

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.73:546.719:546.266:546.24:541.49

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2\}\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Ю.В. Мионов^{1,3}, О.А. Ефремова², В.Е. Фёдоров^{1,3}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

E-mail: yuri@niic.nsc.ru

²Университет Астон, Бирмингем В4 7ЕТ, W Мидленд, Англия³Новосибирский государственный университет

Статья поступила 25 марта 2013 г.

Реакцией $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с $\text{Cu}(\text{en})_2\text{Cl}_2$ в воде получены кристаллы кластерного комплекса рения $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2\}\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Строение соединения установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристалла ($a = 10,8082(4)$, $b = 16,5404(6)$, $c = 24,6480(7)$ Å, $\beta = 92,696(1)^\circ$, $V = 4401,5(3)$ Å³, $Z = 4$, пространственная группа $P2_1/n$, $R_1 = 0,0331$, wR_2 (all data) = 0,0652). Кластерные анионы $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ в комплексе связаны через катионы Cu^{2+} в зигзагообразные цепочки посредством цианидных мостиков. Координационное окружение катионов меди достраивается молекулами этилендиамина. Дополнительно каждый кластерный анион координирован терминальным фрагментом $\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2\}$.

Ключевые слова: октаэдрический кластер, рений, халькоцианидный комплекс, синтез, кристаллическая структура.

Взаимодействие кластерных комплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) с катионами переходных и постпереходных металлов приводит к образованию большого числа полимерных цианомостиковых соединений разного состава и принадлежащих к различным структурным типам. При этом было показано, что реакции, протекающие в водных растворах, как правило, приводят к образованию соединений с каркасными структурами, в которых четыре или все шесть лигандов CN кластерных анионов координированы к катионам металла через мостики $\text{Re}-\text{CN}-\text{M}$. Введение в реакцию систему хелатных лигандов, таких как этилендиен (en), диэтилентриаммин и других, способных конкурировать с атомами азота лигандов CN кластерных анионов, зачастую приводит к понижению размерности получаемых координационных полимеров. Ранее нами был охарактеризован ряд соединений, образующихся в системе: кластерный анион $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ — $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ [1–4]. В настоящей работе мы сообщаем о синтезе и рентгеноструктурном исследовании нового полимерного комплекса, полученного в этой системе, $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2\}\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, имеющего цепочечное строение.

Экспериментальная часть. Исходная кластерная соль $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ была получена по описанной ранее методике [5]. ИК спектры регистрировали в таблетках KBr на Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000.

Синтез $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2\}\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Темные красно-коричневые кристаллы, пригодные для РСА, были получены в результате наслаивания водного раствора $\text{Cu}(\text{en})_2\text{Cl}_2$ (30 мг в 3 мл воды) на раствор 20 мг $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 3 мл воды в тонкой трубке. Через 3 дня образовавшиеся на стенках трубки темно-красные кристаллы отфильтровывали и высушивали на бумажном фильтре. Выход: 14 мг (72 %). ИК спектр (KBr, cm^{-1}): 2084 cm^{-1} (ν_{CN}).

Рентгеноструктурный анализ. Строение $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2\}\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ определено методом РСА на монокристаллах. Рентгенодифракционные данные для уточнения параметров решетки и определения структуры сняты при $-100\text{ }^\circ\text{C}$ по стандартной методике (автотифрактометр Bruker Smart APEX CCD, MoK_α -излучение, $\lambda = 0,71073\text{ \AA}$, графитовый монохроматор).

Кристаллографические данные: моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 10,8082(4)$, $b = 16,5404(6)$, $c = 24,6480(7)\text{ \AA}$, $\beta = 92,6960(10)^\circ$, $V_{\text{яч}} = 4401,5(3)\text{ \AA}^3$, $d_{\text{выч}} = 4,098\text{ г/см}^3$, $\mu = 22,610\text{ мм}^{-1}$. Размеры кристалла: $0,40 \times 0,22 \times 0,10\text{ мм}$. Всего измерено 29174 отражений в области съемки θ от $2,02$ до $25,68^\circ$ ($-13 \leq h \leq 13$, $-20 \leq k \leq 20$, $-20 \leq l \leq 29$), из которых 8330 независимых и 5480 наблюдаемых ($I \geq 2\sigma(I)$). Окончательные значения R -факторов составили: $R_1 = 0,0329$ для 5480 наблюдаемых рефлексов, $wR_2 = 0,0643$ для всех 8330 независимых рефлексов. Значение S -фактора по F^2 составило 1,003.

Поглощение кристаллов учтено по интенсивности эквивалентных отражений (SADABS) [6]. Структура расшифрована прямым методом с последующим использованием разностных синтезов Фурье и уточнением позиционных и анизотропных тепловых параметров структурной модели полноматричным МНК (SHELXS-97, SHELXL-97) [7, 8]. Структурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 929740; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif), а также могут быть получены у авторов.

Результаты и их обсуждение. Первое соединение в системе $[\text{M}(\text{en})_2]^{2+} - [\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ состава $[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с молекулярной структурой было описано в 2001 г. Оно было получено взаимодействием теллурицианидного октаэдрического кластерного комплекса $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и комплекса $\text{Cu}(\text{en})_2\text{Cl}_2$ в водном растворе аммиака [1]. Позднее в этой системе были получены и описаны изоструктурные соединения с общей формулой $[\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2\}\{\text{M}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}$ [2], Zn [3]), кристаллизующиеся в моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/n$), а также соединение близкого состава $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}(\text{en})_2\}\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, кристаллизующееся в ромбической сингонии, пр. гр. $P2_12_12_1$ [4]. Легко заметить, что последнее отличается атомом халькогена в кластерном ядре и геометрией окружения переходного металла. Однако, несмотря на различия в природе халькогена, геометрии окружения переходного металла и симметрии кристаллической решетки, строение цепочек $[\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2\}\{\text{M}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]_\infty$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}$), и $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}(\text{en})_2\} \times \{\text{Cu}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_\infty$ и их расположение в элементарной ячейке подобны. При этом возникает вопрос, какой фактор является определяющим для симметрии кристаллической решетки — природа халькогена или характер лигандного окружения атома переходного металла. Для решения данного вопроса мы попытались получить аналогичный полимерный комплекс с кластерным анионным фрагментом $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ и катионным фрагментом $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$. С этой целью мы изменили условия синтеза, при которых ранее был получен молекулярный комплекс $[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Так, если при получении последнего использовалась водно-аммиачная среда, то в данной работе для синтеза мы использовали способ наслаивания водного раствора, содержащего катионный комплекс $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$, на водный раствор кластерного аниона, перейдя, таким образом, от водно-аммиачной среды к чисто водной. И действительно, в результате данной реакции было получено соединение состава $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2\}\{\text{Cu}(\text{en})_2\} \times \text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с цепочечной структурой, кристаллизующееся в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/n$), т.е. изоструктурное другим комплексам с атомами теллура в кластерном ядре.

В структуре соединения имеется два кристаллографически независимых атома меди и шесть независимых атомов рения, входящих в состав одного кластерного аниона $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Te})_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$. Анионы имеют строение, типичное для других октаэдрических комплексов типа $\{\text{M}_6\text{Q}_8\text{L}_6\}$: октаэдр Re_6 окружен восемью лигандами $\mu_3\text{-Te}$, образующими куб Te_8 ; каждый атом рения координирован лигандом CN, связанным через атом углерода (рис. 1).

Длины связей, лежащие в интервалах значений для $\text{Re}-\text{Re}$ от $2,6706(6)$ до $2,6965(6)$, $\text{Re}-\text{Te}$ от $2,6864(8)$ до $2,7156(8)$, $\text{Re}-\text{C}$ от $2,073(12)$ до $2,110(13)$ и $\text{C}-\text{N}$ от $1,132(13)$ до $1,183(15)\text{ \AA}$, сравнимы с данными для других комплексов, содержащих кластерное ядро

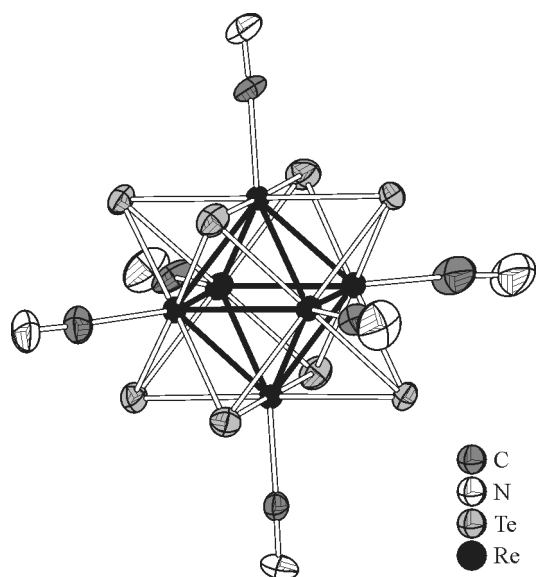


Рис. 1. Структура анионного комплекса $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ в соединении **1**.

Приведены тепловые эллипсоиды 50%-й вероятности

$[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ [1—3, 5, 9]. Оба атома меди катионных фрагментов координированы двумя молекулами этилендиамина, которые лежат в экваториальной плоскости и занимают четыре координационных места. Расстояния $\text{Cu}-\text{N}(\text{NH}_2)$ лежат в диапазоне 1,988(9)—2,065(15) Å. Атом Cu1 дополнительно координирован атомом азота группы CN кластерного аниона (расстояние $\text{Cu1}-\text{N}(\text{CN}) = 2,456(11)$ Å) и молекулой воды (расстояние $\text{Cu1}-\text{O} = 2,431(11)$ Å); аксиальные координационные места Cu2 заняты атомами азота групп CN соседних кластерных анионов (расстояния $\text{Cu2}-\text{N}(\text{CN}) = 2,376(10)$ и $2,437(9)$ Å. Таким образом, координационное число атомов меди в соединении равно 6

(4+2). Один атом Cu1 и два атома Cu2 координированы атомами азота групп CN, принадлежащих одной треугольной грани металокластера. Такая координация приводит к образованию изогнутых полимерных цепочек $\{\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}(\text{en})_2\}\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}_\infty$ (рис. 2). Группы NH_2 молекул этилендиамина, CN лигандов кластерного ядра и молекулы воды связаны между собой системами водородных связей.

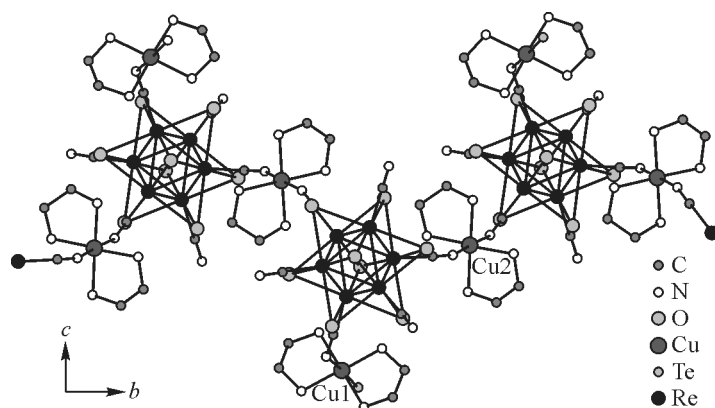


Рис. 2. Фрагмент одномерной цепочки $\{\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}(\text{en})_2\}\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}_\infty$. Атомы теллура и водорода опущены

системами водородных связей.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать два вывода. Во-первых, структура образующегося соединения зависит от условий проведения реакции; во-вторых, определяющее влияние на сингонию образующегося соединения оказывает природа атома халькогена кластерного ядра.

Работа выполнена по поддержке Министерства образования и науки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mironov Y.V., Fedorov V.E., Ijjaali I. et al. // Inorg. Chem. – 2001. – **40**, N 24. – P. 6320 – 6323.
2. Brylev K.A., Pilet G., Naumov N.G. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – N 3. – P. 461 – 466.
3. Brylev K.A., Mironov Y.V., Naumov N.G. et al. // Inorg. Chem. – 2004. – **43**, N 16. – P. 4833 – 4838.
4. Наумов Н.Г., Миронов Ю.В., Брылев К.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**. – С. 782 – 787.
5. Имото Х., Наумов Н.Г., Вировец А.В. и др. // Журн. структур. химии. – 1998. – **39**. – P. 885 – 893.
6. Sheldrick G.M. SADABS, absorption corrections for area detector data. – University of Gottingen: Germany, 1997.
7. Sheldrick G.M. SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution. – University of Gottingen: Germany, 1997.
8. Sheldrick G.M. SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement. – University of Gottingen: Germany, 1997.
9. Kim Y., Park S.M., Nam W., Kim S.J. // Chem. Commun. – 2001. – N 16. – P. 1470 – 1471.