенную разницу в их размерах и лишь предположить, что отсутствие прямой зависимости для III можно рассматривать как следствие влияния фактора поглощения, поправка на который введена по кривым азимутального сканирования без учета огранки и размеров кристалла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-03-32955) и гранта поддержки молодых ученых президиума СО РАН.

”катионным контролем ориентации кластерного аниона”. В структурах I—III позиции катиона цезия соответствует K(1Cs). При этом, поскольку радиус  $K^+$  существенно меньше, для атомов теллура появляется возможность занять позицию X(2), что и реализуется в случаях кристаллов I и III. Количественное увеличение содержания теллура проявляется в цвете соединений, однако сопоставление метрических характеристик структур (параметров элементарных ячеек, межатомных расстояний Re—X(1) и Re—X(2)) с составом исследованных кристаллов не дает прямых зависимостей. Так, казалось

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Klaiber F., Petter W., Hulliger F.* // J. Sol. St. Chem. – 1983. – **46**. – P. 112 – 120.
2. *Fedorov V.E., Podberzskaya N.V., Mischenko A.V. et al.* // Mater. Res. Bull. – 1986. – **21**. – P. 1335 – 1342.
3. *Long J.R., McCarty L.S., Holm R.H.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1996. – **118**. – P. 4603 – 4616.
4. *Mironov Yu.V., Pell M.A., Ibers J.A.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1996. – **35**. – P. 2854 – 2856.
5. *Mironov Yu.V., Pell M.A., Ibers J.A.* // Inorg. Chem. – 1996. – **35**. – P. 2709 – 2710.
6. *Наумов Н.Г., Вировец А.В., Подберезская Н.В., Федоров В.Е.* // Журн. структур. химии. – 1997. – **38**, № 5. – С. 1020 – 1026.
7. *Миронов Ю.В., Федоров В.Е., Перрин А., Потапова О.Г.* // Тез. докл. VIII научно-технической конф. "Химия, физика и технология халькогенидов и халькогалогенидов". – Ужгород, Украина, 1994. – С. 156.
8. *Narbrecht B., Selmer A.* // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1994. – **620**. – P. 1861 – 1866.
9. *Федоров В.Е., Миронов Ю.И., Миронов Ю.В. и др.* // Журн. неорганической химии. – 1998. – **43**, № 11. – С. 1916 – 1920.
10. *Федоров В.Е., Ткачев С.В., Наумов Н.Г. и др.* // Там же. – 1998. – **43**, № 10. – С. 1683 – 1693.
11. *Preetz W., Peters G., Bublitz D.* // Chem. Rev. – 1996. – **96**, N 3. – P. 977 – 996.
12. *Mironov Yu.V., Virovets A.V., Fedorov V.E., Podberzskaya N.V.* // Polyhedron. – 1995. – **14**. – P. 3171 – 3173.
13. *Slougui A., Mironov Yu.V., Perrin A., Fedorov V.E.* // Croatica Chemica Acta. – 1995. – **68**. – P. 885 – 890.
14. *Вировец А.В., Подберезская Н.В., Козеева Л.П. и др.* // Тез. докл. Первой Всероссийской конференции "РСНЭ-97", Москва-Дубна, 1997. – С. 72.
15. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. – 1990. – **A46**. – P. 467 – 473.
16. *Sheldrick G.M.* // Ibid. – 1993. – **A49(Suppl.)**. – P. C53.

Институт неорганической химии СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 3  
Новосибирск 630090  
E-mail:borisov@che.nsk.su

Статья поступила  
10 февраля 1998 г.