

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.719:546.795.4

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $(\text{H}_3\text{O})_4[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_6[\text{Th}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{O}]_3[\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}]_4$ © 2010 О.А. Ефремова¹, Ю.В. Миронов^{1*}, Н.В. Куратьева¹, К.-К. Ванг²,
В.Е. Федоров¹¹Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск²Университет Сучоу, Шилин, Тайпей, Тайвань

Статья поступила 28 сентября 2009 г.

Реакцией кластерной соли $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с тетрахлоридом тория и $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ в подкисленном соляной кислотой водном растворе получены кристаллы кластерного комплекса рения $(\text{H}_3\text{O})_4[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_6[\text{Th}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{O}]_3[\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}]_4$. Методом рентгеноструктурного анализа было показано, что соединение является ионным и кристаллизуется в кубической сингонии ($a = 22,7322(3) \text{ \AA}$, $V = 11746,93(27) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, пр. гр. $I \bar{4} 3m$, $R = 0,0350$). В структуре данного соединения имеются катионы $[\text{Th}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{O}]^{2+}$, в которых два атома тория связаны между собой посредством мостикового атома кислорода таким образом, что угол Th—O—Th является развернутым.

Ключевые слова: кластер, рений, халькоцианидный комплекс, мостиковый атом кислорода, торий, кристаллическая структура.

В последнее десятилетие нами активно изучались реакции четырехъядерных кластерных комплексов рения состава $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) с водными и аммиачными растворами солей 3d-металлов с целью получения неорганических координационных полимеров. В таких полимерах CN-лиганд, благодаря своему амбидентатному характеру, способен выступать в качестве мостикового. В зависимости от типа связывания кластерных анионов $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ с катионами 3d-металлов образующиеся полимеры могут кристаллизоваться в структурах с различной размерностью [1–4]. В недавней работе [5] также было показано, что и соли катионов 4f металлов также могут быть использованы для этих целей. Так, реакцией водных растворов кластерной соли $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и соли $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в кислой среде было получено соединение состава $\text{H}[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_6\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, имеющее полимерную 1D структуру, образованную за счет связывания кластерных анионов $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ аквакатионами $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Мы решили продолжить наши исследования в этой области с применением доступных нам солей 5f-металлов. В настоящей работе реакцией кластерной соли $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с ThCl_4 в кислой среде нами получено соединение состава $(\text{H}_3\text{O})_4[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_6 \times [\text{Th}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{O}]_3[\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}]_4$. Строение полученного комплекса установлено методом рентгеноструктурного анализа на монокристалле.

Экспериментальная часть. $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ синтезировали реакцией молекулярного комплекса $\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8$ с водным раствором KCN [6]. $\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8$ получали взаимодействием ReCl_5 со стехиометрической смесью Te и Se по ранее описанной методике [7]. Остальные реагенты были продажными. ИК спектры регистрировали в таблетках KBr на Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000.

Получение $(\text{H}_3\text{O})_4[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_6[\text{Th}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{O}]_3[\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}]_4$. В 10 мл воды растворяли 25 мг $\text{K}_4\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 25 мг ThCl_4 и 25 мг $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$. К раствору добавляли несколько

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

капель концентрированной соляной кислоты. Полученный раствор оставляли на неделю в открытом стакане. Образовавшиеся коричневые кристаллы отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход 15 мг (44 %). ИК (KBr, cm^{-1}): 2146 (ν_{CN}).

Рентгеноструктурный анализ. Строение исследуемого соединения установлено методом рентгеноструктурного анализа. Рентгенодифракционные данные для определения кристаллической структуры получены на монокристалльном дифрактометре Bruker Nonius X8 Apex с 4 К CCD-детектором по стандартной методике при 293 К [8]. Использовали излучение MoK_α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) с графитовым монохроматором.

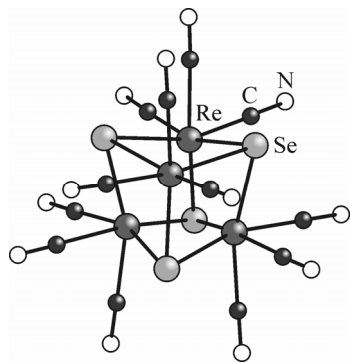
Кристаллографические данные для структуры соединения $(\text{H}_3\text{O})_4[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_6[\text{Th}_2\text{Cl}_4 \times (\text{H}_2\text{O})_{12}\text{O}]_3[\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}]_4$: сингония кубическая, пр. гр. $I\bar{4}3m$, $a = 22,7322(3) \text{ \AA}$, $V = 11746,93(27) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 2,506 \text{ г/см}^3$, $\mu = 14,662 \text{ мм}^{-1}$. Всего измерено 55 336 рефлексов от кристалла размерами $0,05 \times 0,05 \times 0,03 \text{ мм}$ в области съемки 2θ от $3,58$ до $61,00^\circ$ ($-31 \leq h \leq 32$, $-23 \leq k \leq 32$, $-26 \leq l \leq 32$), из них 3288 независимых ($R_{\text{int}} = 0,0764$) и 3031 наблюдаемых ($I_{hkl} \geq 2\sigma(I)$). Значения факторов расходимости составили: $R_1 = 0,0350$, $wR_2 = 0,0847$ для $I_{hkl} \geq 2\sigma(I)$ и $R_1 = 0,0395$, $wR_2 = 0,0863$ для всех независимых рефлексов, использованных в расчете, S -фактор по F^2 1,057 при 118 уточняемом параметре.

Поглощение учтено полуэмпирически, опираясь на интенсивности эквивалентных рефлексов с помощью программы SADABS [8], факторы пропускания $0,5276 \leq T \leq 0,6674$. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном для неводородных атомов приближении с использованием пакета программ SHELX97 [9]. Атомы водорода в катионе $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела; для молекул воды их найти не удалось.

Структурные данные для $(\text{H}_3\text{O})_4[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_6[\text{Th}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{O}]_3[\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}]_4$ задепонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 748925), а также могут быть получены у авторов.

Результаты и их обсуждение. Соединение $(\text{H}_3\text{O})_4[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_6[\text{Th}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{O}]_3[\text{Re}_4\text{Se}_4 \times (\text{CN})_{12}]_4$ имеет ионное строение и кристаллизуется в кубической сингонии в пространственной группе $I\bar{4}3m$. В независимой части элементарной ячейки находятся четверть катиона $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ (атом N лежит в особой точке инверсионной оси $\bar{4}$), два атома Re кластерного аниона $[\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ и один атом Th, а также их лигандное окружение.

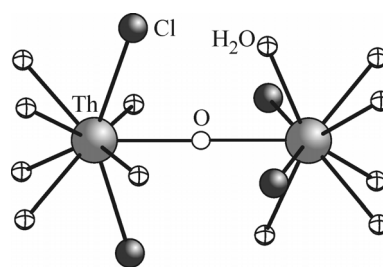
Пространственное строение кластерного аниона в описываемом соединении аналогично тому, что и в исходной кластерной соли [6], а также в других родственных комплексах, содержащих кластерное ядро $[\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ [4, 10—12]. А именно, атомы рения образуют практически правильный тетраэдр с длинами связей Re—Re в интервале $2,7923(6) \text{—} 2,8032(7) \text{ \AA}$, а атомы селена координированы к его граням по μ_3 -типу, при этом каждый атом рения дополнительно координирован тремя CN-лигандами через атом углерода (рис. 1). Расстояния Re—Se и Re—C попадают в интервалы $2,4494(15) \text{—} 2,4607(12)$ и $2,088(12) \text{—} 2,120(9) \text{ \AA}$ соответственно. При этом кластерный анион в данном случае имеет симметрию $3m$, таким образом, что ось 3 проходит через один атом рения и противоположащий ему атом селена.



Катионная часть данного соединения образована катионами $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, $[\text{Th}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{O}]^{2+}$, а также частицами H_3O^+ . Наиболее интересным для обсуждения представляется строение биядерного катионного комплекса $[\text{Th}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{O}]^{2+}$, полученного нами впервые. В описываемом соединении данный катионный комплекс имеет точечную симметрию $\bar{4}2m$, при этом каждый атом тория координирован шестью молекулами воды (длины связей Th—OH₂ попадают в интервал $2,453(10) \text{—} 2,521(6) \text{ \AA}$), двумя атомами хлора

Рис. 1. Строение кластерного аниона $[\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ в соединении $(\text{H}_3\text{O})_4[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_6[\text{Th}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{O}]_3[\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}]_4$

Рис. 2. Строение катионного биядерного комплекса $[\text{Th}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{O}]^{2+}$ в соединении $(\text{H}_3\text{O})_4[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_6[\text{Th}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{O}]_3[\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}]_4$



(длина связи Th—Cl равна 2,794(3) Å) и мостиковым атомом кислорода (длина связи Th—O равна 2,4046(6) Å). Координационный полиэдр имеет форму одношапочной квадратной антипризмы. Мостиковый атом кислорода в данном случае находится в центре инверсии, а это значит, что угол Th—O—Th точно равен 180° (рис. 2). В литературе уже имеется ряд примеров биядерных комплексов 4f-металлов, а также урана с органическими лигандами, в которых два атома металла связаны между собой посредством мостикового атома кислорода, причем угол M—O—M близок или точно равен развернутому [13—18].

Таким образом, стехиометрия исследуемого соединения такова, что на 4 кластерных аниона $[\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (суммарный заряд 16–) приходится всего 3 катиона $[\text{Th}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{O}]^{2+}$ и 6 катионов $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, что дает суммарный заряд 12+. Исходя из закона электронейтральности, а также того факта, что синтез данного соединения велся в кислой среде, в целях компенсации недостающего положительного заряда, мы предполагаем наличие в структуре четырех частиц H^+ на одну стехиометрическую формулу. В структуре соединения имеется одна независимая позиция, занятая атомом кислорода, которая может принадлежать либо молекулам кристаллизационной воды, либо катионам гидроксония. Заселенность позиции 0,167, при этом она находится в общем положении, т.е. ее кратность равна 48. Это значит, что на один кластерный анион приходится один разупорядоченный по шести положениям атом кислорода, что позволяет сделать вывод о наличии в соединении только катионов гидроксония.

Таким образом, в работе получен новый кластерный комплекс рения $(\text{H}_3\text{O})_4[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_6 \times [\text{Th}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{O}]_3[\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}]_4$, в составе которого имеется 3 типа катионов, причем катион тория состава $[\text{Th}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{O}]^{2+}$ получен впервые.

Работа выполнена при финансовой поддержке совместного проекта Российского фонда фундаментальных исследований—Тайвань (грант 09-03-92004-ННС_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров В.Е., Наумов Н.Г., Миронов Ю.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2002. – 43, № 4. – С. 721 – 736.
2. Миронов Ю.В., Федоров В.Е. // Изв. АН. Сер. хим. – 2002. – № 4. – С. 529 – 539.
3. Efremova O.A., Mironov Y.V., Fedorov V.E. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2006. – P. 2533 – 2549.
4. Ефремова О.А., Миронов Ю.В., Куратьева Н.В., Федоров В.Е. // Изв. АН. Сер. хим. – 2006. – № 11. – С. 1875. – 1878.
5. Efremova O.A., Golenkov E.O., Mironov Y.V. et al. // J. Phys. Chem. – 2007. – 111. – P. 11008. – 11011.
6. Mironov Y.V., Virovets A.V., Sheldrick W.S., Fedorov V.E. // Polyhedron. – 2001. – 20. – P. 969 – 974.
7. Mironov Y.V., Albrecht-Schmitt T.E., Ibers J.A. // Inorg. Chem. – 1997. – 36. – P. 944 – 946.
8. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), and SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions. – Madison, Wisconsin, USA.
9. Sheldrick G.M. SHELXS-97 and SHELXL-97. Programs for the Refinement of Crystal Structures. – University of Göttingen, Germany, 1997.
10. Mironov Y.V., Efremova O.A., Naumov D.Y. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2003. – P. 2591 – 2595.
11. Миронов Ю.В., Ефремова О.А., Федоров В.Е. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2003. – № 8. – С. 1610 – 1613.
12. Ефремова О.А., Миронов Ю.В., Куратьева Н.В., Федоров В.Е. // Координац. химия. – 2006. – 32, № 7. – С. 483 – 491.
13. Evans W.J., Grate J.W., Bloom I. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 1985. – 107. – P. 405 – 409.
14. Evans W.J., Drummond D.K., Hughes L.A. et al. // Polyhedron. – 1988. – 7. – P. 1693 – 1703.
15. Evans W.J., Davis B.L., Nyce G.W. et al. // J. Organomet. Chem. – 2003. – 677. – P. 89 – 95.
16. Evans W.J., Kozimor S.A., Ziller J.W. // Polyhedron. – 2004. – 23. – P. 2689 – 2694.
17. Spirlet M.-R., Rebizant J., Apostolidis C. et al. // Ibid. – 1996. – 15. – P. 1503 – 1508.
18. Domingos A., Marques N., de Matos A.P. et al. // Ibid. – 1992. – 11. – P. 2021 – 2025.