

УДК 546.719:546.47:539.26

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТЕТРАЭДРИЧЕСКОГО КЛАСТЕРНОГО КОМПЛЕКСА  $[\text{Zn}_2(\text{NH}_3)_6(\mu\text{-OH})][\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]_{0,5}[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$** 

© 2011 Ю.В. Миронов\*, М.А. Шестопапов, В.Е. Фёдоров

*Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 6 апреля 2010 г.*

Кластерный комплекс состава  $[\text{Zn}_2(\text{NH}_3)_6(\mu\text{-OH})][\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]_{0,5}[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  получен при взаимодействии водного раствора  $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  с аммиачным раствором  $\text{ZnCl}_2$ . Соединение кристаллизуется в моноклинной пространственной группе  $C2/m$  (12) с параметрами элементарной ячейки:  $a = 23,233(2)$ ,  $b = 14,5906(16)$ ,  $c = 14,3825(15)$  Å,  $\beta = 125,169(1)^\circ$ ,  $V = 3985,5(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{выч}} = 3,290$  г/см<sup>3</sup>. Структура построена из кластерных анионов  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  и комплексных катионов  $[\text{Zn}_2(\text{NH}_3)_6(\mu\text{-OH})]^{3+}$  и  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ; последний разупорядочен по двум положениям.

**Ключевые слова:** рений, тетраэдрические халькоцианидные кластеры, цинк, кристаллическая структура.

**ВВЕДЕНИЕ**

Успешная разработка простых и удобных методов синтеза кластерных халькоцианидных комплексов ранних переходных металлов дала новый толчок к развитию химии этих интересных соединений. Четырехъядерные халькоцианидные комплексы рения  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  (Q = S, Se, Te) являются одним из таких объектов [1—3]. Наличие в анионах  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  двенадцати цианогрупп существенно расширяет возможности для координации металлов (как переходных, так и постпереходных) к кластерному комплексу, что приводит к широкому спектру образующихся соединений [3—7]. Введение в реакции лигандов, способных блокировать координационные места у атомов металла, дает дополнительные возможности для синтеза разнообразных комплексов с заданной размерностью кристаллической структуры [7—14]. Используя такой подход, можно получить ионные, молекулярные и полимерные соединения.

Для аммиачных комплексов переходных металлов получена большая серия соединений. В данной работе нами был получен и структурно охарактеризован новый комплекс  $[\text{Zn}_2(\text{NH}_3)_6(\mu\text{-OH})][\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]_{0,5}[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**Синтез  $[\text{Zn}_2(\text{NH}_3)_6(\mu\text{-OH})][\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]_{0,5}[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .** Водно-аммиачный раствор 5 мл (25 %), содержащий 0,17 г (0,12 ммоль)  $\text{ZnCl}_2$ , добавляли к раствору, содержащему 0,02 г (0,012 ммоль)  $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в 5 мл воды. Полученный раствор концентрировали при комнатной температуре в приоткрытом стаканчике в течение двух дней. Образовавшиеся темные кристаллы отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход: 0,016 г (73 %). ИК (см<sup>-1</sup>) —  $\nu(\text{CN})$ : 2173с, 2137с,  $\nu(\text{NH}_3)$ : 3321сл, 3177сл, 1613ср, 1258ср, 689ср. Для РСА использовали кристаллы сразу же после выделения из реакционной смеси.

\* E-mail: yuri@niic.nsc.ru

Кристаллографические данные для  $[\text{Zn}_2(\text{NH}_3)_6(\mu\text{-OH})][\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]_{0,5}[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (1)

| Параметр  | 1   |
|---|---|
| Эмпирическая формула                                      | $\text{C}_{12}\text{H}_{35}\text{N}_{20}\text{O}_6\text{Re}_4\text{Te}_4\text{Zn}_{2,50}$ |
| Молекулярная масса  | 1974,23   |
| Размер кристалла, мм                                      | 0,14×0,12×0,04  |
| Сингония  | Моноклинная   |
| Пр. гр.   | $C2/m$  |
| $a, b, c, \text{Å}$                                       | 23,233(2), 14,5906(16), 14,3825(15)   |
| $\beta$ , град.   | 125,169(1)  |
| $V, \text{Å}^3$   | 3985,5(7)   |
| $Z$   | 4   |
| $d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$                           | 3,290   |
| $\mu, \text{мм}^{-1}$                                     | 16,504  |
| Интервалы индексов отражений                              | $-29 \leq h \leq 28, -19 \leq k \leq 13, -14 \leq l \leq 18$                              |
| Факторы пропускания                                       | 0,2059, 0,5581  |
| Число измеренных / независимых отражений, $R(\text{int})$ | 12512 / 4869, 0,0399  |
| Число уточняемых параметров                               | 258   |
| $R (I > 2\sigma)$   | $R_1 = 0,0340, wR_2 = 0,0863$   |
| $R$ (все данные)  | $R_1 = 0,0395, wR_2 = 0,0882$   |

**РСА.** Рентгендифракционные данные для определения строения соединения были получены на автодифрактометре Bruker Smart CCD с программой SMART с использованием излучения  $\text{MoK}_\alpha$  (0,71073 Å) и графитового монохроматора при температуре 170 К. Поправки на поглощение были сделаны на основе информации об огранке кристалла и его размерах с использованием программ XPREP и SADABS. Структура решена прямым методом с последующим использованием разностных синтезов Фурье и уточнением позиционных и анизотропных тепловых параметров структурных моделей полноматричным МНК с помощью пакета программ SHELX-97 [ 15, 16 ]. Некоторые характеристики эксперимента и расчетов приведены в таблице.

Структурные данные для  $[\text{Zn}_2(\text{NH}_3)_6(\mu\text{-OH})][\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]_{0,5}[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  задепонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 771626), а также могут быть получены у авторов.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кластерный комплекс состава  $[\text{Zn}_2(\text{NH}_3)_6(\mu\text{-OH})][\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]_{0,5}[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (1) получен при взаимодействии водного раствора  $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  с аммиачным раствором  $\text{ZnCl}_2$ . Для приготовления аммиачного раствора цинка использовали концентрированный водный раствор аммиака. Ранее в данной системе нами был описан синтез комплекса другого состава —  $[\{\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2\} \{\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4\} \text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]$  (2), который образуется при использовании более разбавленных растворов [ 7 ]. Полученный в настоящей работе комплекс не растворим в воде, однако легко растворяется в ней при добавлении небольшого количества аммиака, при этом упаривание получившегося раствора приводит к образованию комплекса 2. Строение полученного в настоящей работе комплекса 1 было установлено методом РСА с монокристалла в форме черной пластинки с размерами 0,14×0,12×0,04 мм.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в элементарной ячейке  $[\text{Zn}_2(\text{NH}_3)_6(\mu\text{-OH})][\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]_{0,5}[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  содержатся четыре кристаллографически эквивалентных кластерных аниона  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ . Анион имеет типичное для тетраэдрических кластеров рения(IV) строение (рис. 1). Четыре атома рения образуют тетраэдр  $\text{Re}_4$ , каждая грань которого координирована  $\mu_3$ -атомом теллура. Дополнительно каждый атом рения координирован тремя

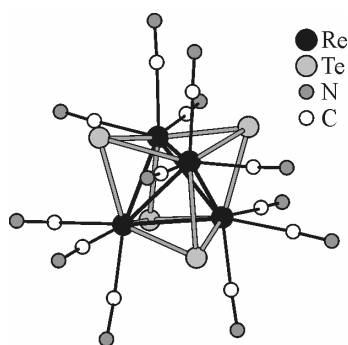


Рис. 1 (слева). Строение кластерного аниона  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$

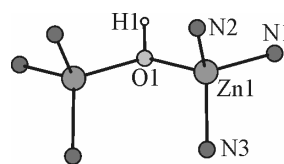


Рис. 2 (справа). Строение катиона  $[\text{Zn}_2(\text{NH}_3)_6(\mu\text{-OH})]^{3+}$ . Атомы водорода лигандов  $\text{NH}_3$  не показаны

CN лигандами. Кластерный анион содержит 3 кристаллографически независимых атома рения, 3 атома теллура и 7 групп CN. Атомы Re1, Re3, Te2, Te3, а также C11, N11 и C31 и N31 находятся в частной позиции на плоскости зеркального отражения ( $x, 1/2, z$ ), пересекающей кластерный анион. Все остальные атомы кластерного аниона находятся в общей позиции. В кластерном анионе  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  межатомные расстояния лежат в интервалах: Re—Re 2,8580(6)—2,8646(5) Å; Re—( $\mu_3$ -Te) 2,6304(6)—2,6393(5) Å; Re—C 2,089(10)—2,108(8) Å.

В структуре имеются два катиона —  $[\text{Zn}_2(\text{NH}_3)_6(\mu\text{-OH})]^{3+}$  и  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Комплексный катион  $[\text{Zn}_2(\text{NH}_3)_6(\mu\text{-OH})]^{3+}$  образован двумя ионами  $\text{Zn}^{2+}$ , связанными между собой мостиковым OH лигандом (рис. 2). Кроме того, каждый атом цинка координирован тремя молекулами аммиака, давая, таким образом, тетраэдрическое окружение вокруг каждого атома цинка (КЧ 4). Данный комплексный катион содержит 1 кристаллографически независимый атом цинка, 3 атома азота, 1 атом кислорода и 10 атомов водорода. Атомы O1 и H1 находятся в частной позиции на плоскости зеркального отражения ( $x, 1/2, z$ ), пересекающей комплексный катион. Все остальные атомы находятся в общей позиции. Расстояние Zn—O равно 1,947(3) Å, расстояния Zn—N находятся в интервале 1,998(7)—2,035(7) Å. Катионы такого типа хорошо известны для комплексов, содержащих тридентатные амины с расстояниями Zn—O и Zn—N, близкими к расстояниям полученного нами комплекса [17, 18].

В другом катионе  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  атом Zn координирован четырьмя молекулами аммиака и имеет тетраэдрическое окружение.  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  содержит один кристаллографически независимый атом цинка, 2 атома азота и 6 атомов водорода. Атом Zn2 находится в частной позиции на поворотной оси второго порядка ( $1/2, y, 1/2$ ), а атом N4 — на плоскости зеркального отражения ( $x, 0, z$ ). Данный катион разупорядочен по двум кристаллографически эквивалентным позициям с равной заселенностью (расстояния Zn2—Zn2<sup>#1</sup> 1,668(6) Å) (#1  $-x+1, -y, -z+1$ ) за счет взаимодействия с элементом симметрии  $2/m$  ( $1/2, 0, 1/2$ ). Атомы N4 и N4<sup>#2</sup> (#2  $-x+1, y, -z+1$ ) связаны с двумя атомами цинка Zn2 и Zn2<sup>#1</sup>, которые в свою очередь дополнительно координированы двумя атомами N5 и N5<sup>#2</sup>, также имеющими половинчатую заселенность за счет разупорядочения катиона. Оставшаяся электронная плотность вблизи позиции N5 была отнесена к атому кислорода O5 молекулы воды с заселенностью 0,5. Таким образом, можно выделить структурный фрагмент  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , который разупорядочен по двум кристаллографическим позициям (рис. 3). Расстояния Zn—N лежат в интервале 1,929(9)—1,96(4) Å.

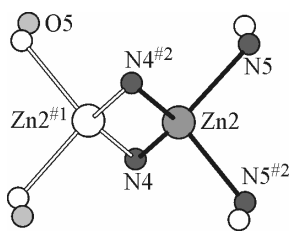


Рис. 3. Строение катионного фрагмента  $\{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{2.2}\}^+$ , разупорядоченного по двум положениям. Атомы водорода лигандов  $\text{NH}_3$  не показаны

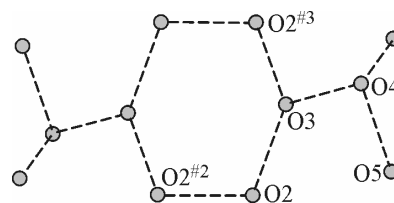


Рис. 4. Система водородных связей между молекулами воды

В кристаллической структуре данного соединения атомы кислорода O2 и O3 молекул воды образуют гексагональные циклические фрагменты  $(H_2O)_6$  за счет водородных связей O2—O3 2,765(13) Å и O2—O2<sup>#2</sup> 2,73(3) Å; O2—O3—O2<sup>#3</sup> 136,3(3)° (#3 x, -y+1, z) и O2<sup>#2</sup>—O2—O3 109,2(5)°. Также в структуре присутствуют слабые взаимодействия типа O3—O4 (3,11(2) Å) и O4—O5 (3,03(3) Å) (рис. 4).

Работа выполнена при финансовой поддержке совместного проекта Российского фонда фундаментальных исследований—Тайвань (грант 09-03-92004-ННС\_а) и Государственного контракта № 02.740.11.0628.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Laing M., Kiernan P.M., Griffith W.P.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1977. – P. 221 – 222.
2. *Mironov Y.V., Albrecht-Schmitt T.E., Ibers J.A.* // Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct. – 1997. – **212**. – S. 308.
3. *Mironov Y.V., Virovets A.V., Sheldrick W.S., Fedorov V.E.* // Polyhedron. – 2001. – **20**. – P. 969.
4. *Mironov Y.V., Virovets A.V., Artemkina S.B., Fedorov V.E.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1998. – **37**, N 18. – P. 2507 – 2509.
5. *Mironov Y.V., Oeckler O., Simon A., Fedorov V.E.* // Eur. J. Inorg. Chem. – 2001. – P. 2751 – 2753.
6. *Миронов Ю.В., Ефремова О.А., Федоров В.Е. и др.* // Изв. АН. Сер. химич. – 2003. – **8**. – С. 1610 – 1613.
7. *Миронов Ю.В., Ефремова О.А., Наумов Д.Ю., Федоров В.Е.* // Изв. АН. Сер. химич. – 2006. – **4**. – С. 718 – 721.
8. *Миронов Ю.В., Ефремова О.А., Солодовников С.Ф. и др.* // Изв. АН. Сер. химич. – 2004. – **10**. – С. 2040 – 2044.
9. *Ефремова О.А., Миронов Ю.В., Куратьева Н.В., Федоров В.Е.* // Координац. химия. – 2006. – **32**, № 7. – С. 483 – 491.
10. *Ефремова О.А., Мironov Y.V., Naumov D.Y. et al.* // Polyhedron. – 2006. – **25**. – P. 1233 – 1238.
11. *Brylev K.A., Mironov Y.V., Naumov N.G. et al.* // Inorg. Chem. – 2004. – **43**. – P. 4833 – 4838.
12. *Mironov Y.V., Fedorov V.E., Ijjaali I., Ibers J.A.* // Inorg. Chem. – 2001. – **40**. – P. 6320 – 6323.
13. *Ефремова О.А., Миронов Ю.В., Наумов Д.Ю., Федоров В.Е.* // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 5. – С. 973 – 978.
14. *Mironov Y.V., Efremova O.A., Naumov D.Y. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. – 2003. – P. 2591 – 2595.
15. *SMART. Version 5.054. Data Collection and SAINTPlus. Version 6.45. Data Processing Software for the SMART System, Madison (WI, USA): Bruker Analytical X-Ray Instruments Inc., 2003.*
16. *SHELXTL. Version 5.10, Bruker AXS Inc., Madison (WI, USA), 1998.*
17. *Mondal A., Mostafa G., Ghosh A. et al.* // Polyhedron. – 1998. – **17**, N 8. – P. 1217 – 1221.
18. *Zhu H.-L., Meng F.-J., Wang Z.-D., Yand F.* // Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct. – 2003. – **218**, N 3. – P. 321 – 322.