

УДК 541.49:546.733:546.3

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ Co(III)
С ПЕРРЕНАТ-АНИОНОМ© 2012 И.А. Байдина^{1*}, Е.Ю. Филатов^{1,2}, Е.В. Макотченко^{1,2}, А.И. Смоленцев¹¹Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 14 февраля 2011 г.

Получены комплексные соли состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**I**), $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{ReO}_4)_3$ (**II**), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**III**) и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**IV**), методом РСА определены их кристаллические структуры. Кристаллографические характеристики: **I** — $a = 9,9797(3)$, $b = 12,6994(3)$, $c = 14,7415(4)$ Å, $\beta = 102,870(1)^\circ$, пр. гр. $C2/c$; **II** — $a = 8,0615(3)$, $b = 8,4483(4)$, $c = 8,8267(4)$ Å, $\alpha = 61,923(2)$, $\beta = 89,552(2)$, $\gamma = 72,295(2)^\circ$, пр. гр. $P1$; **III** — $a = 8,0086(4)$, $b = 12,9839(6)$, $c = 17,5122(7)$ Å, $\beta = 91,858(1)^\circ$, пр. гр. $P2_1/n$; **IV** — $a = 14,9446(3)$, $b = 14,6562(4)$, $c = 12,2434(4)$ Å, пр. гр. $Cmc2_1$.

Ключевые слова: кобальт, аммиак, этилендиамин, перренат-ион, рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ, кристаллохимия.

Соединения, состоящие из комплексных катионов и комплексных анионов (двойные комплексные соли), рассматриваются в качестве предшественников различных наноразмерных биметаллических порошков [1, 2]. Представляют интерес комплексные соли, где в качестве одного из металлов выступает рений, в частности, соединения, в которых катионная часть представлена комплексным ионом какого-либо металла, а анионная — перренат-ионом. Так, ранее изучены комплексные соединения состава $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$, где $\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}, \text{Ru}, \text{Cr}, \text{Co}$ [3], $[\text{M}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) [4, 5], $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [6], $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$, где *dien* — диэтилентриамин, $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$ [7].

Цель данной работы — получение и исследование структур некоторых аминных комплексов кобальта(III) с соотношением $\text{Co}:\text{Re} = 1:3$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**I**), $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{ReO}_4)_3$ (**II**), где *en* — этилендиамин, $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**III**), а также установление кристаллической структуры $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**IV**) (соотношение металлов 1:2). Впервые соединение **IV** было получено при синтезе серии комплексных соединений $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \times (\text{ReO}_4)_2$, где $\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}, \text{Ru}, \text{Cr}, \text{Co}$ [3], однако дифрактограмма поликристаллического образца была проиндексирована по структурным данным комплексной соли $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$, и установлена их изоструктурность. Описание кристаллической структуры $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**IV**), установленной РСА, приводится в данной статье.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали NaReO_4 марки ХЧ, комплексы $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ [8], $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ [9], полученные по известным методикам.

Синтез $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I**) и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**IV**).** Соединения получены при комнатной температуре смешением разбавленных ($\sim 10^{-2}$ М) водных растворов со-

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

ответствующих солей. Практически сразу образовывался кристаллический осадок в виде иголок, который отфильтровывали на пористом стеклянном фильтре, промывали водой и ацетоном, высушивали на воздухе. Выход 80 %. Найдено для **I**, %: (Co+Re) 65,2, Н 2,5, N 8,9. Для $\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_{14}\text{CoRe}_3$ вычислено, %: (Co+Re) 65,16, Н 2,34, N 8,87. Найдено для **IV**, %: (Co+Re) 62,6, Н 2,5, N 10,3. Для $\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_{8,5}\text{ClCoRe}_2$ вычислено, %: (Co+Re) 62,61, Н 2,34, N 10,17.

Монокристаллы **I** и **IV** для проведения рентгеноструктурного анализа (РСА) получали методом встречной диффузии в агарозном геле в U-образной трубке при комнатной температуре. В один конец трубки заливали 20 мл разбавленного водного раствора $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (0,20 ммоль), в другой — (0,41 ммоль) NaReO_4 . Образовавшиеся через несколько суток кристаллы достаточного для проведения РСА совершенства с линейными размерами порядка 1 мм переносили на бумажный фильтр и сушили на воздухе.

Синтез $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{ReO}_4)_3$ (II). К раствору NaReO_4 (0,30 ммоль в 2,0 мл 0,1 М HCl) добавляли порциями при перемешивании (температура $\sim 20^\circ\text{C}$) раствор $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ (0,10 ммоль в 1,0 мл 0,1 М HCl). Образовавшийся мелкокристаллический осадок отфильтровывали на пористом стеклянном фильтре, промывали последовательно минимальными количествами охлажденного этилового спирта, ацетона, высушивали на воздухе. Получено 0,61 г желтого осадка (выход 60 %). Найдено, %: С 7,6, Н 2,6, N 8,6. Для $\text{C}_6\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{CoRe}_3$ вычислено, %: С 7,28, Н 2,44, N 8,49.

Монокристаллы **II** для РСА были выращены медленным испарением при комнатной температуре 5 мл раствора HCl (0,1 М), содержащего 0,15 ммоль NaReO_4 и 0,05 ммоль $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$.

Синтез $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (III). К 20 мл $5 \cdot 10^{-2}$ М раствора $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ добавляли 7 мл 10 % раствора аммиака и при постоянном перемешивании нагревали на водяной бане в течение 10 мин до образования темно-красного раствора. К полученному раствору добавляли разбавленный ($\sim 10^{-2}$ М) раствор NaReO_4 до полного осаждения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{ReO}_4)_3$. Осадку давали отстояться, затем отфильтровывали на пористом стеклянном фильтре, промывали водой и ацетоном, высушивали на воздухе. Выход 90 %. Найдено, %: (Co+Re) 65,2, Н 2,3, N 7,5. Для $\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_{15}\text{CoRe}_3$ вычислено, %: (Co+Re) 65,09, Н 2,23, N 7,38.

Монокристаллы **III** получали тем же методом, что **I** и **IV**. В один конец трубки заливали 20 мл разбавленного водного раствора $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (0,20 ммоль), в другой — (0,41 ммоль) NaReO_4 . Через трое суток помимо кристаллов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$ образуются кристаллы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{ReO}_4)_3$.

Анализ на сумму металлов проводили как и в работе [3]. Анализ на содержание С, Н, N выполнен на CHN-анализаторе Euro EA 3000 по стандартной методике.

Параметры элементарных ячеек и экспериментальные интенсивности для расшифровки кристаллических структур измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенном двухкоординатным CCD-детектором (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор), по стандартной методике. Структуры расшифрованы стандартным методом тяжелого атома и уточнены в анизотропно-изотропном (для Н) приближении, атомы водорода заданы геометрически (в структуре **II** атомы Н локализованы). Кристаллографические характеристики исследованных соединений и параметры эксперимента приведены в табл. 1, основные межатомные расстояния и некоторые углы комплексов — в табл. 2. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [10].

Координаты и тепловые параметры атомов в кристаллических структурах соединений **I**, **III** и **IV** депонированы в Немецком депозитории научной информации в Карлсруэ (Fachinformationszentrum Karlsruhe, B-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>) под номерами CSD 421686 (**I**), 421685 (**III**) и 421687 (**IV**). Позиционные и тепловые параметры для структуры соединения **II** депонированы в Кембриджском банке структурных данных под номером 769837.

Рентгенодифрактометрическое исследование поликристаллических образцов синтезированных соединений проводили на дифрактометре ДРОН-SEIFERT-RM4 (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор $d_{hkl} = 3,345 \text{ \AA}$, комнатная температура). В качестве внешнего эталона

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, характеристики дифракционного эксперимента и уточнения структур

Параметр	[Co(NH ₃) ₆](ReO ₄) ₃ · 2H ₂ O (I)	[Coen ₃](ReO ₄) ₃ (II)	[Co(NH ₃) ₅ H ₂ O](ReO ₄) ₃ · 2H ₂ O (III)	[Co(NH ₃) ₅ Cl](ReO ₄) ₂ · nH ₂ O (IV)
Стехиометрическая формула	H ₂₂ CoN ₆ O ₁₄ Re ₃	C ₆ H ₂₄ CoN ₆ O ₁₂ Re ₃	H ₂₁ CoN ₅ O ₁₅ Re ₃	H ₁₅ ClCoN ₅ O ₈ Re ₂
Молекулярный вес, г/моль	947,77	989,84	948,75	679,95
Температура, К	150(2)	100(2)	293(2)	293(2)
Длина волны, Å	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Ромбическая
Пространственная группа	<i>C2/c</i>	<i>P1</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>Cmc2₁</i>
<i>a</i> , Å; α, град.	9,9797(3)	8,0615(3); 61,923(2)	8,0086(4)	14,9446(3)
<i>b</i> , Å; β, град.	12,6994(3); 102,870(1)	8,4483(4); 89,552(2)	12,9839(6); 91,858(1)	14,6562(4)
<i>c</i> , Å; γ, град.	14,7415(4)	8,8267(4); 72,295(2)	17,5122(7)	12,2434(4)
<i>V</i> , Å ³	1821,35(9)	498,69(4)	1820,01(14)	2681,68(13)
<i>Z</i>	4	1	4	8
Плотность (расчетная), г/см ³	3,456	3,296	3,462	3,368
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	20,841	19,030	20,859	19,467
<i>F</i> (000)	1712	450	1712	2464
Диапазон сбора данных по θ, град.	2,64—28,26	2,65—31,44	1,95—25,68	2,56—28,28
Число измеренных рефлексов	7173	5919	10728	10918
Число независимых рефлексов	2253	4255	3444	3398
Полнота сбора данных по θ = 25,0°, %	[<i>R</i> (int) = 0,0173] 99,9	[<i>R</i> (int) = 0,0266] 99,7	[<i>R</i> (int) = 0,0362] 99,5	[<i>R</i> (int) = 0,0330] 99,0
Метод уточнения		Полноматричный МНК по <i>F</i> ²		
Число рефлексов / огр. / параметров	2253 / 0 / 156	4255 / 3 / 254	3444 / 8 / 241	3398 / 1 / 179
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> ²	1,192	0,797	1,137	1,031
<i>R</i> -фактор [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0128, <i>wR</i> 2 = 0,0271	<i>R</i> 1 = 0,0269, <i>wR</i> 2 = 0,0452	<i>R</i> 1 = 0,0276, <i>wR</i> 2 = 0,0654	<i>R</i> 1 = 0,0215, <i>wR</i> 2 = 0,0453
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> 1 = 0,0141, <i>wR</i> 2 = 0,0275	<i>R</i> 1 = 0,0294, <i>wR</i> 2 = 0,0464	<i>R</i> 1 = 0,0320, <i>wR</i> 2 = 0,0666	<i>R</i> 1 = 0,0235, <i>wR</i> 2 = 0,0460
Параметр абсолютности структуры	0,00026(2)	0,00268(16)	0,00056(4)	0,021(8)
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, е/Å ³	0,799 и -0,791	1,147 и -1,079	1,155 и -1,087	0,851 и -1,161

использовали образец поликристаллического кремния (*a* = 5,4309 Å). Регистрацию дифрактограмм проводили в пошаговом режиме (Δ2θ = 0,1°), в диапазоне углов 2θ от 5 до 60°.

Основные межатомные расстояния (Å) и некоторые валентные углы (град.)

[Co(NH ₃) ₆](ReO ₄) ₃ ·2H ₂ O					
Re(1)—O(5)	1,716(2)	Re(1)—O(3)	1,724(2)	Co(1)—N(1)	1,961(2)
Re(1)—O(2)	1,719(2)	Re(2)—O(6)	1,719(2)	Co(1)—N(2)	1,962(2)
Re(1)—O(4)	1,723(2)	Re(2)—O(7)	1,719(2)	Co(1)—N(3)	1,967(2)
[Coen ₃](ReO ₄) ₃					
Re(1)—O(11)	1,714(6)	Re(3)—O(34)	1,724(6)	N(1)—C(1)	1,480(11)
Re(1)—O(14)	1,723(6)	Re(3)—O(31)	1,726(6)	N(2)—C(2)	1,498(11)
Re(1)—O(13)	1,728(6)	Re(3)—O(33)	1,733(6)	N(3)—C(3)	1,491(10)
Re(1)—O(12)	1,739(6)	Co(1)—N(1)	1,951(7)	N(4)—C(4)	1,471(10)
Re(2)—O(23)	1,725(6)	Co(1)—N(6)	1,953(6)	N(5)—C(5)	1,486(10)
Re(2)—O(24)	1,727(7)	Co(1)—N(2)	1,956(7)	N(6)—C(6)	1,475(11)
Re(2)—O(21)	1,735(7)	Co(1)—N(5)	1,970(7)	C(1)—C(2)	1,513(12)
Re(2)—O(22)	1,737(6)	Co(1)—N(3)	1,973(6)	C(3)—C(4)	1,503(11)
Re(3)—O(32)	1,715(7)	Co(1)—N(4)	1,976(7)	C(5)—C(6)	1,490(12)
N(1)—Co(1)—N(2)	85,9(3)	N(3)—Co(1)—N(4)	84,4(3)	N(6)—Co(1)—N(5)	85,2(3)
[Co(NH ₃) ₅ H ₂ O](ReO ₄) ₃ ·2H ₂ O					
Re(1)—O(13)	1,706(7)	Re(2)—O(24)	1,716(6)	Co(1)—N(6)	1,926(6)
Re(1)—O(14)	1,714(7)	Re(2)—O(22)	1,716(7)	Co(1)—N(2)	1,950(6)
Re(1)—O(12)	1,717(7)	Re(3)—O(31)	1,706(6)	Co(1)—N(5)	1,955(7)
Re(1)—O(11)	1,724(6)	Re(3)—O(33)	1,717(6)	Co(1)—N(3)	1,958(7)
Re(2)—O(23)	1,713(7)	Re(3)—O(32)	1,718(6)	Co(1)—O(1)	1,972(6)
Re(2)—O(21)	1,715(7)	Re(3)—O(34)	1,719(7)	Co(1)—N(4)	1,975(7)
[Co(NH ₃) ₅ Cl](ReO ₄) ₂ ·nH ₂ O					
Re(1)—O(11)	1,647(6)	Re(2)—O(22)	1,719(6)	Co(2)—N(23)	1,948(7)
Re(1)—O(13)	1,691(6)	Re(2)—O(24)	1,728(5)	Co(2)—N(21)	1,954(6)
Re(1)—O(14)	1,696(6)	Co(1)—N(13)	1,960(5)	Co(2)—N(22)	1,958(8)
Re(1)—O(12)	1,704(6)	Co(1)—N(11)	1,971(4)	Co(2)—N(24)	1,988(4)
Re(2)—O(23)	1,707(5)	Co(1)—N(12)	1,972(6)	Co(2)—Cl(2)	2,260(2)
Re(2)—O(21)	1,708(5)	Co(1)—Cl(1)	2,270(2)		

Дифрактограммы изученных соединений полностью проиндексированы по результатам исследования монокристаллов. Лишних дифракционных линий не обнаружено, что свидетельствует об однофазности полученных продуктов.

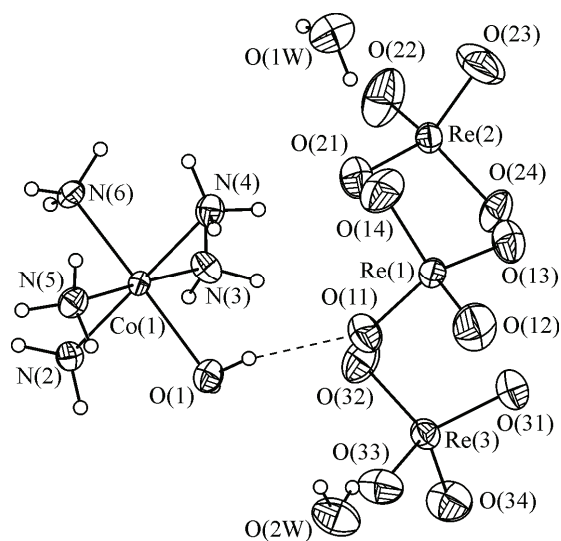
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структуры всех исследованных соединений относятся к островному типу. Структурными единицами являются комплексные октаэдрические катионы Co(III) и тетраэдрические анионы (ReO₄)⁻ с соотношением металлов 1:3 (соединения **I**, **II**, **III**) и 1:2 (соединение **IV**). В состав соединений (кроме **II**) входят также молекулы кристаллизационной воды. На рис. 1 для примера показано строение катионов и анионов в соединении **III** с нумерацией атомов и водородными связями.

В структуре соединения **I** centrosymmetric катион кобальта координирует шесть молекул аммиака, образуя практически правильный октаэдр (рис. 2, *a*). Среднее значение расстояний Co—N 1,963 Å, отклонения валентных углов от 90° на атоме Co не превышают 1,8°. Геометрические параметры катиона [Co(NH₃)₆]³⁺ близки к найденным в литературе, например, для

Рис. 1. Конфигурация и связь структурных единиц в кристалле III

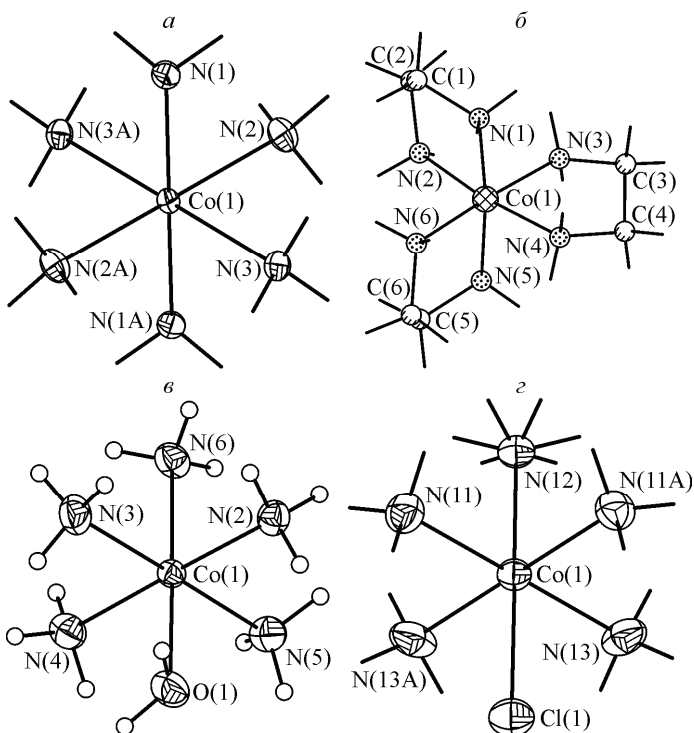
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{AuX}_4]\text{X}_2$, где $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ [11]. В соединении II катион кобальта не имеет элементов симметрии. Слегка искаженная октаэдрическая координация образована шестью атомами N трех бидентатных еп-лигандов, среднее значение расстояний $\text{Co}-\text{N}$ 1,963 Å (см. рис. 2, б). Отклонения валентных углов от 90° на атоме Co не превышают $5,5^\circ$. Длины связей в лигандах: $\text{N}-\text{C}_{\text{cp}}$ равно 1,477 Å, а $\text{C}-\text{C}$ имеют два различающихся на 0,12 Å значения (1,498 и 1,378 Å). Для катиона $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ геометрические характеристики схожи с представленными в литературе, например, для соединений $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{AuCl}_4]_2\text{Cl}$ [12], $[\text{Co}(\text{en})_3] \times [\text{AuBr}_4]_2\text{Br}$ [13]. В структуре III комплексный катион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ представляет собой слегка искаженный октаэдр с расстояниями $\text{Co}-\text{O}$ 1,972 и $\text{Co}-\text{N}_{\text{cp}}$ 1,953 Å, валентные *цис*-углы в пределах $1,9^\circ$ прямые (см. рис. 2, в). Связь $\text{Co}-\text{N}$, находящаяся в *транс*-положении к воде, равна 1,926 Å, что в среднем на 0,03 Å короче остальных связей. В структуре IV катионы кобальта $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$, занимающие две кристаллографически независимые позиции, по-разному ориентированы к элементам симметрии, они имеют искаженно октаэдрическую координацию (см. рис. 1, з) и близкое строение. Расстояния $\text{Co}-\text{N}$ лежат в интервале 1,948—1,988 (ср. 1,967) Å, длина связи $\text{Co}-\text{Cl}_{\text{cp}}$ 2,265 Å, отклонения углов на атомах Co от идеальных 90° и 180° не превышают $2,3^\circ$.



Все тетраэдрические перренат-анионы в исследованных солях изолированы. В структуре I два кристаллографически независимых рениевых аниона, один из которых Re(2) находится на двойной оси. Среднее значение длин связей $\text{Re}-\text{O}$ 1,720 Å, максимальное различие в валентных углах $2,7^\circ$. В структуре II три кристаллографически независимых аниона, максимальное различие длин связей $\text{Re}-\text{O}$ (1,714—1,739) не превышает 0,025 Å, максимальное различие в валентных углах не превышает $3,3^\circ$. В структуре III длины связей $\text{Re}-\text{O}$ в анионах рения меняются в пределах 1,706—1,724 (ср. 1,715) Å, а значения валентных углов на атомах рения колеблются в интервале $108,2-111,4^\circ$. В структуре IV присутствуют два кристаллографически независимых аниона, длины связей $\text{Re}-\text{O}$ меняются в пределах 1,647—1,728 (ср. 1,70) Å, значения валентных углов лежат в интервале $107,9-111,6^\circ$.

В кристаллах исследованных солей структурные фрагменты объединены водородными связями. Общий характер

Рис. 2. Строение комплексных катионов кобальта в соединениях: I (а), II (б), III (в), IV (з)



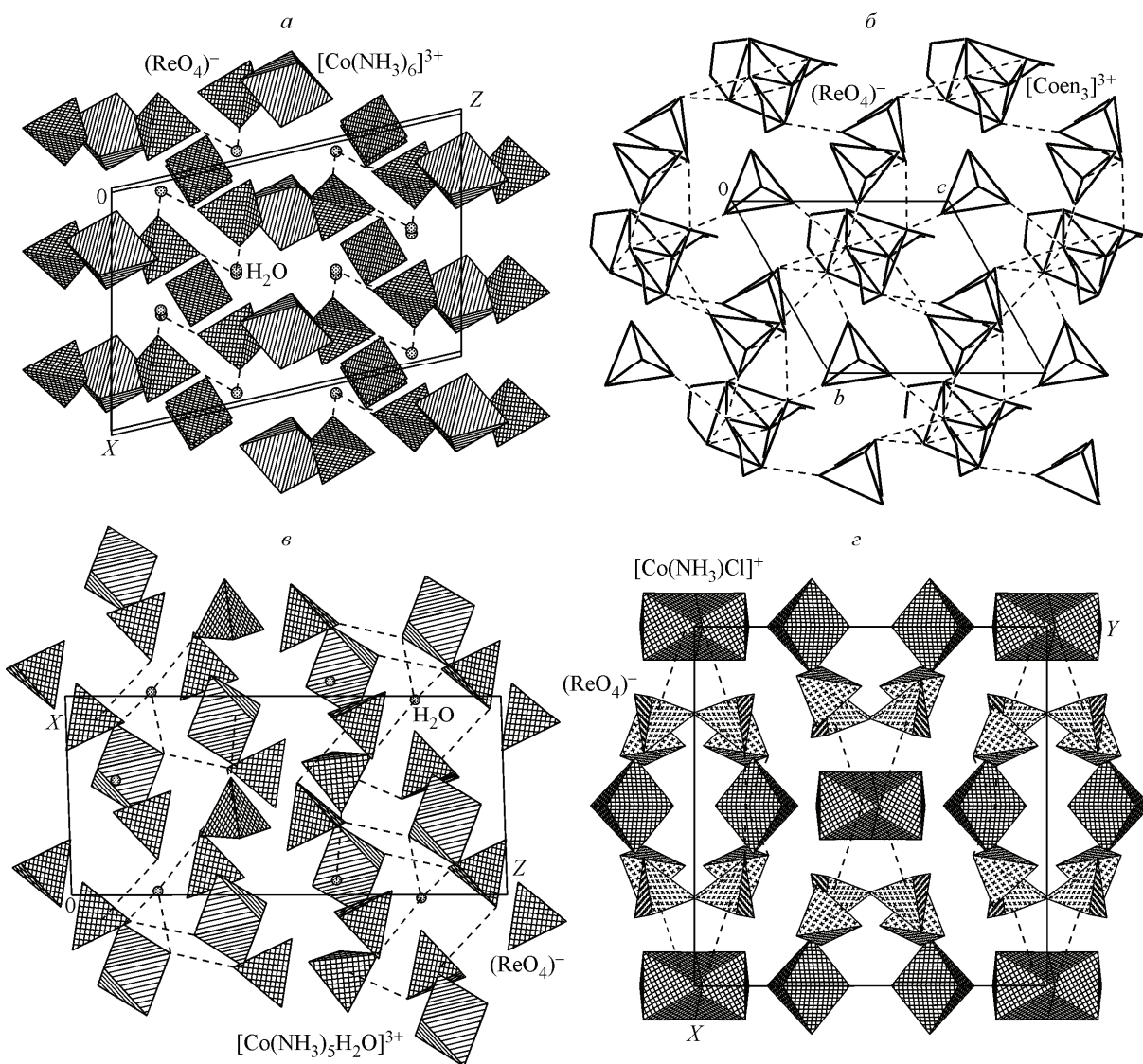


Рис. 3. Общий вид кристаллической структуры I вдоль оси Y (а), проекция кристаллической структуры II на плоскость (100) (б), проекция кристаллической структуры III на плоскость (010) (в), кристаллическая структура IV, проекция вдоль оси Z (г)

упаковок ионов в структурах носит слоистый характер и показан на рис. 3, а — I, б — II, в — III, г — IV. В кристалле I молекулы кристаллизационной воды связывают Re-анионы O—H...O связями, имеющими оценки 2,74 (2,07) и 2,79 (1,97) Å. Расстояния Re...Re в анионных слоях между ближайшими рениевыми анионами 4,357—5,949 Å, минимальное расстояние Co...Co в катионном слое равно 7,927 Å. Катионы и анионы также связаны между собой слабыми водородными связями типа N—H...O, имеющими минимальные оценки 2,94 (2,25) Å. Кратчайшие расстояния между центрами комплексных ионов Co...Re 5,394 — 5,651 Å. В кристаллической структуре II водородные связи реализуются между NH₂- и CH₂-группами катионов и атомами кислорода анионов, оценки расстояний N...O и C...O лежат в области 2,82—3,36 Å. Кратчайшие оценки расстояний между центрами комплексных ионов Co...Re лежат в пределах 4,995—6,257 Å, минимальное расстояние Co...Co равно 7,516 Å. Структурные единицы в кристалле III связаны водородными связями, в которых участвуют молекулы координационной и кристаллизационной воды. Оценки межмолекулярных взаимодействий с участием молекул воды Ow...O 2,72—2,91 и Ow...N 3,06—3,13 Å. Каждый комплексный катион кобальта окружен в структуре

12 анионами рения, расстояния между центрами Co...Re 5,297—5,875 Å, четыре кратчайших расстояния Re...Re в анионных слоях 4,307—4,885 Å. В структуре **IV** в направлении оси *X* можно выделить слои комплексных катионов и анионов, которые связаны внутри и между собой слабыми водородными связями типа N—H...O и N—H...Cl, имеющими оценки 2,91—3,29 и 3,33—3,53 Å соответственно. Молекулы воды располагаются в катионных слоях, минимальное расстояние Co...O в катионном слое 5,968 Å, кратчайший контакт Ow...N_{NH₃} 3,02 Å. В анионном слое 3 кратчайших расстояния Re...Re составляют 4,224—4,457 Å, 12 расстояний между центрами катионов и анионов Co...Re равны 4,891—6,349 Å. Следует отметить наличие в структуре межионных расстояний O...Cl, имеющих оценки 3,36 Å.

Таким образом, в работе изучены структуры четырех аминных комплексов Co(III) с перренат-анионом. Полученные геометрические характеристики комплексных ионов согласуются с литературными данными. Средние значения длин связей Co—N в исследованных соединениях лежат в узком интервале 1,953—1,967 Å, в перренат-анионах разброс расстояний Re—O 1,647—1,739 Å. В кристаллах ионы связаны водородными связями. Кратчайшие расстояния между центрами ионов Re...Re 4,224, Co...Re 4,891 Å.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований 11-03-00668-а, государственными контрактами № П960 и № 02.740.11.0628 Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корнев С.В., Венедиктов А.Б., Шубин Ю.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 1. – С. 58 – 73.
2. Zadesenets A.V., Filatov E.Yu., Yusenko K.V. et al. // Inorgan. Chim. Acta. – 2008. – **361**. – P. 199 – 207.
3. Шубин Ю.В., Филатов Е.Ю., Байдина И.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**. – С. 1115 – 1122.
4. Задесенец А.В., Храненко С.П., Шубин Ю.В. и др. // Координац. химия. – 2006. – **32**, № 4. – С. 389 – 394.
5. Корольков И.В., Задесенец А.В., Громилов С.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 3. – С. 503 – 511.
6. Юсенко К.В., Байдина И.А., Громилов С.А., Корнев С.В. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 3. – С. 618 – 623.
7. Байдина И.А., Макотченко Е.В., Шушарина Е.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 3. – С. 544 – 551.
8. Новаковский М.С. Лабораторные работы по химии комплексных соединений. – Харьков: Из-во Харьк. ун-та, 1964. – С. 58.
9. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Брауэра. – М.: Мир, 1985. – **5**. – 360 с.
10. Sheldrick G.M. SHELXS-97 and SHELXL. Program for refinement of Crystal Structure. University of Göttingen, Germany. 1997.
11. Макотченко Е.В., Байдина И.А., Плюснин П.Е. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 2. – С. 282 – 288.
12. Макотченко Е.В., Байдина И.А., Наумов Д.Ю. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 3. – С. 512 – 516.
13. Байдина И.А., Макотченко Е.В. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 1. – С. 192 – 194.