

УДК 546.719:546.24:548.736

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ ТРАНС-[Re₆S₈(CN)₂L₄],
ГДЕ L — ПИРИДИН ИЛИ 4-МЕТИЛПИРИДИН**© 2012 А.Ю. Леднева¹, Н.Г. Наумов^{1*}, А.В. Вировец¹, С. Кордиер², Я. Молард²¹Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Университет Рен-1, г. Рен, Франция

Статья поступила 21 декабря 2010 г.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено строение трех новых октаэдрических кластерных соединений рения [Re₆S₈(CN)₂(py)₄]·H₂O (**1**), [Re₆S₈(CN)₂(4-Меру)₄] (**2**), [Re₆S₈(CN)₂(4-Меру)₄]·4-Меру (**3**) (py — пиридин, 4-Меру — 4-метилпиридин). Кристаллографические характеристики: пр. гр. *C2/m*, $a = 14,813(1)$, $b = 14,772(1)$, $c = 9,2122(6)$ Å, $\beta = 119,085(2)^\circ$, $V = 1761,7(2)$ Å³, $d_x = 3,318$ г/м³, $R = 0,0585$ (**1**); пр. гр. *I4₁/amd*, $a = 16,0018(3)$, $c = 14,7186(5)$ Å, $V = 3768,81(16)$ Å³, $d_x = 3,169$ г/м³, $R = 0,0489$ (**2**); пр. гр. *P2₁/c*, $a = 9,0452(4)$, $b = 15,8065(7)$, $c = 15,2951(6)$ Å, $\beta = 103,700(2)^\circ$, $V = 2124,57(16)$ Å³, $d_x = 2,957$ г/м³, $R = 0,0245$ (**3**). Молекулярные кластерные комплексы связываются между собой посредством стэкинг-π—π-взаимодействия, образуя трехмерные сетки для **1** и **2** и цепочечную структуру соединения **3**.

Ключевые слова: рений, октаэдрический кластер, кристаллическая структура, стэкинг-взаимодействие, топологический анализ упаковок.

Химия кластерных комплексов активно развивается последние несколько десятилетий [1—6]. К настоящему времени получено большое число комплексов с различными апикальными лигандами как заряженными (галогениды, цианид), так и нейтральными (алкилфосфины, CH₃CN, ДМФА и др.). Полученные комплексы обладают интересными люминесцентными, окислительно-восстановительными и другими свойствами [7—11]. Было синтезировано несколько кластерных комплексов, содержащих в качестве терминальных лигандов пиридин и его производные [5, 12]. Успешное внедрение терминальных пиридиновых лигандов, задание строгой геометрии комплекса открывает интересную область возможности функционализации кластера, изменения его основности, окислительно-восстановительных и люминесцентных свойств. В этой статье мы сообщаем о синтезе и строении трех новых соединений, имеющих терминальные пиридиновые лиганды и заданную геометрию кластерного фрагмента.

Синтез. Соединения **1—3** получены как побочные продукты в реакции 0,5 г (0,25 ммоль) Cs₄Re₆S₉(CN)₄ с 2 мл пиридина (4-метилпиридина) в присутствии 0,5 мл воды при температуре 150 °С в течение двух суток. Основным продуктом являются растворимые соединения состава Cs₂[Re₆S₈(CN)₄(L)₂] (L = py, 4-Меру). Нерастворимые кристаллы соединений **1—3** вырастают в небольшом количестве (2—3 мг) на стенках ампулы.

Соединение **1**: EDS: Re:S = 6:8,1. ИК спектр, см⁻¹: $\nu(\text{CN})$ 2118, $\nu(\text{Re—S})$ 413, ν и δ (H₂O) 1604, 3400, 3590; полосы, соответствующие колебаниям пиридина: 615, 642, 690, 756, 1064, 1147, 1215, 1376, 1446, 1481, 1629, 1685, 2919.

Соединение **2**: ИК спектр, см⁻¹: $\nu(\text{CN})$ 2123, $\nu(\text{Re—S})$ 414; полосы, соответствующие колебаниям 4-метилпиридина: 620, 664, 716, 805, 980, 1032, 1059, 1233, 1380, 1500, 1619, 1677, 2922.

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

Т а б л и ц а 1

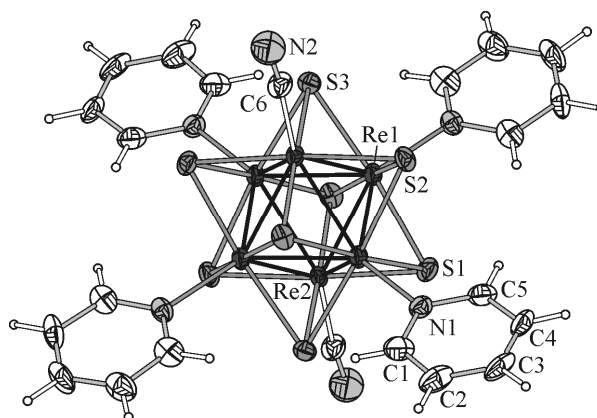
Кристаллографические данные и характеристики дифракционных экспериментов соединений 1—3

Параметр	1	2	3
Эмпирическая формула	C ₂₂ H ₂₂ N ₆ ORe ₆ S ₈	C ₂₆ H ₂₈ N ₆ Re ₆ S ₈	C ₃₂ H ₃₅ N ₇ Re ₆ S ₈
Молекулярный вес, г/моль	1760,14	1799,22	1891,35
Сингония, пр. гр.	Моноклинная, C2/m	Тетрагональная, I4 ₁ /amd	Моноклинная, P2 ₁ /c
Параметры ячейки (a, b, c, Å; β, град.)	14,8132(10), 14,7725(10), 9,2122(6); 119,085(2)	16,0018(3), 14,7186(5)	9,0452(4), 15,8065(7), 15,2951(6); 103,700(2)
Объем, Å ³	1761,7(2)	3768,81(16)	2124,57(16)
Z, вычисленная плотность, г/м ³	2, 3,318	4, 3,169	2, 2,957
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	21,034	19,666	7,451
F(000)	1564	3216	1708
Размер кристалла, мм	0,08×0,05×0,02	0,08×0,08×0,05	0,15×0,05×0,04
Диапазон θ, град.	2,53—31,33	2,55—31,48	1,88—31,48
Предельные индексы Миллера	-20 ≤ h ≤ 18, -16 ≤ k ≤ 20, -11 ≤ l ≤ 12	-23 ≤ h ≤ 23, -22 ≤ k ≤ 21, -20 ≤ l ≤ 13	-8 ≤ h ≤ 12, -22 ≤ k ≤ 18, -21 ≤ l ≤ 22
Измер. / независ. рефлексов	7413 / 2384 [R(int) = 0,0355]	16622 / 1530 [R(int) = 0,0321]	20393 / 5802 [R(int) = 0,0196]
GOOF	1,090	1,057	1,204
R по I > 2σ(I)	R ₁ = 0,0392, wR ₂ = 0,0639	R ₁ = 0,0224, wR ₂ = 0,0505	R ₁ = 0,0162, wR ₂ = 0,0424
R по всем рефлексам	R ₁ = 0,0585, wR ₂ = 0,0681	R ₁ = 0,0489, wR ₂ = 0,0634	R ₁ = 0,0245, wR ₂ = 0,0556
Пики электронной плотности макс/мин, е·Å ⁻³	1,820/ -1,145	1,373/ -0,826	1,982/ -2,050

Соединение 3: ИК спектр, см⁻¹: ν(CN) 2122, ν(Re—S) 415; полосы, соответствующие колебаниям 4-метилпиридина: 619, 664, 808, 980, 1031, 1064, 1385, 1497, 1620, 1678, 2920.

Рентгеноструктурные исследования. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на автоматическом дифрактометре Bruker-Nonius X8 APEX CCD. Использовали излучение MoK_α (λ = 0,71073 Å) с графитовым монохроматором. Первичные данные, включающие параметры ячейки, индексы Миллера и интенсивности измеренных отражений, обрабатывали с использованием программного обеспечения, поставляемого с дифрактометром. Учет поглощения проводили по усреднению эквивалентных отражений с помощью программы SADABS. Все структуры были расшифрованы прямым методом, используя программы SHELXS (пакет программ SHELXL), и уточнены полноматричным МНК по F², используя программы SHELXL одноименного пакета программ. Атомы водорода молекул воды соединения 1 не были локализованы, атомы водорода органических лигандов в соединениях 1—3 локализованы геометрически. Топологию упаковок анализировали с помощью комплекса программ TOPOS 4.0 Professional [13]. Кристаллографические характеристики соединений 1—3 представлены в табл. 1. Координаты и тепловые параметры атомов депонированы в Кембриджском банке структурных данных — CCDC 804369-804371, а также могут быть получены у авторов.

Инфракрасная спектроскопия. ИК спектры в диапазоне 4000—400 см⁻¹ снимали для образцов в виде таблеток с бромидом калия на ИК спектрометре Scimitar FTS 2000 (ИНХ СО РАН).

Рис. 1. Строение кластерного комплекса **1** (тепловые эллипсоиды 50 % вероятности)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Строение. В соединениях **1—3** кластерное ядро {Re₆S₈}²⁺ представляет собой октаэдр из атомов рения, к каждой грани которого координированы лиганды μ₃-S. К каждому атому рения дополнительно координирован терминальный лиганд CN⁻ или L (L — py, 4-Меру). Такое строение является типичным для октаэдрических комплексов рения. Цианиды занимают *транс*-положение, а лиганды L лежат в экваториальной плоскости октаэдра (рис. 1). Средние расстояния Re—Re, Re—S, Re—C, Re—N также являются типичными (табл. 2).

Расстояния Re—N для соединений **1—3** подобны расстояниям для кластерных комплексов (Bu₄N)₂*транс*-[Re₆S₈Cl₄(py)₂]·2CH₃CN·2H₂O (2,18 Å), комплексов (Bu₄N)₂*транс*-[Re₆S₈Cl₄(сру)₂] (2,21 Å), (Bu₄N)*мер*-[Re₆S₈Cl₃(py)₃] (2,19 Å), (Bu₄N)*транс*-[Re₆S₈Cl₄(py)₂] (2,16 Å) [5] и [Re₆S₈(py)₆][SbF₆]₂ (2,22 Å) [14], но длиннее, чем для моноядерных комплексов рения(III) [ReCl(НВрз)₃(ОPh)(py)]·C₆D₆ (2,146 Å, НВрз — гидрид *трис*-пиразолборан), *мер*-[ReCl₃(py)₃] (2,116—2,120 Å), (Bu₄N)*транс*-[ReBr₄(py)₂] (2,12—2,15 Å) [15, 16].

Кластерные молекулы в **1** имеют кристаллографическую точечную симметрию C_{2h}, близкую к идеализированной D_{4h}, и укладываются слоями, связанными между собой стэкинговым π—π-взаимодействием пиридиновых колец. Центры кластерных ядер лежат в узлах элементарной ячейки, при этом идеализированная ось четвертого порядка молекулы наклонена относительно ребра элементарной ячейки *a* на 7,3°. Каждое пиридиновое кольцо связано стэкингом с двумя другими кольцами от соседних кластеров, в результате образуются "столбцы" из пиридиновых колец. Расстояния между центрами колец составляют 3,57 и 3,90 Å, а расстояния из центра одного кольца до плоскости другого — 3,44 и 3,89 Å соответственно. Плоскости колец

Т а б л и ц а 2

Длины связей (мин—макс, среднее, Å) соединений **1—3** в сравнении с литературными данными

Соединение	Re—Re	Re—S	Re—C	Re—N
1	2,5868(6)—2,5977(5) (2,593)	2,389(2)—2,401(2) (2,396)	2,12 (1)	2,184(7)
2	2,5914(4)—2,5945(3) (2,593)	2,393(2)—2,413(2) (2,405)	2,10(1)	2,194(6)
3	2,5855(2)—2,5975(2) (2,594)	2,396(2)—2,411(1) (2,405)	2,112(4)	2,173(4)—2,180(4) (2,176)
(Bu ₄ N) ₂ <i>транс</i> -[Re ₆ S ₈ Cl ₄ (py) ₂]· ·2CH ₃ CN·2H ₂ O [1]	2,5868(9)—2,6007(7) (2,5930)	2,383(3)—2,408(4) (2,398)		2,18(1)
(Bu ₄ N) ₂ <i>транс</i> -[Re ₆ S ₈ Cl ₄ (сру) ₂] [1]	2,5851(8)—2,6034(6) (2,5928)	2,391(3)—2,409(3) (2,400)		2,21(1)
(Bu ₄ N) <i>мер</i> -[Re ₆ S ₈ Cl ₃ (py) ₃] [5]	2,584(1)—2,604(1) (2,594)	2,384(7)—2,415(6) (2,401)		2,16(2)—2,22(2) (2,19)
Cs ₃ KRe ₆ S ₈ (CN) ₆ [2]	2,598(1)—2,608(1) (2,603)	2,399(4)—2,590(4) (2,454)	2,12(2)	
Cs _{1,83} K _{2,17} [Re ₆ S ₈ (CN) ₄ (OH) ₂]·2H ₂ O [6]	2,595(1)—2,604(1) (2,602)	2,393(6)—2,433(5) (2,413)	2,11(4)—2,13(2) (2,12)	
(Bu ₄ N) <i>транс</i> -[Re ₆ S ₈ Cl ₄ (pz) ₂] [12]	2,5886(8)—2,6008(6) (2,594)	2,394(3)—2,418(3) (2,405)		2,21(1)

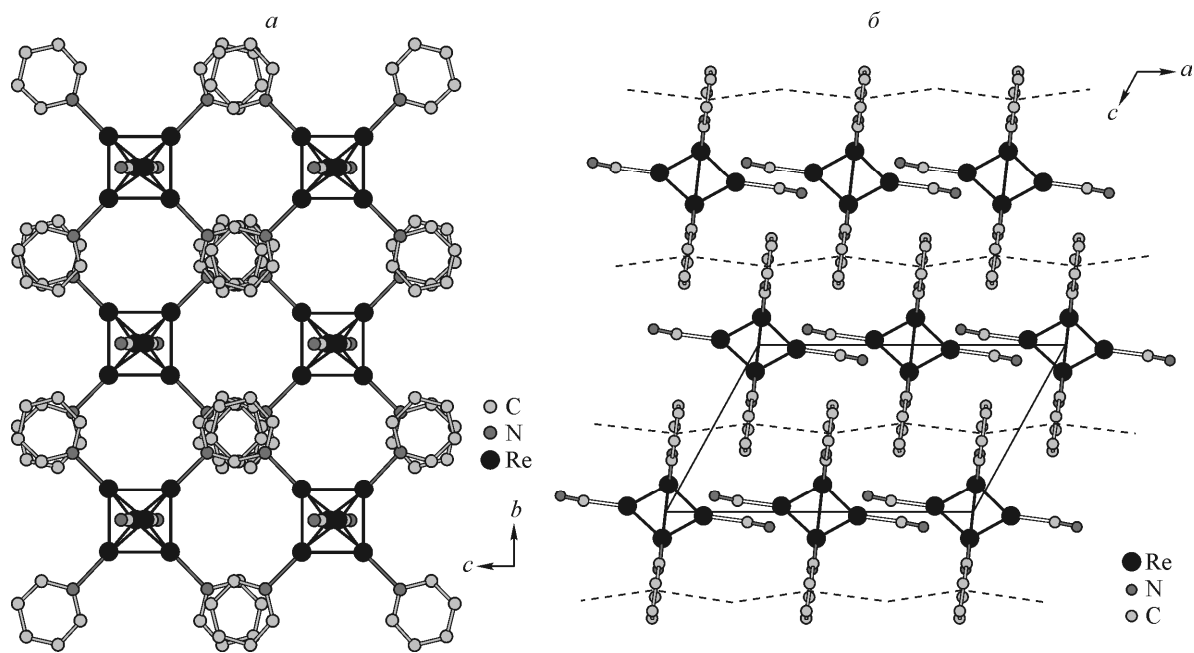


Рис. 2. Упаковка соединения **1**: вид вдоль оси a (a), вид вдоль оси b (b).

Атомы серы и водорода не указаны. Пунктирной линией обозначены π — π -взаимодействия между центрами пиридиновых колец

практически параллельны, угол между ними не превышает $3,5^\circ$. В результате молекулы упакованы в пространстве по топологическому мотиву искаженной ГЦК-решетки (рис. 2).

Соединение **2** кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пр. гр. $I4_1/amd$. Кластерные фрагменты имеют кристаллографическую симметрию D_{2d} и упаковываются слоями таким образом, что внутри слоя пиридиновые кольца находятся в одной плоскости. Расстояние между крайними атомами углеродов пиридиновых колец соседних кластеров составляет порядка 5—6 Å. Слои располагаются в последовательности $ABAB$, где слой B смещен относительно слоя A на половину кластера таким образом, что проекция цианогруппы кластеров из слоя B попадает в промежуток между пиридиновыми кольцами соседних кластеров слоя A . Все пиридиновые кольца располагаются друг над другом, образуя "столбцы", составленные из колец. Двугранный

угол между плоскостями пиридиновых колец не превышает 6° , при этом расстояние между их центрами слоя A и B составляет $3,70$ Å, а перпендикуляр из центра пиридинового кольца слоя A на плоскость кольца слоя B составляет $3,69$ Å. Кратчайшие расстояния между центрами кластерных молекул составляет $8,806$ Å, причем каждая молекула окружена четырьмя другими, образуя в пространстве сетку с топологией структуры алмаза (рис. 3).

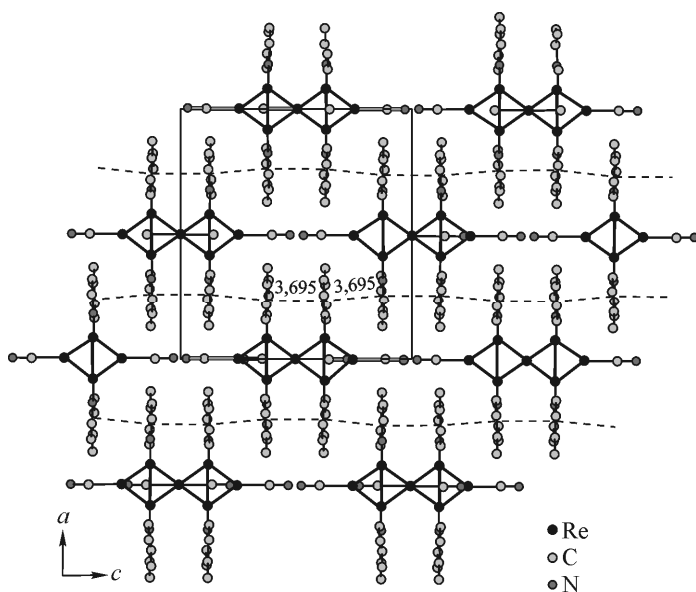
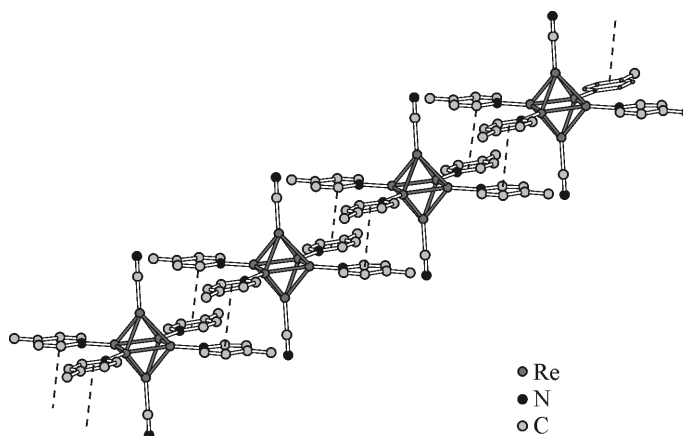


Рис. 3. Упаковка соединения **2**, вид вдоль оси b .

Атомы серы и водорода не показаны. Пунктирной линией обозначены π — π -взаимодействия между центрами 4-метилпиридиновых колец

Рис. 4. Цепочки соединения 3.

Атомы водорода и серы не показаны. Пунктирной линией обозначены π — π -взаимодействия между центрами пиридиновых колец



В соединении 3 кластерные молекулы имеют точечную симметрию C_i и связываются между собой в цепочки через π — π -взаимодействия метилпиридиновых колец: 4-Меру-лиганда одного кластера с 4-Меру-лигандами другого кластера, образуя своеобразные "ступеньки". Плоскости пиридиновых колец образуют двугранный угол $7,3^\circ$.

Расстояния между центрами плоскостей пиридиновых колец, участвующих в образовании π — π -стэкинга, составляют $3,69 \text{ \AA}$. Подобные цепочки укладываются перпендикулярно друг другу, полости между ними занимают разупорядоченные по двум позициям некоординированные молекулы 4-метилпиридина. Кластерные молекулы образуют искаженную примитивную гексагональную упаковку, а располагающиеся в ее полостях сольватные молекулы 4-Меру достраивают ее до искаженной примитивно-кубической (рис. 4).

Явление π — π -стэкинга ранее наблюдали в кластерных комплексах рения, имеющих пиридиновые лиганды, хотя зачастую и не отмечено авторами оригинальных работ. Так, в $[\text{Bu}_4\text{N}]_2\text{транс-}[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_4(\text{py})_2]$ кластерные анионы объединяются в цепочки; расстояние между центрами пиридиновых лигандов, участвующих в образовании π — π -стэкинга, составляет $3,82 \text{ \AA}$ [17]. Для соединения $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{py})_6][\text{SbF}_6]$ расстояния между центрами пиридиновых лигандов, участвующих в образовании π — π -взаимодействия, составляет $3,57$ — $3,73 \text{ \AA}$ [14].

Авторы благодарят профессора В.А. Блатова (Самарский государственный университет) за предоставленный в их распоряжение комплекс программ TOPOS 4.0 Professional.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 09-03-92004-ННС) и междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 76.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leduc L., Perrin A., Sergent M. // Acta Crystallogr. C. — 1983. — **39**, N 11. — P. 1503 — 1506.
2. Slougui A., Mironov Y.V., Perrin A. et al. // Croat. Chem. Acta. — 1995. — **68**, N 4. — P. 885 — 890.
3. Gray T.G., Holm R.H. // Inorg. Chem. — 2002. — **41**, N 16. — P. 4211 — 4216.
4. Федоров В.Е., Миронов Ю.В., Хаумов Н.Г. и др. // Успехи химии. — 2007. — **76**, N 6. — P. 571 — 595.
5. Yoshimura T., Umakoshi K., Sasaki Y. et al. // Inorg. Chem. — 1999. — **38**, N 24. — P. 5557 — 5564.
6. Naumov N.G., Ledneva A.Y., Kim S.J. et al. // J. Clust. Sci. — 2009. — **20**, N 1. — P. 225 — 239.
7. Yoshimura T., Ishizaka S., Sasaki Y. et al. // Chem. Lett. — 1999. — N 10. — P. 1121 — 1122.
8. Gray T.G., Rudzinski C.M., Nocera D.G. et al. // Inorg. Chem. — 1999. — **38**, N 26. — P. 5932 — 5933.
9. Gray T.G., Rudzinski C.M., Meyer E.E. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2003. — **125**, N 16. — P. 4755 — 4770.
10. Kobayashi N., Ishizaka S., Yoshimura T. et al. // Chem. Lett. — 2000. — N 3. — P. 234 — 235.
11. Mironov Y.V., Brylev K.A., Shestopalov M.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. — 2006. — **359**, N 4. — P. 1129 — 1134.
12. Yoshimura T., Umakoshi K., Sasaki Y. et al. // Inorg. Chem. — 2000. — **39**, N 8. — P. 1765 — 1772.
13. Blatov V.A. // Newsletter Commission on Crystallographic Computing of International Union of Crystallography. — 2006. — N 7. — P. 4 — 38.
14. Zheng Z.P., Gray T.G., Holm R.H. // Inorg. Chem. — 1999. — **38**, N 21. — P. 4888 — 4895.
15. Brown S.N., Mayer J.M. // Organometallics. — 1995. — **14**. — P. 2951 — 2960.
16. Arp O., Preetz W.Z. // Anorg. Allg. Chem. — 1996. — **622**. — P. 219 — 224.
17. Yoshimura T., Ishizaka S., Umakoshi K. et al. // Chem. Lett. — 1999. — N 7. — P. 697 — 698.