

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БИОКТАЭДРИЧЕСКОГО КЛАСТЕРНОГО КОМПЛЕКСА  
 $K_6[Re_{12}CS_{17}(CN)_6] \cdot 2CH_3OH \cdot 10H_2O$ © 2009 Ю.В. Миронов<sup>1\*</sup>, С.-Дж. Ким<sup>2</sup>, В.Е. Федоров<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск<sup>2</sup>Женский университет Ewha, Сеул, Республика Корея

Статья поступила 28 мая 2008 г.

Кластерный комплекс состава  $K_6[Re_{12}CS_{17}(CN)_6] \cdot 2CH_3OH \cdot 10H_2O$  выделен при перекристаллизации соединения  $K_6[Re_{12}CS_{17}(CN)_6] \cdot 20H_2O$  из метанола. Соединение кристаллизуется в гексагональной пространственной группе  $P-6m2$  с параметрами элементарной ячейки:  $a = 10,9932(14)$ ,  $c = 14,631(4)$  Å,  $V = 1531,3(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $d_{\text{выч}} = 3,720$  г/см<sup>3</sup>.

**Ключевые слова:** рений, биоктаэдрический тиоцианидный кластер, синтез, кристаллическая структура.

Образование халькогенидных металлокластерных комплексов является одной из характерных черт координационной химии рения [1–3]. Наиболее известными являются тетраэдрические  $Re_4$  [4, 5] и октаэдрические  $Re_6$  [3, 6] кластерные комплексы, однако девятиядерные  $Re_9$  [7], треугольные  $Re_3$  [8–10] и биядерные  $Re_2$  [11–13] также синтезированы. Недавно нами получены и описаны первые биоктаэдрические кластерные комплексы с включенным атомом углерода составов  $[Re_{12}CS_{17}(CN)_6]^{8-}$  и  $[Re_{12}CS_{17}(CN)_6]^{6-}$  [14, 15]. На основе этих кластерных анионов получены и охарактеризованы некоторые соли. Было установлено, что калиевая соль  $K_6[Re_{12}CS_{17}(CN)_6] \cdot 20H_2O$  хорошо растворима в метаноле. При упаривании метанольного раствора образуются кристаллы хорошего качества. Изучение соединения показало, что в его составе присутствуют молекулы метанола. В настоящей работе нами структурно охарактеризован кристалл, полученный из метанольного раствора.

**Экспериментальная часть.**  $ReS_2$  синтезировали из простых веществ при температуре 650 °С в вакуумированной кварцевой ампуле. ИК спектры регистрировали в таблетках KBr на Фурье-спектрометре "Scimitar FTS 2000" в интервале 4000–400 см<sup>-1</sup>. Термический анализ проводился в атмосфере гелия на приборе "Thermo Microbalance TG 209 F1 Iris" (Netzsch).

**Синтез  $K_6[Re_{12}CS_{17}(CN)_6] \cdot 2CH_3OH \cdot 10H_2O$ .** Соль  $K_6[Re_{12}CS_{17}(CN)_6] \cdot 20H_2O$  получали по ранее описанной методике [14]. Полученное соединение растворяли в метаноле и медленно упаривали на воздухе. Образовавшиеся черные кристаллы отфильтровывали и далее использовали для рентгеноструктурного анализа.

**Рентгеноструктурный анализ.** Рентгеноструктурные данные для  $K_6[Re_{12}CS_{17}(CN)_6] \cdot 2CH_3OH \cdot 10H_2O$  получены на автодиффрактометре Bruker Smart CCD с программами SMART и SAINT [16], с использованием излучения  $MoK_\alpha$  (0,71073 Å) и графитового монохроматора при температуре 170 К. Поправки на поглощение были сделаны на основе информации об объеме кристалла и его размерах с использованием программ XPREP и SADABS [16, 17], факторы пропускания  $0,0507 \leq T \leq 0,1560$ . 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. Координаты атомов представлены в таблице.

\* E-mail: yuri@che.nsk.su

Координаты атомов ( $\times 10^4$ ) и изотропные параметры атомных смещений ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) для  $\text{K}_6[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Атом	Заселенность	x	y	z	$U_{\text{eq}}^*$ , $\text{\AA}^2$	Атом	Заселенность	x	y	z	$U_{\text{eq}}^*$ , $\text{\AA}^2$
Re(1)		8242(1)	4121(1)	7453(1)	19(1)	S(4)		8469(2)	6937(4)	5000	22(1)
Re(2)		7484(1)	4968(1)	5992(1)	15(1)	C(1)		6667	3333	5000	7(4)
K(1)		13333	6667	10000	28(1)	O(2)		10000	10000	7710(20)	107(10)
K(2)	0,33	7299(14)	8650(7)	8538(9)	60(3)	O(3)	0,5	7810(40)	6750(50)	10000	136(15)
K(3)	0,5	3333	6667	7152(10)	67(4)	O(4)		6040(30)	8022(13)	6988(15)	137(7)
K(4)	0,67	6228(13)	8114(6)	5000	119(6)	O(5)		3333	6667	5000	80(11)
S(1)		6667	3333	8746(3)	27(1)	N(11)		11042(15)	5521(7)	8720(10)	63(4)
S(2)		8121(2)	6243(3)	7410(2)	24(1)	C(11)		10042(16)	5021(8)	8253(8)	35(3)
S(3)		5203(2)	4797(2)	6071(2)	21(1)	C(2)		10000	10000	6870(40)	105(15)

\*  $U_{\text{eq}}$  определяется как одна треть следа ортогонализированного тензора  $U_{ij}$ .

Кристаллографические данные для структуры  $\text{K}_6[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ : сингония гексагональная, пространственная группа  $P-6m2$ ,  $a = 10,9932(14)$ ,  $c = 14,631(4)$ ,  $V_{\text{яч}} = 1531,3(5) \text{\AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 3,716 \text{ г/см}^3$ ,  $\mu = 24,631 \text{ мм}^{-1}$ . Всего измерено 9292 рефлекса от кристалла размерами  $0,30 \times 0,28 \times 0,12 \text{ мм}$  в области съемки  $2\theta$  от  $4,28$  до  $2\theta_{\text{макс}} = 56,42^\circ$  ( $-11 \leq h \leq 14$ ,  $-14 \leq k \leq 11$ ,  $-18 \leq l \leq 19$ ), из них 1480  $I_{hkl}$  независимых ( $R_{\text{int}} = 0,0475$ ) и 1415 наблюдаемых ( $I_{hkl} \geq 2\sigma(I)$ ). Значения факторов расходимости составили:  $R_1 = 0,0238$ ,  $wR_2 = 0,0621$  для  $I_{hkl} \geq 2\sigma(I)$  и  $R_1 = 0,0254$ ,  $wR_2 = 0,0626$  для всех независимых рефлексов, использованных в расчете,  $\text{GOOF} = 1,130$  при 82 уточняемых параметрах.

**Результаты и их обсуждение.** Согласно данным рентгеноструктурного анализа в элементарной ячейке  $\text{K}_6[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  содержится один кристаллографически независимый кластерный анион  $[\{\text{Re}_{12}(\mu_6\text{-C})\text{S}_{17}\}(\text{CN})_6]^{6-}$ . Все расстояния в кластерном ядре  $\text{Re}_{12}$  близки к описанным ранее для исходного соединения [14]. Кластерный фрагмент  $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]$  состоит из двух октаэдров, связанных между собой тремя мостиковыми атомами серы и одним атомом углерода. Каждый октаэдр  $\text{Re}_6$  координирован семью атомами серы  $\mu_3\text{-S}$  и дополнительно общим для двух октаэдров атомом  $\mu_6\text{-C}$ , образуя типичный октаэдрический кластерный фрагмент  $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}$ , где  $\text{Q} = \text{S}_7\text{C}$ . Во фрагменте  $\text{Re}_6\text{S}_7\text{C}$  расстояния  $\text{Re}-\text{Re}$  во внешнем треугольнике  $\text{Re}_3$ , где атомы рения координированы только  $\mu_3$ -атомами S, равны  $2,5974(9) \text{\AA}$ . Во внутреннем треугольнике  $\text{Re}_3$ , где атомы рения координированы не только атомами серы, но и центральным  $\mu_6$ -атомом углерода, расстояния  $\text{Re}-\text{Re}$  равны  $2,6961(8) \text{\AA}$ . Расстояния  $\text{Re}-\text{Re}$  между треугольниками  $\text{Re}_3$  равны  $2,6271(6) \text{\AA}$  и близки к таковым в описанных ранее соединениях. Особый интерес в кластерном анионе представляет центральная часть, а именно тригональная призма  $\{\text{Re}_6\text{C}\}$ . Как было показано ранее, она является наиболее чувствительным фрагментом к электронному состоянию аниона. В данном случае в тригональной призме  $\{\text{Re}_6\text{C}\}$  расстояния  $\text{Re} \dots \text{Re}$  равны  $2,9044(10) \text{\AA}$ . Расстояния  $\text{Re}-\mu_6\text{-C}$  в тригональной призме  $\{\text{Re}_6\text{C}\}$  равны  $2,1288(5) \text{\AA}$ . Эти расстояния, а также баланс зарядов в данных структурах однозначно указывают на то, что заряд кластерного аниона равен  $6-$ .

В структуре соединения можно выделить слои, состоящие из кластерных анионов. Катионы калия можно разделить на две группы. Катионы K(1) располагаются в межслоевом пространстве, они окружены шестью атомами азота CN лигандов от шести кластерных анионов, формируя таким образом гексагональную упаковку (рис. 1). Остальные катионы калия распределены в слоях между кластерными анионами (рис. 2), при этом атомы K(2) разупорядочены по трем симметрично эквивалентным позициям с занятостью 0,33, а катионы K(3) располагаются между кластерными анионами в плоскости верхнего и нижнего треугольников кластерного

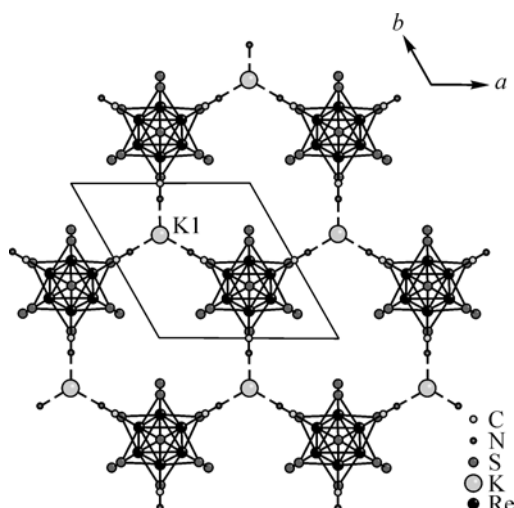


Рис. 1. Упаковка анионов и катионов K(1) в структуре  $K_6[Re_{12}CS_{17}(CN)_6] \cdot 2CH_3OH \cdot 10H_2O$

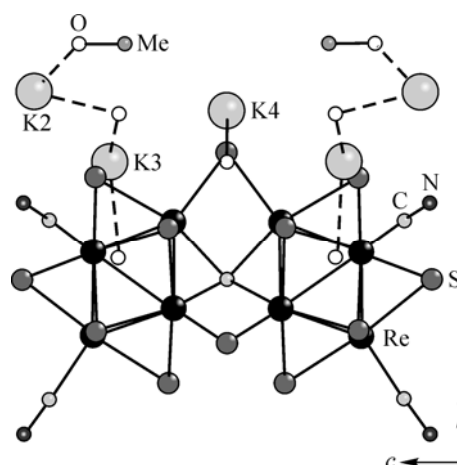


Рис. 2. Расположение катионов K2—K4 относительно кластерного аниона

аниона (занятость позиций 0,5). В координационной сфере атома K(2) имеется молекула метилового спирта. Катионы K(4) разупорядочены по трем эквивалентным позициям с занятостью 0,67 и располагаются строго в плоскости центральной части кластерного аниона. Координационная сфера атомов K2—K4 дополняется атомами кислорода молекул кристаллизационной воды, атомами серы, а для K2 и K3 также и атомами азота. Присутствие спирта в соединении подтверждается наличием в ИК спектре полос поглощения, характерных для групп  $CH_3$  ( $2924$  и  $2854$   $cm^{-1}$ ) и  $OH$  ( $3567$   $cm^{-1}$ ). Исследование термического поведения полученного соединения свидетельствует о том, что все молекулы кристаллизационной воды и метанола удаляются одновременно в интервале температур  $50$ — $125$   $^{\circ}C$ . Данные по потере массы хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 07-03-00912) и Корейского научного фонда Seoul Research and Business Development Program (10816).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров В.Е., Миронов Ю.В., Наумов Н.Г. и др. // Успехи химии. – 2007. – **76**, № 6. – С. 571 – 595.
2. Saito T. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1999. – P. 97 – 105.
3. Gabriel J.-C., Boubekour K., Uriel S., Batail P. // Chem. Rev. – 2001. – **101**. – P. 2037 – 2066.
4. Efremova O.A., Mironov Y.V., Fedorov V.E. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2006. – P. 2533 – 2549.
5. Миронов Ю.В., Федоров В.Е. // Изв. АН. Сер. хим. – 2002. – № 4. – С. 529 – 539.
6. Миронов Ю.В., Федоров В.Е. // Журн. структур. химии. – 1999. – **40**, № 6. – С. 1183 – 1201.
7. Fedorov V.E., Elsegood M.R.J., Yarovoi S.S., Mironov Yu.V. // Chem. Commun. – 1998. – N 17. – P. 1861 – 1862.
8. Асланов Л.А., Волков С.В., Колесниченко В.Л. и др. // Укр. хим. журн. – 1991. – **57**. – С. 675 – 680.
9. Тимощенко Н.Н., Колесниченко В.Л., Волков С.В. и др. // Координац. химия. – 1990. – **16**. – С. 1062 – 1066.
10. Beck J., Müller-Buschbaum K. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1999. – **625**. – S. 1212 – 1216.
11. Müller A., Krikemeyer E., Wittneben V. et al. // Angew. Chem. – 1991. – **103**. – S. 1501 – 1503.
12. Murray H.H., Wie L., Sherman E. et al. // Inorg. Chem. – 1995. – **34**. – P. 841 – 853.
13. Beck J., Muller-Buschbaum K. // Eur. J. Inorg. Chem. – 1999. – P. 839 – 842.
14. Mironov Y.V., Naumov N.G., Kozlova S.G. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2005. – **44**. – P. 6867 – 6871.
15. Миронов Ю.В., Наумов Н.Г., Kim S.-J., Федоров В.Е. // Координац. химия. – 2007. – **33**, № 4. – С. 289 – 295.
16. Bruker. SMART and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1997.
17. Bruker. SHELXTL. Version 5.10. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.