

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736:546.719:546.22:546.266:546.742

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ИОННОГО БИОКТАЭДРИЧЕСКОГО КЛАСТЕРНОГО КОМПЛЕКСА
 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_{2,5}\text{NH}_4[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6] \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$

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 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_{2,5} \cdot \text{NH}_4[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6] \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$. 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 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и NH_4^+ , кластерных анионов $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{6-}$ и кристаллизационных молекул воды, связанных друг с другом системой водородных связей.

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

Взаимодействие кластерных цианокомплексов рения $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ и $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ 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 $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{8-/6-}$ [18]. Структурно он состоит из двух октаэдров $\{\text{Re}_6\}$, 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 Ni^{2+} и Cu^{2+} [19—21]. В настоящей работе мы сообщаем о кристаллизации и рентгеноструктурном исследовании нового ионного комплекса с катионами никеля — $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_{2,5}\text{NH}_4[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6] \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$.

Экспериментальная часть. Исходная кластерная соль $\text{K}_6[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ была получена по известной методике [18]. Соотношение тяжелых элементов в полученных кристаллах определяли методом энергодисперсионного рентгеновского анализа на электронном микроскопе JEOL 6400.

Синтез $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_{2,5}\text{NH}_4[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6] \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$ (1). Раствор 5 мг (0,021 ммоль) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 1 мл 25%-го водного раствора аммиака насаивали в тонкой стеклянной трубке на раствор 15 мг (0,004 ммоль) $\text{K}_6[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ в 1 мл воды. Через 2 дня в трубке образова-