

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК: 546.719+546.94+539.26+548.737

ПСЕВДОГЕСАГОНАЛЬНЫЙ МОТИВ УКЛАДКИ КОМПЛЕКСНЫХ АНИОНОВ В СТРУКТУРЕ
[Ru(NH₃)₅Cl]₂[Re₆S₈(CN)₆]·3H₂O© 2008 К. В. Юсенко¹, И. А. Байдина¹, Е. А. Шущарина²,
С. А. Громилов^{1*}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 23 апреля 2007 г.

В работе получена соль [Ru(NH₃)₅Cl]₂[Re₆S₈(CN)₆]·3H₂O, исследована ее кристаллическая структура: $a = 10,7713(9)$, $b = 13,9602(11)$, $c = 14,7956(11)$ Å, $\alpha = 91,961(3)$, $\beta = 109,985(3)$, $\gamma = 110,030(3)^\circ$, $V = 1935,3(3)$ Å³, пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 3,441$ г/см³. В кластерном анионе расстояния Re—Re лежат в интервале 2,594—2,612 Å. Для двух кристаллографически независимых комплексных катионов Ru—N_{cr} 2,105, Ru—Cl_{cr} 2,329 Å. Обнаружен псевдогексагональный мотив построения структуры.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, рутений, рений, кристаллохимия, хлоропентаммин.

В настоящее время активно ведется поиск новых функциональных материалов, построенных на основе рениевых кластеров различного состава и строения. Структуры подобного рода соединений могут быть островными (построенными из изолированных нейтральных или заряженных частиц), цепочечными, слоистыми или построенными из сеток. В литературе имеются обзоры, посвященные кристаллохимии соединений, содержащих октаэдрический анион [Re₆X₈(CN)₆]⁴⁻ (X = S, Se, Te) и различные катионы [1, 2]. Однако примеров образования соединений, в состав которых входят изолированные катионы и анионы, достаточно мало, например, [3, 4]. Получение таких солей позволяет более полно выявить влияние катионов на строение изолированного кластерного аниона.

Целью данной работы были синтез и исследование кристаллического строения соли [Ru(NH₃)₅Cl]₂[Re₆S₈(CN)₆]·3H₂O, содержащей достаточно инертный изолированный катион [Ru(NH₃)₅Cl]²⁺.

Экспериментальная часть. Синтез [Ru(NH₃)₅Cl]₂[Re₆S₈(CN)₆]·3H₂O проводили следующим образом. 0,026 г [Ru(NH₃)₅Cl]Cl₂ (0,09 ммоль) растворяли в 10 мл горячей воды и смешивали с раствором 0,100 г Cs₃K[Re₆S₈(CN)₆]·2H₂O (0,05 ммоль) в 10 мл горячей воды. Через сутки из раствора выпали кристаллы соли — темно-красные иглы. Выход составил 66 %, считая на введенный рутений. ИК спектр записан (Scimitar FTS 2000, таблетка KBr) в области 400—4000 см⁻¹: 3433с, (νH₂O), 3236с, 3172с (νNH₃), 2113с (νCN), 1613ср (δ_дHNN + δ_дHOH), 1305сл (δ_сHNN), 719сл (ρ_rNH₃), 403сл (νRuN). Рентгенофазовый анализ (ДРОН-3М, CuK_α-излучение), проведенный по данным исследования монокристалла, показал, что синтезированный продукт однофазен.

Кристаллы для рентгеноструктурного анализа отбирали из общей массы вещества. Все изученные кристаллы показали высокое совершенство. Уточнение параметров элементарной ячейки и измерение интенсивности дифракционных отражений проведено на дифрактометре Bruker X8 APEX (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор, область углов θ

* E-mail: grom@che.nsk.su

Длины связей d , Å в структуре $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Связь	d	Связь	d
Анион 1		Анион 2	
Re(1)—Re(5)	2,5937(4)	Re(2)—Re(6)#2	2,5998(4)
Re(1)—Re(3)	2,5937(4)	Re(2)—Re(4)	2,6045(5)
Re(1)—Re(3)#1	2,6113(4)	Re(2)—Re(4)#2	2,6102(5)
Re(1)—Re(5)#1	2,6117(4)	Re(2)—Re(6)	2,6104(4)
Re(3)—Re(5)	2,5980(4)	Re(4)—Re(6)#2	2,6024(5)
Re(3)—Re(5)#1	2,5991(4)	Re(4)—Re(6)	2,6027(5)
Среднее	2,6013	Среднее	2,6050
Re(1)—S(14)	2,403(2)	Re(2)—S(12)#2	2,401(2)
Re(1)—S(13)#1	2,408(2)	Re(2)—S(11)	2,404(2)
Re(1)#1—S(13)	2,4076(19)	Re(2)—S(5)	2,416(2)
Re(1)—S(10)	2,4127(19)	Re(2)—S(6)	2,418(2)
Re(1)—S(9)	2,4135(19)	Re(4)—S(5)	2,397(2)
Re(3)—S(10)	2,4037(18)	Re(4)—S(12)	2,405(2)
Re(3)—S(14)	2,4073(19)	Re(4)—S(11)	2,414(2)
Re(3)—S(9)#1	2,4093(19)	Re(4)—S(6)#2	2,416(2)
Re(3)—S(13)	2,4123(18)	S(11)—Re(6)	2,408(2)
Re(5)—S(9)	2,4146(19)	S(12)—Re(2)#2	2,401(2)
Re(5)—S(13)	2,4242(19)	S(12)—Re(6)	2,410(2)
Re(5)—S(14)	2,4123(19)	Re(6)—S(5)#2	2,405(2)
Re(5)—S(10)#1	2,3986(19)	Re(6)—S(6)	2,419(2)
Среднее	2,410	Среднее	2,409
Re(1)—C(3)	2,107(8)	Re(2)—C(9)	2,126(8)
Re(3)—C(4)	2,111(8)	Re(4)—C(19)	2,115(8)
Re(5)—C(8)	2,118(8)	Re(6)—C(11)	2,131(8)
Среднее	2,112	Среднее	2,124
C(3)—N(6)	1,157(11)	C(9)—N(18)	1,135(10)
C(8)—N(7)	1,134(11)	C(11)—N(13)	1,133(11)
C(4)—N(8)	1,123(11)	C(19)—N(11)	1,152(11)
Среднее	1,138	Среднее	1,140
Катион 1		Катион 2	
Ru(1)—N(5)	2,087(8)	Ru(2)—N(14)	2,073(9)
Ru(1)—N(10)	2,088(7)	Ru(2)—N(3)	2,095(7)
Ru(1)—N(4)	2,100(7)	Ru(2)—N(2)	2,097(7)
Ru(1)—N(9)	2,118(7)	Ru(2)—N(1)	2,110(8)
Ru(1)—N(17)	2,154(8)	Ru(2)—N(12)	2,123(8)
Среднее	2,109	Среднее	2,100
Ru(1)—Cl(2)	2,338(2)	Ru(2)—Cl(1)	2,320(3)

1,49—31,62°, 22451 измеренное отражение, комнатная температура). Полнота сбора данных по $\theta = 25,00^\circ$ составляет 99,3 %. Структура расшифрована стандартным методом тяжелого атома и уточнена в анизотропном приближении, все вычисления были выполнены по комплексу программ SHELX-97 [5]. Изученная фаза изоструктурна $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [6, 7]. Окончательное уточнение кристаллической структуры проведено в полноматричном приближении по 10435 независимым отражениям, $R1 = 0,0424$ ($wR2 = 0,0954$). Для 9055 отражений с $I > 2\sigma(I)$ $R1 = 0,0355$ ($wR2 = 0,0923$). S -фактор по F^2 составляет 1,033. Кристаллографические данные $\text{C}_6\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_{16}\text{O}_2\text{Re}_6\text{Ru}_2\text{S}_8$: $a = 10,7713(9)$,

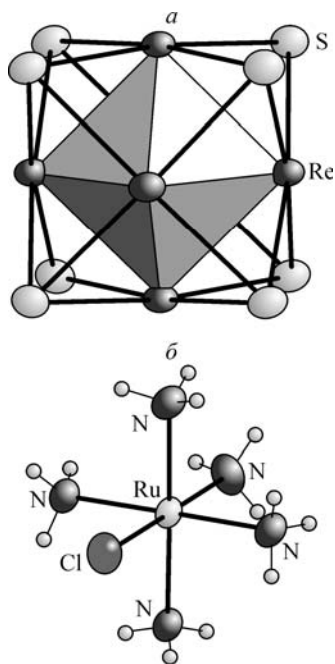


Рис. 1. Строение ионов в кристаллической структуре $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: a — анион $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ (группы CN не показаны), b — комплексный катион $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$

$b = 13,9602(11)$, $c = 14,7956(11) \text{ \AA}$, $\alpha = 91,961(3)$, $\beta = 109,985(3)$, $\gamma = 110,030(3)^\circ$, $V = 1935,3(3) \text{ \AA}^3$, пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 2$, молекулярный вес 2005,18, $d_{\text{выч}} = 3,441 \text{ г/см}^3$. Координаты и тепловые параметры атомов депонированы в банке структурных данных неорганических соединений ICSD [8]. Длины связей приведены в таблице.

Описание кристаллической структуры. Кристаллическая структура построена из изолированных катионов $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, сульфационидных кластерных анионов $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ и молекул кристаллизационной воды. Строение комплексных ионов показано на рис. 1. Геометрические характеристики двух кристаллографически независимых комплексных анионов (см. таблицу) практически совпадают. Расстояния Re—Re в них лежат в интервале 2,5937(4)—2,6117(4) \AA , нижний предел незначительно меньше, чем в известных сульфационидных кластерных анионах $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$. Так, в обзоре [1] указано наименьшее значение 2,5972(7) \AA .

В структуре имеется два кристаллографически независимых комплексных катиона $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, в них средние расстояния Ru—N (2,100 и 2,109 \AA) хорошо совпадают с 2,103 \AA в $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2$ [9], а оба значения Ru—Cl (2,338 и 2,320 \AA) немного меньше — 2,346 \AA . Отклонения валентных углов N—Ru—N от 90° не превышают $2,7^\circ$, а углов N—Ru—Cl от 180° — $2,7^\circ$.

Общий вид кристаллической структуры показан на рис. 2, хорошо прослеживается псевдогексагональный мотив в расположении кластерных анионов, который мы обсуждали ранее в работе [6]. Структура островная, кратчайшие расстояния между атомами азота, принадлежащими группам NH_3 , и атомами кислорода, принадлежащими молекулам кристаллизационной воды — N...O 3,02—3,18 \AA . Кратчайшие расстояния между атомами азота, принадлежащими группам CN, и атомами кислорода, принадлежащими молекулам кристаллизационной воды, N...O 3,20—3,56 \AA . Каждый кластерный анион окружен 12 комплексными катионами (рис. 3), ближайшие расстояния Ru...Ru 7,32, Re...Ru 6,47—7,25 \AA . Каждый катион окружен шестью анионами, образующими треугольную призму, стороны треугольника, лежащего в основании, 10,77, 11,72 и 11,59, а высота 8,71 \AA . Расстояния N...N между группами NH_3 катионов и группами CN анионов равны 3,24—3,36 \AA .

Авторы выражают благодарность д.х.н. Н.Г. Наумову за любезно предоставленное соединение $\text{Cs}_3\text{K}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$ и Н.В. Куратьевой за проведение рентгеноструктурного эксперимента.

Координаты и тепловые параметры атомов в кристаллической структуре

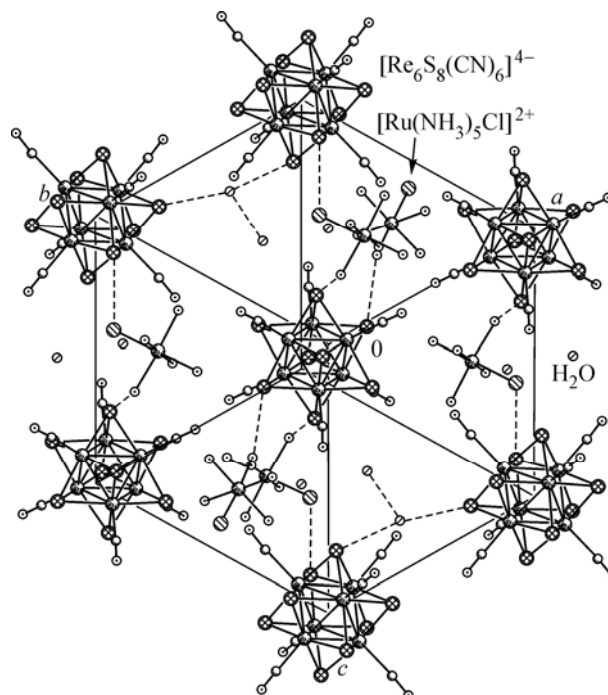
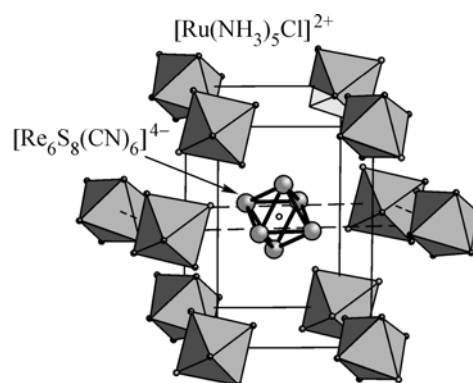


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, демонстрирующий псевдогексагональный мотив взаимного расположения анионов $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$

Рис. 3. Окружение кластерного аниона 12-ю комплексными катионами

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ депонированы в Немецком депозитории научной информации в Карлсруэ (Fachinformationszentrum Karlsruhe, B-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany; fax: (+49)7247-808-666; e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) под номером CSD 417151.

Работа выполнена при поддержке программы Президента РАН "Разработка методов получения новых химических веществ и создание новых материалов".



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Наумов Н.Г., Вировец А.В., Федоров В.Е. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 3. – С. 609 – 638.
2. Тарасенко М.С., Наумов Н.Г., Вировец А.В. и др. // Там же. – 2005. – **46**. Прилож. – С. S134 – S141.
3. Brylev K.A., Sekar P., Naumov N.G. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2004. – **357**. – P. 728 – 732.
4. Наумов Н.Г., Вировец А.В., Подберезская Н.В., Федоров В.Е. // Журн. структур. химии. – 1997. – **38**, № 5. – С. 1018 – 1024.
5. Bruker (2004). APEX (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) and SHELXTL (Version 6.12). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. Release 97-1. University of Göttingen, 1997.
6. Громилов С.А., Юсенко К.В., Шушарина Е.А. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 5. – С. 957 – 962.
7. Шушарина Е.А., Юсенко К.В., Громилов С.А. 9-й Международный симпозиум "Упорядочения в металлах и сплавах". – Труды симпозиума. Ч. 1. – Ростов н/Д: Изд-во РГПИУ, 2006. – С. 145 – 147.
8. Inorganic Crystal Structure Database, ICSD, Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, 2007.
9. Hambley T.W., Lay P.A. // Inorg. Chem. – 1986. – **25**. – P. 4553 – 4558.