

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.06:546.23:.266:719:548.736.5

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ИОННОГО КЛАСТЕРНОГО КОМПЛЕКСА
(2,2'-bipyH₂)₂[Re₄Se₄(CN)₁₂] \cdot (2,2'-bipy) \cdot 7H₂OЯ.М. Гайфулин¹, А.И. Смоленцев^{1,2}, Ю.В. Миронов^{1,2}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

E-mail: yuri@niic.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 20 марта 2014 г.

Получен и структурно охарактеризован кластерный комплекс рения состава (2,2'-bipyH₂)₂[Re₄Se₄(CN)₁₂] \cdot (2,2'-bipy) \cdot 7H₂O (**1**). Соединение кристаллизуется в моноклинной пространственной группе *C2/c* с параметрами элементарной ячейки: *a* = 16,9191(6), *b* = 18,7458(6), *c* = 19,0139(5) Å, β = 108,568(1)°, *V* = 5716,6(3) Å³, *Z* = 4, *d*_{выч} = 2,291 г/см³. Кристаллическая структура представляет собой упаковку катионов бипиридила (2,2'-bipyH₂)²⁺, кластерных анионов [Re₄Se₄(CN)₁₂]⁴⁻, молекул бипиридила и кристаллизационных молекул воды, связанных друг с другом системой водородных связей.

Ключевые слова: рений, кубановый кластерный комплекс, катион бипиридила, кристаллическая структура.

Первые представители ряда тетраэдрических кластерных комплексов с халькоцианидными ядрами вида [Re₄Q₄(CN)₁₂]⁴⁻ были описаны более 35 лет назад [1]. Соли (Ph₄P)₄[Re₄Q₄(CN)₁₂] \cdot 3H₂O (Q = S, Se) были получены в результате взаимодействия K₂[ReCl₆] с расплавом, содержащим KSCN или KSeCN и избыток KCN. Кластерное ядро анионов [Re₄Q₄(CN)₁₂]⁴⁻ состоит из тетраэдрического фрагмента {Re₄^{IV}}, к каждой треугольной грани которого координирован μ_3 -атом халькогена. Описанный способ координации приводит к образованию восьмиатомного фрагмента {Re₄Q₄}, имеющего форму искаженного куба, поэтому кластеры на основе ядер {Re₄Q₄} называют также кубановыми кластерными комплексами. Каждый атом рения координирован тремя терминальными цианидными лигандами.

Позже был предложен эффективный метод синтеза, позволяющий получать также соединения с теллуросодержащим анионом [Re₄Te₄(CN)₁₂]⁴⁻. Метод основан на том, что при взаимодействии халькогалогенидных кластеров [Re₄Q₄(TeX₂)₄X₈] (Q = S, Se, Te; X = Cl [2]; Q = Te, X = Br [3]) с водным раствором KCN происходит замещение всех терминальных лигандов на анионы CN⁻. Были получены и структурно охарактеризованы соли кластерных анионов [Re₄Q₄(CN)₁₂]⁴⁻ с различными органическими и неорганическими катионами, например Cs⁺ [4], K⁺ [5, 6] и Ph₄P⁺ [7]. В этой работе мы сообщаем о синтезе и структурной характеристике новой соли кластерного аниона [Re₄Se₄(CN)₁₂]⁴⁻ и катионов бипиридила (2,2'-bipyH₂)₂[Re₄Se₄(CN)₁₂] \cdot (2,2'-bipy) \cdot 7H₂O (**1**).

Экспериментальная часть. Исходная кластерная соль K₄[Re₄Se₄(CN)₁₂] \cdot 6H₂O была получена по известной методике [6]. Соотношение тяжелых элементов в полученных кристаллах определяли методом энергодисперсионного рентгеновского анализа на электронном микроскопе Hitachi TM-3000 с ЭДС анализатором Bruker Nano.

Синтез $(2,2'\text{-bipyH}_2)_2[\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}] \cdot (2,2'\text{-bipy}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1). Растворы 30 мг (0,02 ммоль) $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл воды и 35 мг (0,20 ммоль) 2,2'-bipy в 10 мл воды смешивали в стеклянном стакане. В реакционную смесь по каплям добавляли 20%-й раствор HCl до достижения $\text{pH} \approx 2$. Смесь упаривали до объема 8 мл, после чего охлаждали до комнатной температуры. На дне стакана образовался кристаллический осадок черного цвета, а раствор обесцвечивался. Осадок отделяли от раствора фильтрованием и сушили на воздухе. Соотношение тяжелых элементов, полученное методом энергодисперсионного анализа: $\text{Re}:\text{Se} = 4,0:4,1$.

Рентгеноструктурный анализ. Строение соединения **1** установлено методом рентгеноструктурного анализа по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex (двухкоординатный CCD-детектор, $T = 150(2)$ К, MoK_α , $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор).

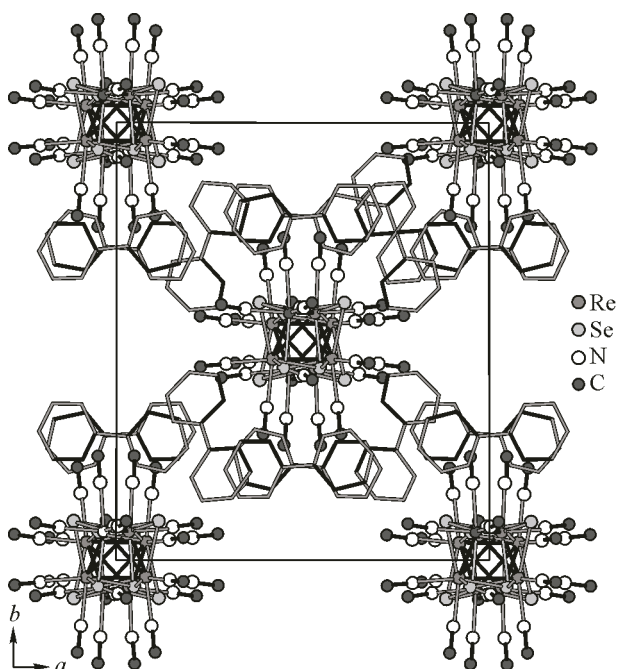
Кристаллографические данные: моноклинная сингония, пр. гр. $C2/c$, $Z = 4$, $a = 16,9191(6)$, $b = 18,7458(6)$, $c = 19,0139(5)$ Å, $\beta = 108,568(1)^\circ$, $V = 5716,6(3)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 2,291$ г/см³, $\mu = 11,051$ мм⁻¹. Размеры кристалла: 0,20×0,18×0,15 мм. Всего измерено 25928 отражений в области съемки θ от 2,17 до 30,06°, из которых 8377 независимых и 7158 наблюдаемых ($I \geq 2\sigma(I)$). Окончательные значения R -факторов составили: $R_1 = 0,0234$, $wR_2 = 0,0618$ для 7158 наблюдаемых рефлексов и $R_1 = 0,0315$, $wR_2 = 0,0642$ для всех 8377 независимых рефлексов. Значение S -фактора по F^2 составило 1,070.

Поглощение учтено эмпирически, исходя из интенсивностей эквивалентных рефлексов, с помощью программы SADABS [8]. Структура решена прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для всех неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [8]. Атомы водорода кристаллизационных молекул воды не локализованы. Атомы водорода молекул бипиридила локализованы геометрически. Координаты атомов и величины тепловых параметров депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 960488) и могут быть получены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif или у авторов.

Результаты и их обсуждение. Независимая часть элементарной ячейки соединения **1** включает в себя половину кластерного аниона $[\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (2 атома Re, 2 атома Se и 6 CN-групп, все атомы находятся в общих позициях), две молекулы бипиридила, одна из которых равновероятно разупорядочена по двум положениям относительно центра инверсии (1/4, 1/4, 0) и 5 атомов кислорода молекул воды. Геометрические характеристики аниона $[\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ хорошо согласуются с ранее установленными для ряда соединений [1, 2, 6]. Длины связей Re—Re и Re—Se находятся в интервалах 2,7907(3)—2,8008(3) и 2,4565(4)—2,4703(4) Å со средними значениями 2,797(3) и 2,462(5) Å соответственно.

В литературе описано множество примеров протонирования молекул бипиридила по одному или двум атомам азота с образованием однозарядных катионов $(2,2'\text{-bipyH})^+$ [9—12] или двухзарядных $(2,2'\text{-bipyH}_2)^{2+}$ [13—16] соответственно. Метод PCA не позволяет установить, имеют ли протоны в соединении **1** четкую локализацию. Мы предполагаем, что четыре протона, необходимых для уравнивания заряда кластерного аниона, статистически разупорядочены по атомам азота трех молекул бипиридила. На это указывает характер системы водородных связей, в которую вовлечены CN-группы кластерного аниона и все молекулы бипиридила. Для простоты представления мы приняли форму записи, в которой протонированы атомы азота одной независимой молекулы бипиридила, и еще одна разупорядоченная молекула присутствует в структуре в нейтральной форме.

Кластерные анионы, кристаллизационные молекулы воды и катионы связаны системой водородных связей. Расстояния такого типа включают: связи $\text{N—H}\cdots\text{N}_{\text{CN}}$ между NH-группами катионов $(2,2'\text{-bipyH}_2)^{2+}$ и CN-группами кластерного аниона (2,91—3,12 Å) и связи $\text{O—H}\cdots\text{N}_{\text{CN}}$ между молекулами H_2O и CN-группами кластерного аниона (2,84—2,87 Å). Общий вид структуры в направлении [001] показан на рисунке. Минимальное расстояние между плоскостями соседних перекрывающихся молекул бипиридила составляет 3,3 Å, при этом угол между



Вид структуры $(2,2'\text{-bipyridine})_2[\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ вдоль направления $[001]$.

Молекулы кристаллизационной воды и атомы водорода не показаны

плоскостями равен 30° . Таким образом, в данном случае в кристаллической структуре соединения **1** не образуется системы межмолекулярных π — π -взаимодействий, характерной для упаковок ароматических молекул. Все молекулы бипиридила в структуре распределены вокруг кластерных анионов. Это позволяет утверждать, что в формировании структуры определяющую роль играют связи $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{N}_{\text{CN}}$ между NH-группами катионов бипиридила и CN-группами кластерных анионов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-23-00013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Laing M., Kiernan P.M., Griffith W.P. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1977. – N 7. – P. 221 – 222.
2. Mironov Y.V., Albrecht-Schmitt T.E., Ibers J.A. // *Inorg. Chem.* – 1997. – **36**, N 5. – P. 944 – 946.
3. Schulz Lang E., Abram U., Strahle J. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1996. – **622**, N 2. – P. 251 – 253.
4. Mironov Y.V., Albrecht-Schmitt T.E., Ibers J.A. // *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* – 1997. – **212**. – P. 308 – 310.
5. Миронов Ю.В., Вировец А.В., Артемкина С.Б., Федоров В.Е. // *Журн. структур. химии.* – 1999. – **40**, № 2. – С. 374 – 379.
6. Mironov Y.V., Virovets A.V., Sheldrick W.S., Fedorov V.E. // *Polyhedron.* – 2001. – **20**, N 9-10. – P. 969 – 974.
7. Efremova O.A., Mironov Y.V., Kuratieva N.V., Fedorov V.E. // *Acta Crystallogr.* – 2004. – **E60**, N 12. – P. m1817 – m1818.
8. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11), SHELXTL (Version 6.12). Madison, Wisconsin, USA.
9. Figgis B.N., Skelton B.W., White A.H. // *Aust. J. Chem.* – 1978. – **31**, N 1. – P. 57 – 64.
10. Cunha-Silva L., Shi F.-N., Paz F.A.A., Hardie M.J., Klinowski J., Trindade T., Rocha J. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2009. – **362**, N 1. – P. 263 – 270.
11. Shibahara T., Kohda K., Ohtsuji A., Yasuda K., Kuroya H. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1986. – **108**, N 10. – P. 2757 – 2758.
12. Stojanovic M., Robinson N.J., Ngo T., Sykora R.E. // *J. Chem. Cryst.* – 2011. – **41**, N 10. – P. 1425 – 1432.
13. Ali B.F., Al-Far R. // *J. Chem. Cryst.* – 2008. – **38**, N 9. – P. 689 – 693.
14. Ali B.F., Al-Far R., Haddad S.F. // *Acta Crystallogr.* – 2012. – **E68**, N 10. – P. o3033.
15. Linden A., James M.A., Millikan M.B., Kivlighon L.M., Petridis A., James B.D. // *Inorg. Chim. Acta.* – 1999. – **284**, N 2. – P. 215 – 222.
16. Gorelsky S.I., Ilyukhin A.B., Kholin P.V., Kotov V.Yu, Lokshin B.V., Sapoletova N.V. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2007. – **360**, N 8. – P. 2573 – 2582.