

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.06:546.22:546.266:546.719:548.742

СТРУКТУРНАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ БИОКТАЭДРИЧЕСКОГО КЛАСТЕРНОГО АНИОНА
 $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\mu\text{-SO}_2)(\mu\text{-S})_2(\text{CN})_6]^{6-}$ Т.И. Лаппи¹, Я.М. Гайфулин², А.И. Смоленцев^{1,2}, Ю.В. Миронов^{1,2}¹Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

E-mail: gayfulin@niic.nsc.ru

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

Статья поступила 26 сентября 2016 г.

Взаимодействием ZnCl_2 и $\text{K}_6[\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\mu\text{-S}/\text{SO}/\text{SO}_2)_3(\text{CN})_6]$ в водном растворе получено и структурно охарактеризовано соединение $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]_3[\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\mu\text{-SO}_2)(\mu\text{-S})_2(\text{CN})_6]_{0,875} \times [\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\mu\text{-S})_3(\text{CN})_6]_{0,125} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1**), содержащее новый кластерный анион $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\mu\text{-SO}_2)(\mu\text{-S})_2(\text{CN})_6]^{6-}$. Соединение **1** кристаллизуется в ромбической пространственной группе *Pnma* с параметрами элементарной ячейки: $a = 22,0834(7)$, $b = 28,2551(9)$, $c = 9,7775(3)$ Å, $V = 6100,9(3)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 3,806$ г/см³. Кристаллическая структура состоит из двух кластерных анионов, занимающих одинаковую позицию в отношении 7:1, разупорядоченных катионов $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и сольватных молекул H_2O , соединенных водородными связями.

DOI: 10.15372/JSC20170431

Ключевые слова: рений, биоктаэдрический кластерный комплекс, координационный полимер, кристаллическая структура.

Химические свойства двенадцатиядерных кластерных анионов рения с общей формулой $[\text{Re}_{12}(\mu_6\text{-C})(\mu_3\text{-S})_{14}(\mu\text{-S})_3(\text{L})_6]^{n-}$ ($\text{L} = \text{CN}^-$, $n = 6, 8$; $\text{L} = \text{OH}^-$, Br^- , $n = 6$; $\text{L} = \text{SO}_3^{2-}$, $n = 12$) интенсивно исследуются на протяжении нескольких последних лет [1–3]. Эти кластеры состоят из углерод-центрированного биоктаэдрического ядра $\{\text{Re}_6(\mu_6\text{-C})\text{Re}_6\}$, координированного по треугольным граням 14 атомами S. Три мостиковых атома S связывают два октаэдра между собой, а шесть терминальных лигандов L дополняют координационное окружение атомов рения. Уникальной особенностью биоктаэдрических кластерных анионов рения является наличие стерически доступных и лабильных внутренних мостиковых лигандов $\mu\text{-S}$, модификация которых существенно сказывается на физико-химических свойствах кластеров. Ранее было показано, что $\mu\text{-S}$ группы аниона $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\mu\text{-S})_3(\text{CN})_6]^{6-}$ способны окисляться под действием H_2O_2 с образованием аниона $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{CN})_6]^{6-}$ [4], который, в свою очередь, претерпевает фотохимическое окисление кислородом воздуха с образованием серии кластерных анионов, содержащих лиганды $\mu\text{-SO}_3$ [4, 5]. Было также обнаружено, что в присутствии халькогенидных анионов S^{2-} и Se^{2-} происходит восстановление групп $\mu\text{-SO}_2$ до $\mu\text{-S}$ с образованием интермедиатов, содержащих лиганд $\mu\text{-SO}$ [5]. Таким образом, была получена серия кластерных анионов с лигандами $\mu\text{-SO}_n$ ($n = 0\text{—}3$), присутствующих в растворах в виде смесей и охарактеризованных методом масс-спектрометрии высокого разрешения. Выделение и структурная характеристика этих анионов является трудной задачей, которая, однако, представляет интерес в целях изучения влияния типа мостиковых лигандов на строение биоктаэдрических кластеров. Удобным методом получения монокристаллов, пригодных для РСА, является кристаллизация биокта-

эдрических кластерных анионов с комплексами переходных металлов [6—8]. В данной работе мы сообщаем о кристаллизации и рентгеноструктурном исследовании соли, содержащей кластерный анион $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\mu\text{-SO}_2)(\mu\text{-S})_2(\text{CN})_6]^{6-}$. В водном растворе с помощью реакции солей $\text{K}_6[\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\mu\text{-S}/\text{SO}/\text{SO}_2)_3(\text{CN})_6]$ и ZnCl_2 было получено соединение $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]_3[\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\mu\text{-SO}_2)(\mu\text{-S})_2(\text{CN})_6]_{0,875}[\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\mu\text{-S})_3(\text{CN})_6]_{0,125} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**1**).

Экспериментальная часть. Кластерная соль $\text{K}_6[\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\mu\text{-SO}_2)_3(\text{CN})_6]$ была получена по известной методике [4]. По методике [5] проводили восстановление этой соли с получением смеси состава $\text{K}_6[\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\mu\text{-S}/\text{SO}/\text{SO}_2)_3(\text{CN})_6]$. Соотношение тяжелых элементов в полученных кристаллах определяли методом энергодисперсионного рентгеновского анализа на электронном микроскопе Hitachi TM-3000 с ЭДС анализатором Bruker Nano.

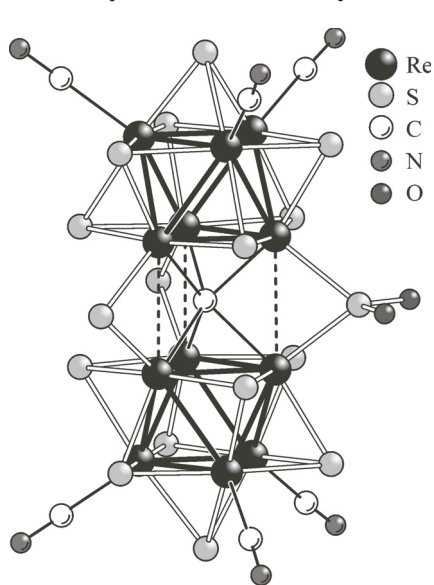
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]_3[\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\mu\text{-SO}_2)(\mu\text{-S})_2(\text{CN})_6]_{0,875}[\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\mu\text{-S})_3(\text{CN})_6]_{0,125} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**1**). В узкой стеклянной пробирке с перетяжкой в центре наслаивали раствор ZnCl_2 (5 мг, 0,037 ммоль) в 1,5 мл H_2O на раствор $\text{K}_6[\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\mu\text{-S}/\text{SO}/\text{SO}_2)_3(\text{CN})_6]$ (10 мг, 0,003 ммоль) в 1,5 мл H_2O . Пробирку плотно закрывали. Кристаллы красно-коричневого цвета образовывались на стенках пробирки через 25 суток в соотношении $\text{Zn}:\text{Re}:\text{S} = 2,9:12,0:17,5$.

Рентгеноструктурный анализ. Строение соединения **1** установлено методом рентгеноструктурного анализа по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex (двухкоординатный CCD детектор, $T = 150(2)$ К, MoK_α , $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор).

Кристаллографические данные: ромбическая сингония, пр. гр. *Pnma*, $a = 22,0834(7)$, $b = 28,2551(9)$, $c = 9,7775(3)$ Å, $V = 6100,9(3)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 3,806$ г/см³, $\mu = 25,484$ мм⁻¹. Размеры кристалла: 0,30×0,04×0,03 мм. Всего измерено 38073 отражений в области съемки θ от 1,84 до 27,56°, из которых 7168 независимых и 4836 наблюдаемых ($I \geq 2\sigma(I)$). Окончательные значения *R*-факторов составили: $R_1 = 0,0599$, $wR_2 = 0,1406$ для 4836 наблюдаемых рефлексов и $R_1 = 0,0931$, $wR_2 = 0,1509$ для всех 7168 независимых рефлексов. Значение *S*-фактора по F^2 составило 1,099.

Поглощение учтено эмпирически, исходя из интенсивностей эквивалентных рефлексов, с помощью программы SADABS [9]. Структура решена прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для всех неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [9]. Атомы водорода кристаллизационных молекул воды не локализованы. Кристаллографические данные депонированы в базе данных ICSD под номером 431990 и могут быть получены у авторов или по адресу: <https://www.fiz-karlsruhe.de/en/leistungen/kristallographie/kristallstrukturdepot/order-form-request-for-deposited-data.html>.

Результаты и их обсуждение. Кристаллическая структура соединения **1** образована двумя



типами кластерных анионов $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\mu\text{-S})_3(\text{CN})_6]^{6-}$ и $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\mu\text{-SO}_2)(\mu\text{-S})_2(\text{CN})_6]^{6-}$, тетраэдрическими катионами $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и кристаллизационными молекулами воды. Оба кластерных аниона — $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\mu\text{-S})_3(\text{CN})_6]^{6-}$ и ранее неизвестный $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\mu\text{-SO}_2)(\mu\text{-S})_2(\text{CN})_6]^{6-}$ — занимают в структуре одну позицию на плоскости зеркального отражения *m* в соотношении 1:7. Геометрические характеристики аниона $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\mu\text{-SO}_2)(\mu\text{-S})_2(\text{CN})_6]^{6-}$ (см. рисунок) схожи с характеристиками аниона $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\mu\text{-S})_3(\text{CN})_6]^{6-}$. Так, длины связей $\text{Re}-\text{Re}$ в октаэдрических фрагментах лежат в интервале 2,5962(10)—2,6870(10) Å со средним значением 2,63(3) Å; расстояния $\text{Re}-\text{Re}$ между октаэдрами равны 2,9067(13), 2,9147(14) и 2,9240(14) Å со средним значением 2,915(7) Å. Длины связей $\text{Re}-\mu_3\text{-S}$ находятся в диапазоне

Строение кластерного аниона $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\mu\text{-SO}_2)(\mu\text{-S})_2(\text{CN})_6]^{6-}$.
Альтернативная позиция SO_2 -группы не показана

2,410(5)—2,451(4) Å со средним значением 2,43(1) Å; длины связей Re—(μ-S) составляют 2,369(5)—2,381(6) Å со средним значением 2,375(6) Å. Атомы кислорода обнаруживаются вблизи двух μ-S лигандов, что может быть представлено как разупорядочение группы μ-SO₂ по двум положениям. Полученные при уточнении значения заселенностей позиций атомов O составляют 0,5 и 0,375. Расстояния S—O в μ-SO₂ лигандах составляют 1,45(2)—1,46(2) Å со средним значением 1,457 Å.

Концевые цианидные лиганды кластерных анионов не принимают участия в координации с катионами Zn²⁺. В результате катионная подрешетка образована расположенными цепочками тетраэдрическими катионами [Zn(H₂O)₄]²⁺, занимающими соответствующие позиции лишь частично. Это, однако, не исключает существования в структуре **1** димеров [Zn₂(H₂O)₈]⁴⁺ и более крупных катионных фрагментов. Длины связей Zn—O_{H₂O} лежат в диапазоне 1,94(2)—2,23(4) Å со средним значением 2,08(9) Å. В структуре присутствует разветвленная система водородных связей между группами CN кластерных анионов, лигандами μ-SO₂, координированными и сольватными молекулами H₂O. Длины водородных связей находятся в стандартных интервалах с нижними границами 2,77 Å для связей OH...O и 2,84 Å для связей OH...N.

Таким образом, было получено и структурно охарактеризовано соединение **1**, содержащее новый кластерный анион [Re₁₂CS₁₄(μ-SO₂)(μ-S)₂(CN)₆]⁶⁻. Данная работа является завершением кристаллографического исследования серии кластеров с общей формулой [Re₁₂CS₁₄(μ-SO₂)_n(μ-S)_{3-n}(CN)₆]⁶⁻ (n = 0—3). Имеющиеся данные позволяют утверждать, что основным структурным следствием замены лиганда μ-S на μ-SO₂ является увеличение соответствующего расстояния Re—Re между октаэдрическими фрагментами кластера. За счет этого увеличение числа групп μ-SO₂ приводит к постепенному удлинению среднего расстояния между октаэдрическими фрагментами с 2,901 Å в соли K₆[Re₁₂CS₁₄(μ-S)₃(CN)₆]·20H₂O [1] до 2,98 Å в соли [Cu(NH₃)₅]₃[Re₁₂CS₁₄(μ-SO₂)₃(CN)₆]·9,5H₂O [4]. Это может объясняться стерическим эффектом лиганда μ-SO₂, более объемного по сравнению с μ-S.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект РФФИ 16-33-60046).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Mironov Y.V., Kozlova S.G., Kim S.-J., Sheldrick W.S., Fedorov V.E. // *Polyhedron.* – 2010. – **29**, N 18. – P. 3283 – 3286.
3. Gayfulin Y.M., Smolentsev A.I., Kozlova S.G., Yanshole V.V., Mironov Y.V. // *Polyhedron.* – 2014. – **68**. – P. 334 – 339.
4. Mironov Y.V., Gayfulin Y.M., Kozlova S.G., Smolentsev A.I., Tarasenko M.S., Nizovtsev A.S., Fedorov V.E. // *Inorg. Chem.* – 2012. – **51**, N 7. – P. 4359 – 4367.
5. Gayfulin Y.M., Smolentsev A.I., Yanshole L.V., Kozlova S.G., Mironov Y.V. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2016. – N 25. – P. 4066 – 4075.
6. Миронов Ю.В., Наумов Н.Г., Ким С.-Дж., Федоров В.Е. // *Координац. химия.* – 2007. – **33**, № 4. – С. 289 – 295.
7. Gayfulin Y.M., Smolentsev A.I., Mironov Y.V. // *J. Coord. Chem.* – 2011. – **64**, N 21. – P. 3832 – 3840.
8. Гайфулин Я.М., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В. // *Журн. структур. химии.* – 2013. – **54**, № 2. – С. 396 – 398.
9. Bruker AXS Inc. APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11), SHELXTL (Version 6.12). – Madison, Wisconsin, USA, 2004.