

УДК 548.736:546.32:546.719:546.221:546.23

**НОВЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ КАЛИЕВЫХ СОЛЕЙ
ХАЛЬКОГИДРОКСИДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ
[Re₆Q₈(OH)₆]⁴⁻ (Q = S или Se)**

К.А. Брылёв*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, e-mail: brylev@niic.nsc.ru**Статья поступила 17 ноября 2011 г.*

Калиевые соли халькогидроксидных ренийевых кластерных комплексов [Re₆Q₈(OH)₆]⁴⁻ (Q = S или Se) состава K₄[Re₆S₈(OH)₆]·4H₂O (**1**) и K₄[Re₆Se₈(OH)₆]·5H₂O (**2**) получены упариванием соответствующих водных сильно щелочных растворов. Строение соединений установлено рентгеноструктурным исследованием монокристаллов. Соединения кристаллизуются в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 8,408(2)$, $b = 9,096(2)$, $c = 9,222(2)$ Å, $\alpha = 95,110(4)$, $\beta = 107,085(4)$, $\gamma = 113,026(4)^\circ$, $V = 603,5(3)$ Å³, $Z = 1$, $d_{\text{выч}} = 4,689$ г/см³ (для **1**) и $a = 8,782(3)$, $b = 9,155(4)$, $c = 9,325(4)$ Å, $\alpha = 105,481(7)$, $\beta = 109,266(6)$, $\gamma = 99,104(6)^\circ$, $V = 656,6(4)$ Å³, $Z = 1$, $d_{\text{выч}} = 5,305$ г/см³ (для **2**).

Ключевые слова: октаэдрический кластер, рений, синтез, кристаллическая структура.

Недавно было найдено, что при взаимодействии полимерных соединений Re₆Q₈X₂ (Q = S, Se; X = Cl, Br) с расплавом КОН или CsOH происходит их деполимеризация с образованием анионных комплексов [Re₆Q₈(OH)₆]⁴⁻, которые были выделены из водных растворов в виде солей K₄[Re₆Q₈(OH)₆]·8H₂O (Q = S, Se), Cs₄[Re₆S₈(OH)₆]·6H₂O и Cs₄[Re₆Se₈(OH)₆]·8H₂O [1, 2]. Гексаренийевые кластерные гидроксокомплексы оказались удобными стартовыми соединениями, поскольку терминальные группы OH достаточно лабильны и могут быть замещены в мягких условиях другими лигандами, например, анионами карбоновых кислот, производными пиридина, галогенид- и цианид-ионами [1, 3—7]. Также было показано, что гидроксогруппы в кластерных комплексах способны координировать катионы щелочно-земельных металлов с образованием соединений с молекулярными и полимерными структурами [8]. Кроме того, OH-лиганды комплексов [Re₆Q₈(OH)₆]⁴⁻ в водных растворах при понижении pH протонируются: варьируя условия кристаллизаций, были выделены и охарактеризованы соединения, содержащие анионный и нейтральный аквагидроксокомплексы [Re₆S₈(H₂O)₂(OH)₄]²⁻ и [Re₆Q₈(H₂O)₄(OH)₂] и катионный гексааквакомплекс [Re₆S₈(H₂O)₆]²⁺ [9].

В настоящей работе сообщается о синтезе и изучении кристаллических структур соединений K₄[Re₆S₈(OH)₆]·4H₂O и K₄[Re₆Se₈(OH)₆]·5H₂O, полученных упариванием сильно щелочных водных растворов. Описываемые калиевые соли имеют структуры, отличные от полученных ранее содержащих большее количество кристаллизационных молекул воды K₄[Re₆Q₈(OH)₆]·8H₂O (Q = S, Se) [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные кластерные полимеры $\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_2$ и $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$ были получены по описанным методикам [10, 11]. Реакцию деполимеризации $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2$ проводили в расплаве KOH при 280 °C (для $\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_2$) и 200 °C (для $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$) [1]. Соотношение тяжелых элементов в полученных солях определяли методом энергодисперсионного рентгеновского анализа с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6700F.

Синтез $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1) и $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2). Продукты реакций 1 г $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2$ с расплавом 1,5 г KOH растворяли в 50 мл воды. Полученные водные растворы отфильтровывали от нерастворимых примесей, после чего сильно щелочные оранжевые растворы медленно упаривали до начала образования кристаллического осадка. Соотношение тяжелых атомов, полученное в результате энергодисперсионного рентгеновского анализа кристаллов, согласуется с таковым, полученным из PCA: соотношение K:Re:S соответствует 3,8:6:7,7 для $\text{H}_{14}\text{K}_4\text{O}_{10}\text{Re}_6\text{S}_8$ (1), K:Re:Se — 3,7:6:8,1 для $\text{H}_{16}\text{K}_4\text{O}_{11}\text{Re}_6\text{Se}_8$ (2).

Рентгеноструктурный анализ. Монокристаллы соединений для PCA были отобраны непосредственно из массы выделенного вещества. Кристаллографические и рентгенодифракционные данные для определения кристаллических структур **1** и **2** получены по стандартной методике при комнатной температуре на монокристалльном автодифрактометре Bruker SMART APEX CCD (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,71073 \text{ \AA}$). Учет поглощения кристаллов проводили по интенсивности эквивалентных отражений при помощи программы SADABS [12].

Структуры решены 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 [13]. Положения атомов водорода молекул воды и OH-групп не локализованы. Некоторые характеристики эксперимента и расчетов приведены в табл. 1; основные межатомные расстояния в кластерных анионах со-

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и параметры уточнения для соединений **1** и **2**

Параметр	1	2
Брутто-формула	$\text{H}_{14}\text{K}_4\text{O}_{10}\text{Re}_6\text{S}_8$	$\text{H}_{16}\text{K}_4\text{O}_{11}\text{Re}_6\text{Se}_8$
Молекулярный вес	1704,19	2097,41
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$
$a, b, c, \text{ \AA}$	8,408(2), 9,096(2), 9,222(2)	8,782(3), 9,155(4), 9,325(4)
$\alpha, \beta, \gamma, \text{ град.}$	95,110(4), 107,085(4), 113,026(4)	105,481(7), 109,266(6), 99,104(6)
$V, \text{ \AA}^3$	603,5(3)	656,6(4)
Z	1	1
$d_{\text{выч}}, \text{ г/см}^3$	4,689	5,305
$\mu, \text{ см}^{-1}$	313,83	393,03
Диапазон сбора данных по θ , град.	2,38—28,21	2,40—28,36
Интервалы индексов отражений	$-11 \leq h \leq 8, -11 \leq k \leq 11,$ $-11 \leq l \leq 11$	$-11 \leq h \leq 11, -11 \leq k \leq 12,$ $-8 \leq l \leq 12$
Число измер. / независ. отражений / R_{int}	3792 / 2682 / 0,0274	4082 / 2907 / 0,0244
Число уточняемых параметров	128	137
$R1 / wR2 (I > 2\sigma(I))$	0,0413 / 0,0945	0,0593 / 0,1609
$R1 / wR2$ (по всем отражениям)	0,0572 / 0,0989	0,0751 / 0,1693
GOOF	0,952	0,985
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}, \text{ e/\AA}^{-3}$	2,656 / -2,286	6,215 / -3,955

Основные длины связей d , Å в кластерных анионах в структурах **1** и **2***

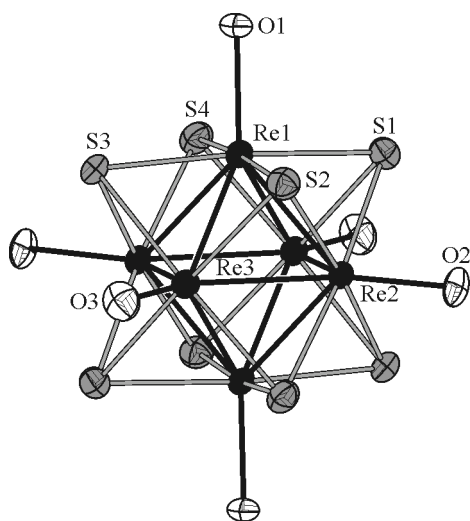
Связь	d	Связь	d	Связь	d	Связь	d
Структура 1				Структура 2			
Re—Re		Re—S		Re—Re		Re—Se	
Re(1)—Re(2)	2,5833(9)	Re(1)—S(1)	2,421(3)	Re(1)—Re(2)	2,6091(13)	Re(1)—Se(1)	2,531(2)
Re(1)—Re(2) ^{#1}	2,5863(9)	Re(1)—S(2)	2,410(4)	Re(1)—Re(2) ^{#1}	2,6068(10)	Re(1)—Se(2)	2,533(2)
Re(1)—Re(3)	2,5834(10)	Re(1)—S(3)	2,405(3)	Re(1)—Re(3)	2,6118(11)	Re(1)—Se(3)	2,545(2)
Re(1)—Re(3) ^{#1}	2,5864(8)	Re(1)—S(4)	2,429(4)	Re(1)—Re(3) ^{#1}	2,6084(12)	Re(1)—Se(4)	2,540(2)
Re(2)—Re(3)	2,5876(8)	Re(2)—S(1)	2,424(4)	Re(2)—Re(3)	2,6099(14)	Re(2)—Se(1) ^{#1}	2,545(2)
Re(2)—Re(3) ^{#1}	2,5880(9)	Re(2)—S(2)	2,410(3)	Re(2)—Re(3) ^{#1}	2,6166(12)	Re(2)—Se(2)	2,549(2)
Среднее	2,586(2)	Re(2)—S(3) ^{#1}	2,432(3)	Среднее	2,610(4)	Re(2)—Se(3)	2,535(2)
		Re(2)—S(4) ^{#1}	2,435(4)			Re(2)—Se(4) ^{#1}	2,537(2)
		Re(3)—S(1) ^{#1}	2,419(3)			Re(3)—Se(1) ^{#1}	2,525(2)
Re—O		Re—S		Re—O		Re—Se	
Re(1)—O(1)	2,049(8)	Re(3)—S(2)	2,423(3)	Re(1)—O(1)	2,068(11)	Re(3)—Se(2) ^{#1}	2,533(2)
Re(2)—O(2)	2,071(8)	Re(3)—S(3)	2,413(3)	Re(2)—O(2)	2,053(13)	Re(3)—Se(3)	2,534(2)
Re(3)—O(3)	2,079(9)	Re(3)—S(4) ^{#1}	2,409(4)	Re(3)—O(3)	2,103(12)	Re(3)—Se(4)	2,550(2)
Среднее	2,07(2)	Среднее	2,420(10)	Среднее	2,07(2)	Среднее	2,537(8)

*Атомы преобразованы следующими операциями симметрии: $-x+1, -y, -z$ (^{#1} в **1**) и $-x, -y, -z$ (^{#1} в **2**).

единений **1** и **2** приведены в табл. 2. Кристаллографические данные в cif-формате для $K_4[Re_6S_8(OH)_6] \cdot 4H_2O$ (**1**) и $K_4[Re_6Se_8(OH)_6] \cdot 5H_2O$ (**2**) задепонированы под номерами CSD-423825 и CSD-423826 соответственно и могут быть получены бесплатно от Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany (fax: (+49)7247-808-666; e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de, http://www.fiz-karlsruhe.de/ecid/Internet/en/DB/icsd/depot_anforderung.html).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общеизвестно, что при выделении водорастворимых солей из растворов в различных экспериментальных условиях могут кристаллизоваться гидраты, содержащие большее либо меньшее количество сольватных молекул воды в пересчете на формульную единицу и, как следствие, отличающиеся друг от друга типами кристаллической структуры. При упаривании водных растворов



продуктов реакции $Re_6Q_8Br_2$ ($Q = S, Se$) с расплавом KOH, которые предварительно были отмыты от избытка щелочи, кристаллизуются изоструктурные калиевые соли состава $K_4[Re_6Q_8(OH)_6] \cdot 8H_2O$ [1]. В настоящей работе посредством рентгеноструктурного анализа было показано, что при перекристаллизации продуктов вышеупомянутой реакции деполимеризации халькобромидов рения в расплаве гидроксида калия из сильно щелочных водных растворов выделяются калиевые соли, содержащие меньшее количество сольватных молекул воды в пересчете на кластер ($K_4[Re_6S_8(OH)_6] \cdot 4H_2O$ и $K_4[Re_6Se_8(OH)_6] \cdot 5H_2O$)

Рис. 1. Строение аниона $[Re_6S_8(OH)_6]^{4-}$ в структуре **1** (тепловые эллипсоиды 50%-й вероятности).

Атомы водорода не показаны

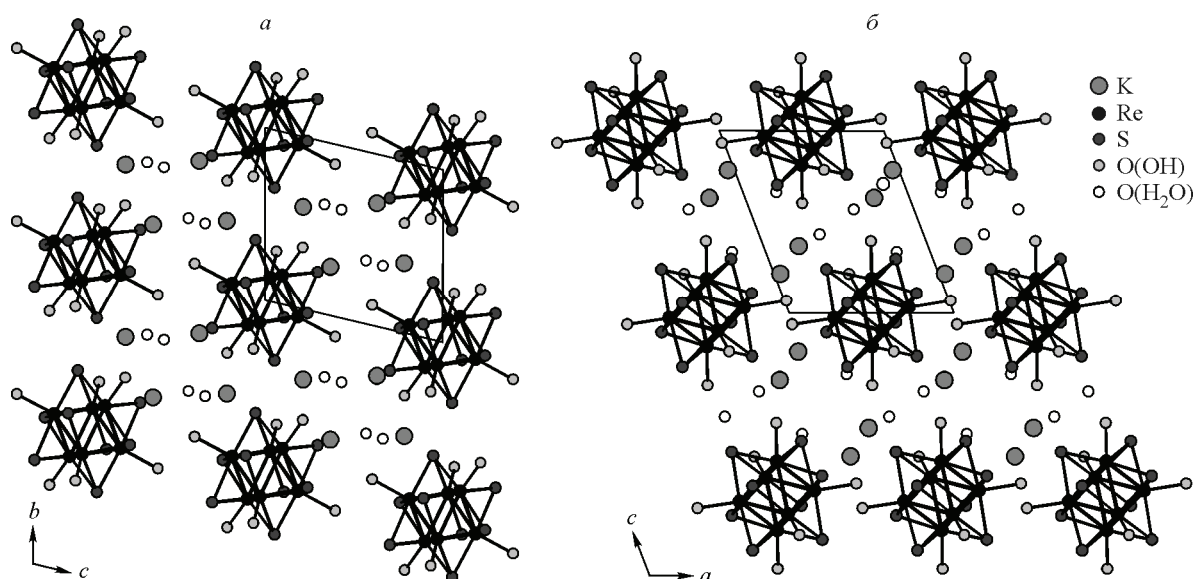


Рис. 2. Фрагмент упаковки в структуре 1: *a* — вид вдоль оси *a*; *b* — вид вдоль оси *b*.
Атомы водорода не показаны

и имеющие кристаллические структуры, отличающиеся друг от друга и от известных структур $K_4[Re_6Q_8(OH)_6] \cdot 8H_2O$. Анионы $[Re_6Q_8(OH)_6]^{4-}$ в описываемых соединениях имеют строение, типичное для октаэдрических кластерных комплексов $[Re_6Q_8L_6]$: октаэдр Re_6 вписан в куб, образованный восемью атомами халькогена (Q), координированными по μ_3 -типу; дополнительно каждый атом рения связан с атомом кислорода терминального OH-лиганда. Основные длины связей в кластерных анионах (см. табл. 2) не отличаются от таковых, найденных в солях $K_4[Re_6Q_8(OH)_6] \cdot 8H_2O$ (Q = S, Se), $Cs_4[Re_6S_8(OH)_6] \cdot 6H_2O$ и $Cs_4[Re_6Se_8(OH)_6] \cdot 8H_2O$ [1, 2].

Все атомы в структуре 1 располагаются в общих позициях. Кластерные анионы $[Re_6S_8(OH)_6]^{4-}$ (рис. 1), образованные тремя независимыми атомами рения и кислорода и четырьмя атомами серы, занимают центросимметричную частную позицию $1d$ ($1/2, 0, 0$). Фрагмент упаковки в структуре 1 показан на рис. 2. Между группами OH кластерных комплексов и молекулами кристаллизационной воды реализуются водородные связи: расстояния между атомами кислорода лигандов OH и молекул H_2O колеблются в диапазоне 2,78—2,80 Å.

Как и в 1, в структуре 2 все атомы занимают общие позиции. Центр кластерного аниона $[Re_6Se_8(OH)_6]^{4-}$ (рис. 3) совпадает с центросимметричной частной позицией $1a$ ($0, 0, 0$). На рис. 4 показан фрагмент упаковки в структуре 2. Гидроксо-группы кластерных анионов и кристаллизационные молекулы воды образуют систему водородных связей (расстояния между соответствующими атомами кислорода колеблются от 2,80 до 2,86 Å).

Таким образом, нами были получены и изучены методом РСА новые калиевые соли халькогидроксидных октаэдрических кластерных анионов $K_4[Re_6S_8(OH)_6] \cdot 4H_2O$ и $K_4[Re_6Se_8(OH)_6] \cdot 5H_2O$. Кристаллические структуры обеих солей представляют собой упаковку анионов

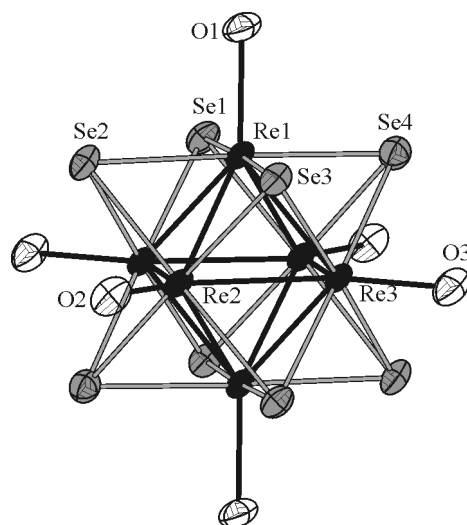


Рис. 3. Строение аниона $[Re_6Se_8(OH)_6]^{4-}$ в структуре 2 (тепловые эллипсоиды 50%-й вероятности).
Атомы водорода не показаны

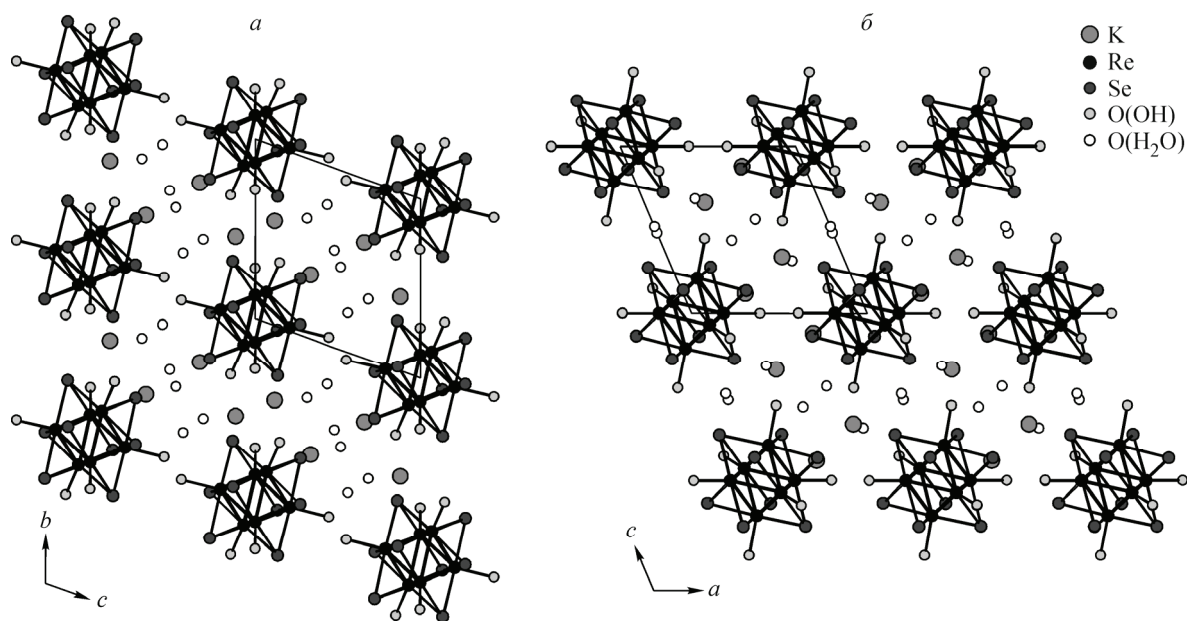


Рис. 4. Фрагмент упаковки в структуре 2: *a* — вид вдоль оси *a*; *b* — вид вдоль оси *b*.
Атомы водорода не показаны

$[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$), катионов калия и молекул кристаллизационной воды, образующих с гидроксогруппами кластерных комплексов водородные связи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 11-03-91052-НЦНИ) и Гос. контракта № 02.740.11.0628.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yarovoi S.S., Mironov Y.V., Naumov D.Y. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – N 19. – P. 3945 – 3949.
2. Брылев К.А., Мironov Ю.В., Кум С.-Д., Федоров В.Е. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 6. – С. 1183 – 1188.
3. Dorson F., Molard Y., Cordier S. et al. // Dalton Trans. – 2009. – N 8. – P. 1297 – 1299.
4. Brylev K.A., Mironov Y.V., Kozlova S.G. et al. // Inorg. Chem. – 2009. – **48**, N 5. – P. 2309 – 2315.
5. Brylev K.A., Mironov Y.V., Fedorov V.E. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2010. – **363**, N 11. – P. 2686 – 2691.
6. Molard Y., Dorson F., Brylev K.A. et al. // Chem. Eur. J. – 2010. – **16**, N 19. – P. 5613 – 5619.
7. Mironov Y.V., Brylev K.A., Kim S.-J. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2011. – **370**, N 1. – P. 363 – 368.
8. Mironov Y.V., Fedorov V.E., Bang H.J., Kim S.-J. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2006. – N 3. – P. 553 – 557.
9. Brylev K.A., Mironov Y.V., Yarovoi S.S. et al. // Inorg. Chem. – 2007. – **46**, N 18. – P. 7414 – 7422.
10. Fischer C., Alonso-Vante N., Fiechter S. et al. // J. Alloys Compounds. – 1992. – **178**. – P. 305 – 314.
11. Speziali N.L., Berger H., Leicht G. et al. // Mater. Res. Bull. – 1988. – **23**, N 11. – P. 1597 – 1604.
12. Sheldrick G.M. SADABS, absorption corrections for area detector data. – Göttingen University, Germany, 1997.
13. Sheldrick G.M. SHELX-97. Release 97-2. – Göttingen University, Germany, 1998.