

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736:546.719:546.22:546.266:546.742

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ИОННОГО БИОКТАЭДРИЧЕСКОГО КЛАСТЕРНОГО КОМПЛЕКСА
[Ni(NH₃)₆]_{2,5}NH₄[Re₁₂CS₁₇(CN)₆]·8,5H₂O

Я.М. Гайфулин, А.И. Смоленцев, Ю.В. Миронов

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
E-mail: yuri@niic.nsc.ru

Статья поступила 28 февраля 2012 г.

Получен и структурно охарактеризован кластерный комплекс рения состава [Ni(NH₃)₆]_{2,5}·NH₄[Re₁₂CS₁₇(CN)₆]·8,5H₂O. Соединение кристаллизуется в триклинной пространственной группе *P*-1 с параметрами элементарной ячейки: $a = 11,0856(13)$, $b = 15,242(2)$, $c = 21,232(3)$ Å, $\alpha = 90,158(4)$, $\beta = 97,439(4)^\circ$, $\gamma = 90,051(4)$, $V = 3557,3(8)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 3,287$ г/см³. Кристаллическая структура представляет собой упаковку катионов [Ni(NH₃)₆]²⁺ и NH₄⁺, кластерных анионов [Re₁₂CS₁₇(CN)₆]⁶⁻ и кристаллизационных молекул воды, связанных друг с другом системой водородных связей.

Ключевые слова: рений, биоктаэдрический кластерный комплекс, никель, кристаллическая структура.

Взаимодействие кластерных цианокомплексов рения [Re₄Q₄(CN)₁₂]⁴⁻ и [Re₆Q₈(CN)₆]⁴⁻ с катионами переходных и постпереходных металлов интенсивно изучается в последние годы. Отличительной особенностью таких соединений является способность терминальных лигандов CN координировать катионы переходных металлов (явление амбидентатности). Реакции в водных растворах приводят, как правило, к образованию соединений с каркасными 3D структурами [1–12]. Было показано, что при проведении реакций в водных растворах аммиака либо в присутствии хелатных органических молекул, конкурирующих с CN-лигандами, получают соединения пониженной размерности — 2D, 1D или молекулярные (ионные) [13–17].

Несколько лет назад был получен первый 12-ядерный кластерный комплекс рения [Re₁₂CS₁₇(CN)₆]^{8-/6-} [18]. Структурно он состоит из двух октаэдров {Re₆}, две грани которых соединены тремя μ_2 -S-лигандами и одним атомом μ_6 -C. Остальные грани октаэдров координированы μ_3 -S лигандами. Шесть терминальных CN-лигандов, координированных к атомам рения "внешних" граней октаэдров, обуславливают интерес к комплексу с точки зрения взаимодействия с катионами переходных металлов. Первые исследования в этой области показали, что кластерный анион образует цепочечные и молекулярные соединения с катионами Ni²⁺ и Cu²⁺ [19–21]. В настоящей работе мы сообщаем о кристаллизации и рентгеноструктурном исследовании нового ионного комплекса с катионами никеля — [Ni(NH₃)₆]_{2,5}NH₄[Re₁₂CS₁₇(CN)₆]·8,5H₂O.

Экспериментальная часть. Исходная кластерная соль K₆[Re₁₂CS₁₇(CN)₆]·20H₂O была получена по известной методике [18]. Соотношение тяжелых элементов в полученных кристаллах определяли методом энергодисперсионного рентгеновского анализа на электронном микроскопе JEOL 6400.

Синтез [Ni(NH₃)₆]_{2,5}NH₄[Re₁₂CS₁₇(CN)₆]·8,5H₂O (1). Раствор 5 мг (0,021 ммоль) NiCl₂·6H₂O в 1 мл 25%-го водного раствора аммиака насаивали в тонкой стеклянной трубке на раствор 15 мг (0,004 ммоль) K₆[Re₁₂CS₁₇(CN)₆]·20H₂O в 1 мл воды. Через 2 дня в трубке образова-

лись черные кристаллические сrostки, а раствор обесцветился. Кристаллы оставили в маточном растворе. Через 3 месяца на стенках трубки образовались черные игольчатые кристаллы. Соотношение тяжелых элементов, полученное методом энергодисперсионного анализа, близко к полученному из PCA (Ni:Re:S = 2,7:12,0:17,5).

Рентгеноструктурный анализ. Строение соединения **1** установлено методом PCA по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Nonius X8 Apex (двухкоординатный CCD детектор, $T = 150$ К, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор).

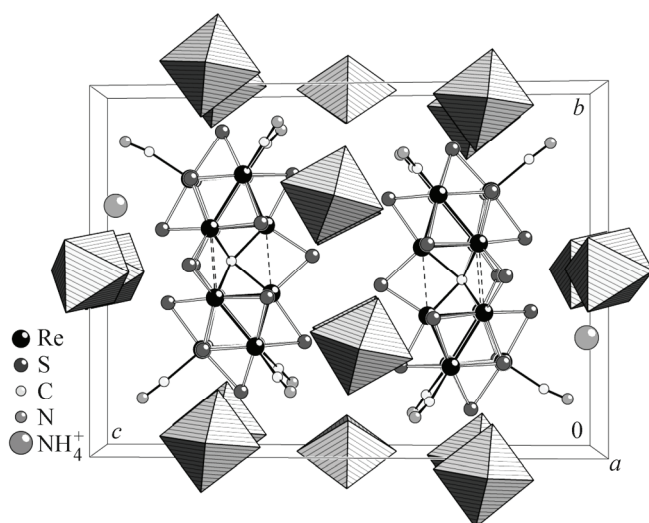
Кристаллографические данные: триклинная сингония, пр. гр. $P-1$, $Z = 2$, $a = 11,0856(13)$, $b = 15,242(2)$, $c = 21,232(3)$ Å, $\alpha = 90,158(4)$, $\beta = 97,439(4)^\circ$, $\gamma = 90,051(4)$, $V_{\text{яч}} = 3557,3(8)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 3,287$ г/см³, $\mu = 21,505$ мм⁻¹. Размеры кристалла 0,40×0,12×0,08 мм. Всего измерено 27521 отражение в области съемки θ от 2,28 до 26,37°, из которых 14177 независимых и 9443 наблюдаемых ($I \geq 2\sigma(I)$). Окончательные значения R -факторов составили: $R_1 = 0,0689$, $wR_2 = 0,1725$ для 9443 наблюдаемых рефлексов и $R_1 = 0,1158$, $wR_2 = 0,1928$ для всех 14177 независимых рефлексов. Значение S -фактора по F^2 составило 1,010.

Поглощение учтено эмпирически, исходя из интенсивностей эквивалентных рефлексов, с помощью программы SADABS [22]. Структура решена прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для всех неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [22]. Атомы водорода групп NH₃ локализованы геометрически и уточнены в изотропном приближении жесткого тела. Атомы водорода кристаллизационных молекул воды и катионов NH₄⁺ не локализованы. Кристаллографические данные депонированы в базе данных ICSD под номером 424257 и могут быть получены у авторов или по адресу: Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany (fax: (+49)7247-808-666; e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de, http://www.fiz-karlsruhe.de/obtaining_crystal_structure_data.html).

Результаты и их обсуждение. Независимая часть элементарной ячейки соединения **1** содержит как centrosимметричные, так и неcentrosимметричные катионы [Ni(NH₃)₆]²⁺ (2,5 катиона в четырех позициях), один катион NH₄⁺, один кластерный анион [Re₁₂CS₁₇(CN)₆]⁶⁻ и 3,5 молекулы кристаллизационной воды. Структура содержит полости канального типа в направлении [100]. Объем полости, определенный как 454 Å³ (PLATON [23]), приблизительно соответствует объему десяти водородносвязанных молекул воды, что позволяет увеличить гидратный состав соединения до 8,5. Поскольку установленное соотношение (5:2) катионов [Ni(NH₃)₆]²⁺ и анионов [Re₁₂CS₁₇(CN)₆]⁶⁻ не обеспечивает выполнения условия электронейтральности структуры, нами было сделано предположение о наличии катиона NH₄⁺, локализация которого проведена путем поиска позиции (среди позиций молекул воды), максимально удаленной от NH₃-групп катионов [Ni(NH₃)₆]²⁺.

Геометрические характеристики аниона [Re₁₂CS₁₇(CN)₆]⁶⁻ хорошо согласуются с ранее установленными для ряда соединений [18—21]. В данной структуре группы CN аниона не координированы к катионам Ni²⁺; минимальное расстояние N_{CN}...Ni = 3,953 Å. Кластерные анионы, кристаллизационные молекулы воды и катионы связаны системой водородных связей. Расстояния такого типа включают: связи N—H...N_{CN} между NH₃-группами катионов [Ni(NH₃)₆]²⁺ и CN-группами кластерного аниона (2,943—3,430 Å); связи N—H...O между NH₃-группами и молекулами воды (2,765—3,256 Å); связи N—H...O между катионом NH₄⁺ и молекулами H₂O (2,877, 2,939 Å); слабую связь N—H...N_{CN} между катионом NH₄⁺ и CN-группой кластерного аниона (3,584 Å). Общий вид структуры в направлении [100] показан на рисунке.

В системе, содержащей анионы [Re₁₂CS₁₇(CN)₆]⁶⁻ и амино-комплексы никеля(II), к настоящему времени были выделены и охарактеризованы несколько соединений, имеющих структуры различной размерности: цепочечные комплексы [$\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\} \{\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\}_2 \{\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\} \{\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6\}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, димерный $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_3 \cdot [\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\}_3 \{\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6\}_2] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ и ионный $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При этом



Вид структуры

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_{2.5}\text{NH}_4[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6] \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ вдоль направления $[100]$. Катионы $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ изображены в виде октаэдров. Молекулы кристаллизационной воды не показаны

димерный комплекс был получен перекристаллизацией цепочечного соединения $[\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\}\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\}_2\{\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6\}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в маточном растворе в течение двух недель [19].

В случае соединения **1** попытка определить строение соответствующего соединения-предшественника не принесла успеха по причине низкого качества первоначально образующихся кристаллов.

Можно предположить, что происходит образование описанного в [19] комплекса $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_3 \cdot [\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, структуру которого нам так и не удалось полностью определить ввиду его неустойчивости вне маточного раствора. В таком случае к перекристаллизации соединения могло привести медленное замещение части катионов $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ на NH_4^+ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект РФФИ 10-03-01040-а) и гранта Министерства образования и науки РФ (соглашение 8030).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beauvais L.G., Shores M.P., Long J.R. // Chem. Mater. – 1998. – **10**, N 12. – P. 3783 – 3786.
2. Naumov N.G., Virovets A.V., Sokolov M.N. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. – 1998. – **37**, N 13-14. – P. 1943 – 1945.
3. Naumov N.G., Artemkina S.B., Virovets A.V., Fedorov V.E. // Solid State Sciences. – 1999. – N 1. – P. 473 – 482.
4. Shores M.P., Beauvais L.G., Long J.R. // Inorg. Chem. – 1999. – **38**, N 8. – P. 1648 – 1649.
5. Beauvais L.G., Shores M.P., Long J.R. // J. Amer. Chem. Soc. – 2000. – **122**, N 12. – P. 2763 – 2772.
6. Kim Y., Park S.-M., Nam W., Kim S.-J. // Chem. Comm. – 2001. – N 5. – P. 1470 – 1471.
7. Efremova O.A., Mironov Y.V., Fedorov V.E. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2006. – N 13. – P. 2533 – 2549.
8. Mironov Y.V., Efremova O.A., Naumov D.Y. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2003. – N 14. – P. 2591 – 2595.
9. Artemkina S.B., Naumov N.G., Virovets A.V., Fedorov V.E. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – N 1. – P. 142 – 146.
10. Tarasenko M.S., Naumov N.G., Naumov D.Y. et al. // Polyhedron. – 2008. – **27**, N 11. – P. 2357 – 2364.
11. Kim S., Kim Y., Kal Y., Kim S.-J. // Inorg. Chim. Acta. – 2007. – **360**, N 6. – P. 1870 – 1874.
12. Tarasenko M.S., Наумов Н.Г., Вировец А.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 6. – С. 1169 – 1172.
13. Mironov Y.V., Fedorov V.E., Ijjaali I., Ibers J.A. // Inorg. Chem. – 2001. – **40**, N 24. – P. 6320 – 6323.
14. Park S.-M., Kim Y., Kim S.-J. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2003. – N 22. – P. 4117 – 4121.
15. Brylev K.A., Mironov Y.V., Naumov N.G. et al. // Inorg. Chem. – 2004. – **43**, N 16. – P. 4833 – 4838.
16. Brylev K.A., Pilet G., Naumov N.G. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – N 3. – P. 461 – 466.
17. Mironov Y.V., Naumov N.G., Brylev K.A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2004. – **43**, N 10. – P. 1297 – 1300.
18. Mironov Y.V., Naumov N.G., Kozlova S.G., Kim S.-J., Fedorov V.E. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2005. – **44**, N 42. – P. 6867 – 6871.
19. Миронов Ю.В., Наумов Н.Г., Ким С.-Дж., Федоров В.Е. // Координац. химия. – 2007. – **33**, № 4. – С. 289 – 295.
20. Миронов Ю.В., Ким С.-Дж., Федоров В.Е. // Изв. АН. Сер. Хим. – 2008. – **57**, № 11. – С. 2271 – 2275.
21. Gayfulin Y.M., Smolentsev A.I., Mironov Y.V. // J. Coord. Chem. – 2011. – **64**, N 21. – P. 3832 – 3840.
22. Bruker AXS Inc. APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11), SHELXTL (Version 6.12). Madison, Wisconsin, USA, 2004.
23. Spek A.L. PLATON, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 2005.