

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ $[\text{Cu}_4(\text{OH})_4\text{Vipy}_4][\text{Cu}_2(\text{V}_{10}\text{H}_{10})_3] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$

© 2012 г. И. Н. Полякова

Институт общей и неорганической химии РАН, Москва

E-mail: polyakova@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 20.10.2011 г.

Рентгеноструктурный анализ кристаллов $[\text{Cu}_4(\text{OH})_4\text{Vipy}_4][\text{Cu}_2(\text{V}_{10}\text{H}_{10})_3] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ выявил в трех образцах небольшое количество (4–6%) второго компонента, связанного с основным псевдоплоскостью зеркального отражения. Анализ геометрического строения и взаимного расположения в ячейке комплексных катионов $[\text{Cu}_4(\text{OH})_4\text{Vipy}_4]^{4+}$ и анионов $[\text{Cu}_2(\text{V}_{10}\text{H}_{10})_3]^{4-}$ показывает, что замена структурных элементов их зеркальными эквивалентами не приводит к существенным стерическим конфликтам. Минорный компонент кристалла может соответствовать точечным дефектам замещения или отдельному индивиду двойника.

ВВЕДЕНИЕ

В ходе систематического исследования реакций комплексообразования *клозо*-декаборатного аниона с ионами переходных металлов подгруппы меди получено соединение $[\text{Cu}_4(\text{OH})_4\text{Vipy}_4][\text{Cu}_2(\text{V}_{10}\text{H}_{10})_3] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$, примечательное тем, что это первое гетероваalentное соединение с участием *клозо*-декаборатного аниона и первое соединение, в котором анионы $\text{V}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ объединены ионами Cu^+ в цепочки конечной длины. Его синтез, строение и ИК-спектры кратко описаны в [1]. Процесс расшифровки кристаллической структуры оказался нетривиальным, а понимание результата потребовало анализа кристаллической упаковки, который представлен в настоящей работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структуры приведены в таблице.

Структура расшифрована прямым методом. Неводородные атомы уточнены последовательно в изотропном и анизотропном приближении. Изотропные тепловые параметры атомов O1 и O2 были слишком малы, и при переходе к анизотропному приближению тепловые колебания этих атомов не соответствовали эллипсоиду. Часть атомов водорода локализована в разностных синтезах, позиции остальных рассчитаны. Сначала все атомы H уточнены по модели наездника, затем позиции атомов H, связанных с атомами V и O, фиксированы. Окончательное уточнение всех неводородных атомов, кроме O1 и O2 в анизотропном приближении, атомов O1 и O2 в изотропном приближении с учетом всех атомов H, привело к следующим оценкам: $R1 = 0.0746$ и

Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры $[\text{Cu}_4(\text{OH})_4\text{Vipy}_4][\text{Cu}_2(\text{V}_{10}\text{H}_{10})_3] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$

<i>M</i>	1592.76
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Моноклинная, $P2_1/n$, 4
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	15.947 (2), 16.383 (2), 28.342(4)
β , град	99.617(2)
<i>V</i> , Å ³	7300.3(16)
<i>D_x</i> , г/см ³	1.449
Излучение; λ , Å	MoK α ; 0.71073
μ , мм ⁻¹	1.767
<i>T</i> , К	150(2)
Размер образца, мм	0.38 × 0.12 × 0.03
Дифрактометр	Bruker Smart Apex2
Тип сканирования	ϕ и ω
Учет поглощения; <i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	Полуэмпирический по эквивалентам; 0.5374, 0.7461
θ_{max} , град	25.00
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-18 \leq h \leq 18$, $-19 \leq k \leq 18$, $-33 \leq l \leq 33$
Число отражений: измененных/независимых (<i>N₁</i>), <i>R_{int}</i> /с $I > 2\sigma(I)$ (<i>N₂</i>)	45210/12858, 0.0769/8954
Метод уточнения	МНК по F^2
Число параметров/ограничений	1202/374
<i>R1</i> , <i>wR2</i> по <i>N₁</i>	0.0929, 0.1350
<i>R1</i> , <i>wR2</i> по <i>N₂</i>	0.0579, 0.1211
<i>S</i>	1.059
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$, э/Å ³	-0.544/0.784
Программы	APEX2, SAINT, SADABS, XPREP, XP [2]; SHELXS86 и SHELXL97 [3]

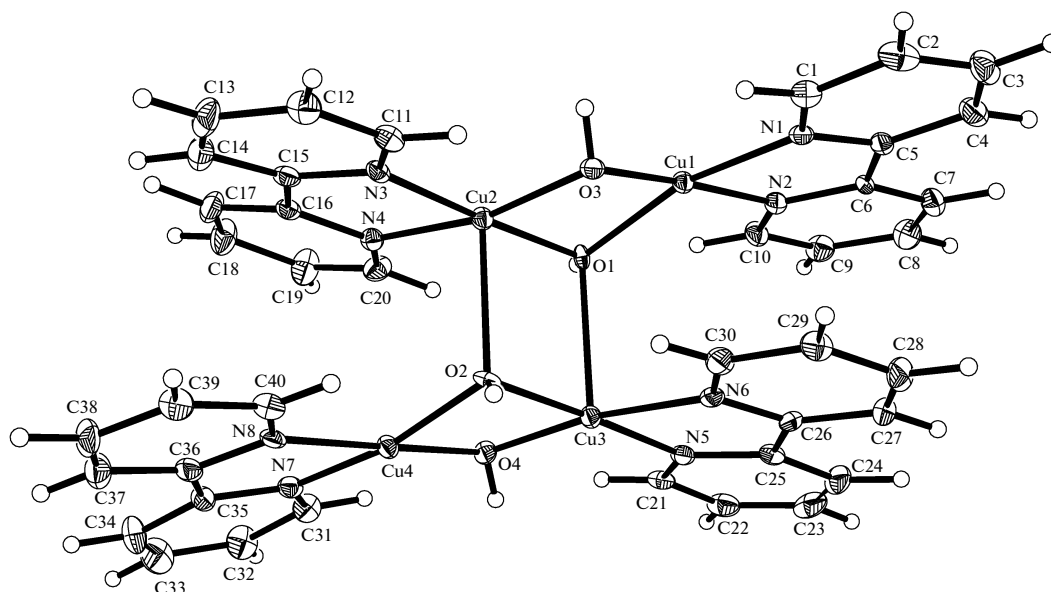


Рис. 1. Строение комплексного катиона $[\text{Cu}_4(\text{OH})_4\text{Vipr}_4]^{4+}$. Здесь и на рис. 2 эллипсоиды тепловых колебаний атомов показаны с вероятностью 30%.

$wR2 = 0.1764$ по 8954 отражениям с $F_o > 4\sigma(F_o)$; $R1 = 0.1093$ и $wR2 = 0.1951$ по всем 12858 отражениям; $S = 1.061$. На нулевом синтезе оставались высокие пики. Позиции шести самых сильных пиков ($3.74\text{--}2.23 \text{ э}/\text{Å}^3$) связаны с позициями атомов Cu псевдоплоскостью зеркального отражения, расположенной, как и кристаллографическая плоскость n , перпендикулярно оси y на вы-

соте $y = \frac{1}{4}$ или $\frac{3}{4}$, а координаты двух из них почти совпали с координатами атомов O1 и O2. Учет этих пиков в качестве атомов Cu второго компонента кристалла с заселенностью q_2 и уточнение заселенности основного компонента q_1 при условии, что $q_2 = 1 - q_1$, привели к понижению R -факторов и замыканию тепловых эллипсоидов атомов O1 и O2. Величина q_1 составила ~ 0.95 .

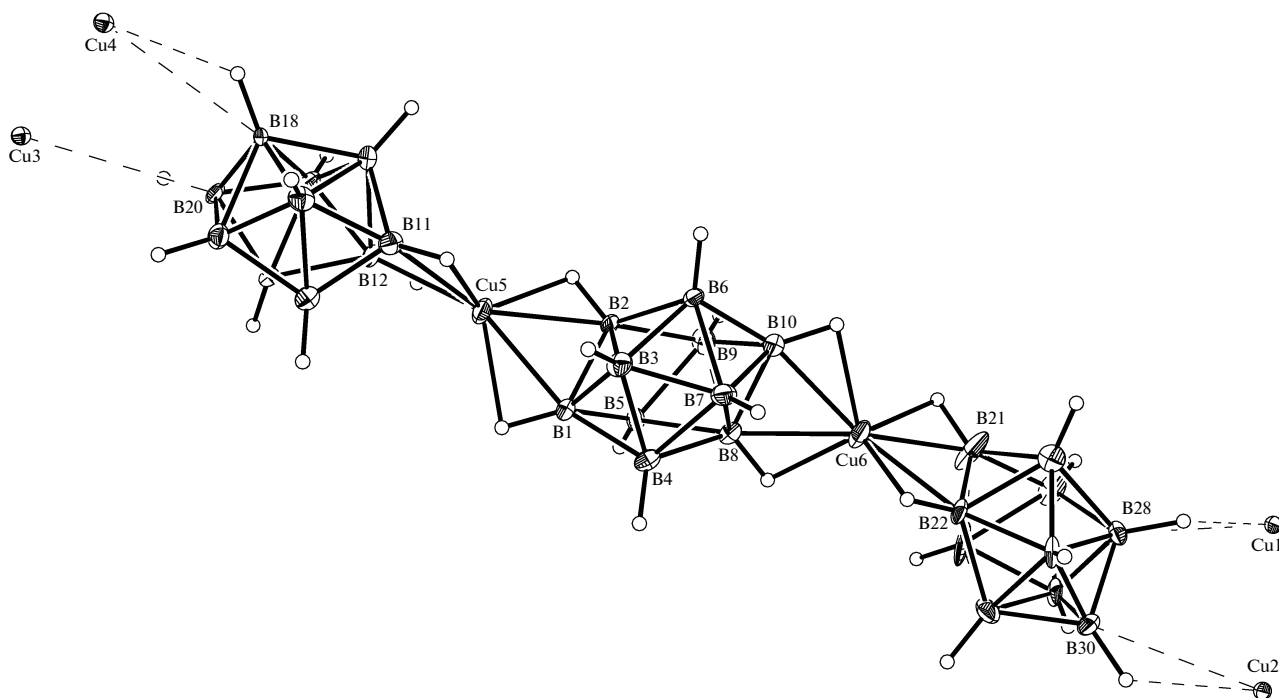


Рис. 2. Строение комплексного аниона $[\text{Cu}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_3]^{4-}$ в проекции вдоль локальной псевдооси 2.

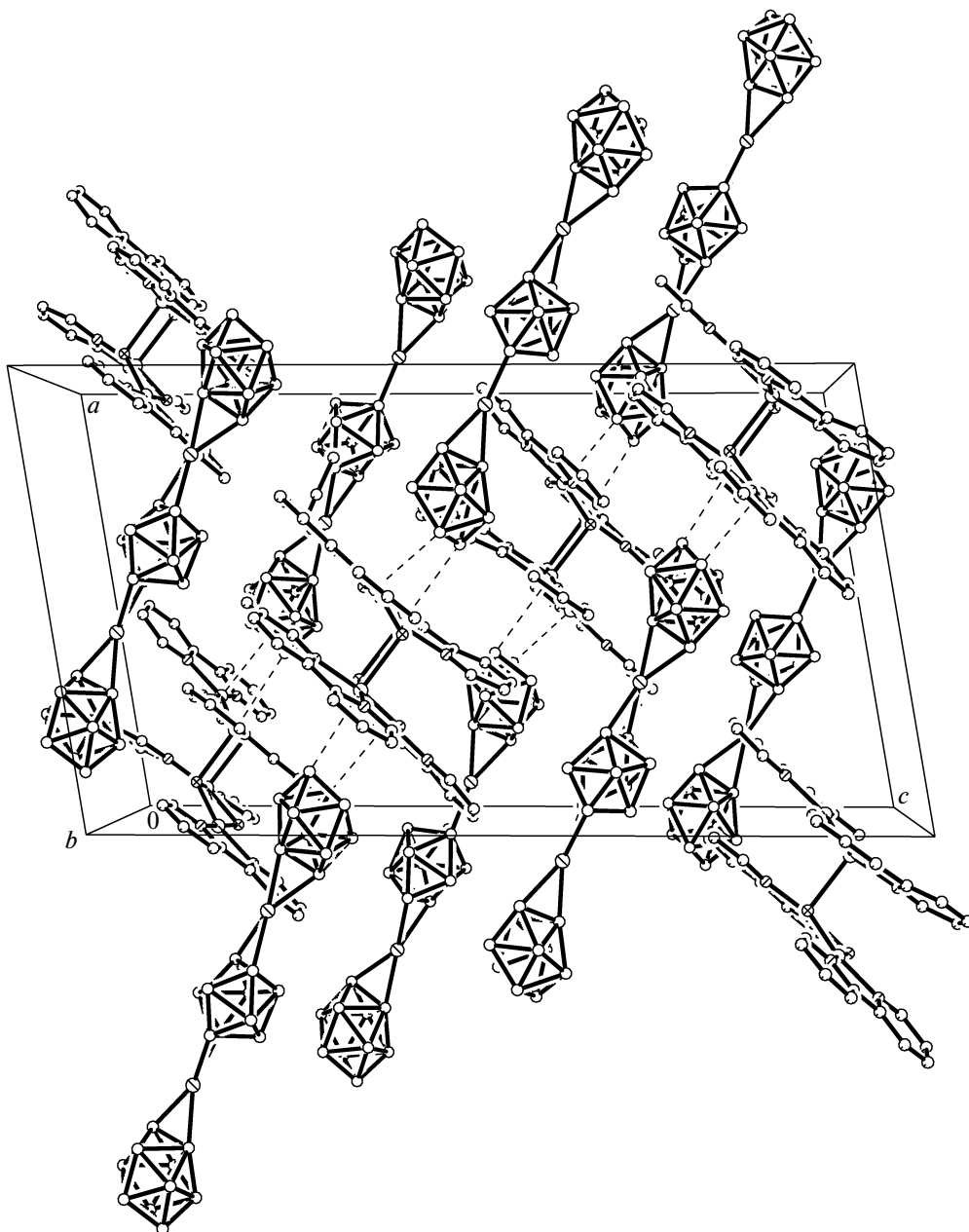


Рис. 3. Образование цепочек между комплексными катионами и анионами основного компонента. Проекция вдоль оси b . Молекулы ацетонитрила и атомы водорода не показаны.

В окончательное уточнение включены все атомы второго компонента (100 неводородных атомов и 78 атомов H). Изотропные тепловые параметры его неводородных атомов фиксированы, изменения позиционных параметров ограничены стремлением к сохранению геометрии основного компонента. Процедурой МНК уточнена вся модель, за исключением молекул ацетонитрила второго компонента, из-за чего в последнем цикле остались большие величины отношения сдвига к стандартному отклонению параметра (максимальное и среднее значения составляют 0.672 и 0.032 соответственно). Уточнение понизило R -

факторы и привело к $q_1 = 0.9409(8)$. Таким образом, доля второго компонента в исследованном кристалле составляет ~6%. Кристаллы представляют собой очень тонкие вытянутые пластинки или иголки, легко слипающиеся друг с другом. В надежде получить данные с чистого монокристалла эксперимент повторили дважды с кристаллов из новых синтезов, но пришли к тому же результату — на нулевом синтезе оставались шесть значимых пиков, связанных с атомами меди зеркальной псевдоплоскостью. Заселенность основного компонента q_1 в новых экспериментах составила 0.9524(7) и 0.9389(9). Маловероятно, что в

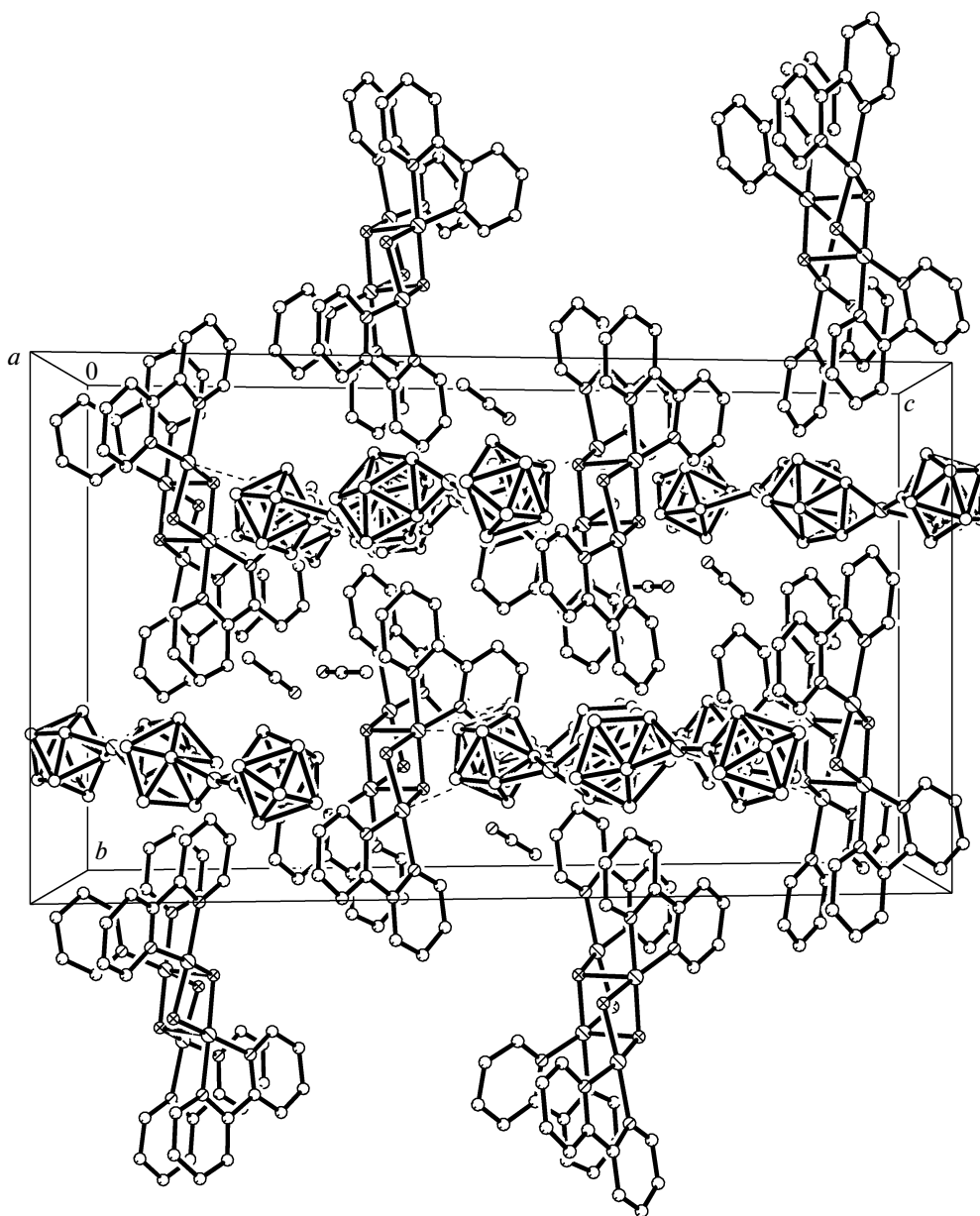


Рис. 4. Упаковка строительных элементов основного компонента кристалла. Проекция вдоль оси *a*. Атомы Н не показаны.

трех исследованных образцах кристаллы склеились в одинаковой относительной ориентации. Причину присутствия второго компонента в кристаллах следует искать в специфике их строения. Сведения о структуре депонированы в Кембриджский банк структурных данных, CCDC № 798204.

ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ И АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ УПАКОВКИ

Основными строительными элементами кристаллов являются комплексные катион

$[\text{Cu}_4(\text{OH})_4\text{Vipy}_4]^{4+}$ и анион $[\text{Cu}_2(\text{V}_{10}\text{H}_{10})_3]^{4-}$. Оба элемента расположены в общих позициях моноклинной ячейки с пр. гр. $P2_1/n$. Катион имеет двухпалубное строение (рис. 1). Каждая палуба включает два атома Cu^{2+} , связанных между собой двумя группами OH^- и координированных бидентатными молекулами *Vipy*. Одна из OH^- -групп каждой палубы служит мостиком, соединяющим два идентичных фрагмента $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Vipy}_2]^{2+}$. Собственная симметрия катиона близка к $\bar{1}$, а его центр имеет координаты $\sim(0.125, 0.25, 0.125)$. Поиск в Кембриджском банке [4] выявил четыре соединения, содержащих двухпалубный катион

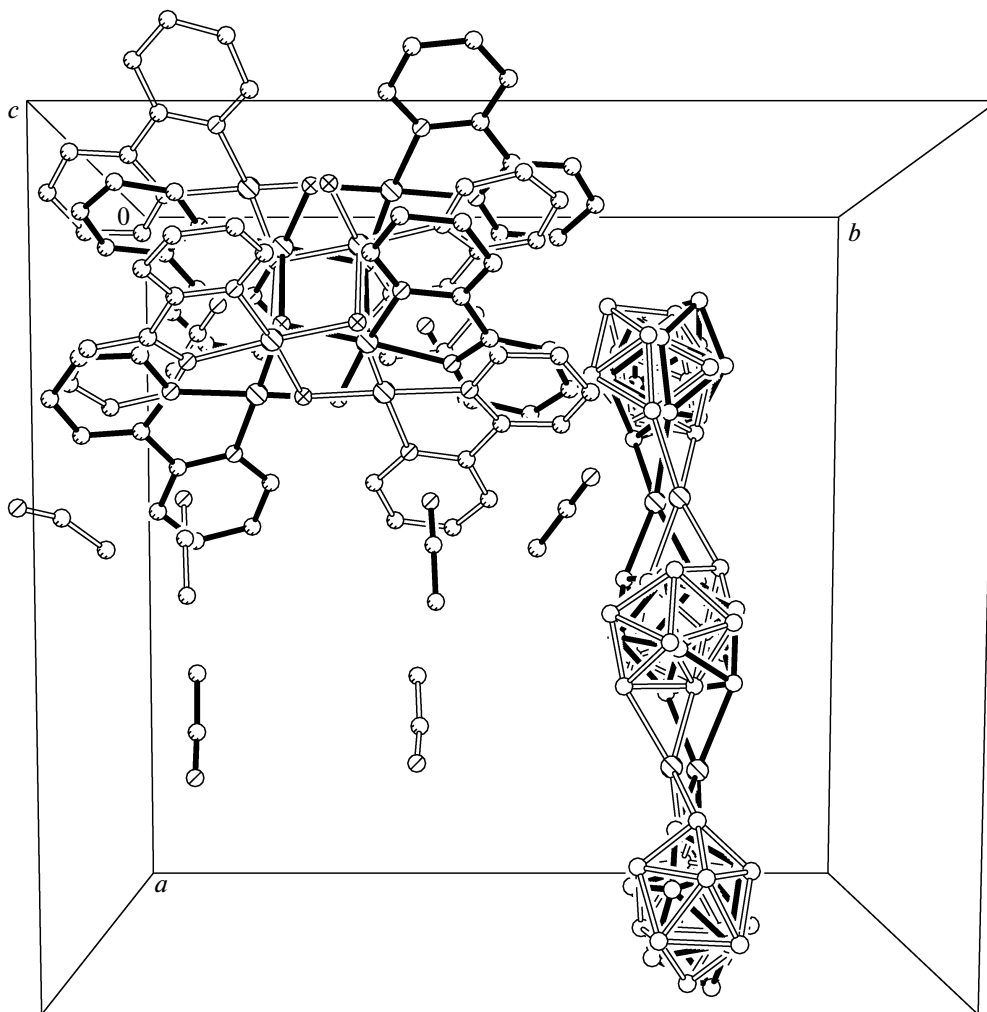


Рис. 5. Наложение структурных элементов, связанных псевдоплоскостью m . Связи в элементах основного и минорного компонентов – жирные и светлые линии соответственно. Атомы Н не показаны.

$[\text{Cu}_4(\text{OH})_4\text{Vipy}_4]^{4+}$ аналогичного строения [5–8]. Во всех случаях катион занимает центросимметричную позицию.

Анионная часть соединения представляет собой три полиэдрических аниона $\text{V}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$, связанных двумя атомами Cu^+ в линейный олигомер $[\text{Cu}_2(\text{V}_{10}\text{H}_{10})_3]^{4-}$ (рис. 2). Центральная часть аниона, включая атомы $\text{Cu}5$ и $\text{Cu}6$, обладает локальной псевдоосью 2, проходящей через середины связей $\text{V}3-\text{V}7$ и $\text{V}5-\text{V}9$. Координирующие апикальные и экваториальные вершины концевых групп $\text{V}_{10}\text{H}_{10}$ связаны псевдоосью перекрестно ($\text{V}11$ с $\text{V}22$ и $\text{V}12$ с $\text{V}21$), т.е. концевые группы $\text{V}_{10}\text{H}_{10}$ не подчиняются псевдосимметрии 2. Ось вытянутости олигомера проходит параллельно плоскости ac на уровне $y = 3/4$. Центральный анион $\text{V}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ координирует атомы $\text{Cu}5$ и $\text{Cu}6$ ребрами типа 1–2 и 8–10. В концевых анионах $\text{V}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ ребра 1–2 координируют атомы Cu^+ , а ребра 8–10

участвуют в слабых взаимодействиях с атомами Cu^{2+} , которые связывают комплексные анионы $[\text{Cu}_2(\text{V}_{10}\text{H}_{10})_3]^{4-}$ и комплексные катионы $[\text{Cu}_4(\text{OH})_4\text{Vipy}_4]^{4+}$ в цепочки (рис. 3).

Зеркальные псевдоплоскости проходят в ячейке на уровне $y = 1/4$ и $3/4$, пересекая комплексные анионы и катионы (рис. 4). Наложение структурных элементов, связанных псевдоплоскостью, показано на рис. 5. Анионы двух компонентов занимают фактически одну и ту же часть пространства ячейки. Пространство, занимаемое катионами двух компонентов, близко совпадает в центральной части, но расходится по краям комплекса. При замещении структурных элементов их зеркальными эквивалентами комплексный катион (и в меньшей степени комплексный анион) вторгается в область, занимаемую молекулами ацетонитрила. Поскольку молекулы ацетонитрила выполняют сольватную функцию и легко выветриваются при хранении кристаллов на воздухе, они не препятствуют замещению. Ана-

лиз контактов между структурными элементами компонентов, связанных зеркальной плоскостью, показывает, что в коротких контактах участвуют группы СН молекул бипиридила, расположенные в *meta*- и *para*-позициях по отношению к атому N. Наибольшее стерическое напряжение соответствует контактам C18...C7A и C18...C8A (2.91 и 3.02 Å). Можно полагать, что этих и других подобных контактов удается избежать благодаря небольшим поворотам *Pu*-циклов и отклонениям молекул *Vipy* от координационной плоскости. Кроме того, в стерической подгонке комплексного катиона может участвовать и координационный узел. Сопоставление строения катиона $[\text{Cu}_4(\text{OH})_4\text{Vipy}_4]^{4+}$ в четырех соединениях с разными анионами [5–8] выявило некоторые различия в геометрии его центральной части. Межпалубное расстояние Cu–O варьирует в интервале 2.322–2.555 Å. Расстояния Cu...Cu между атомами, связанными центром инверсии, составляют 3.169–3.472 и 5.479–5.751 Å. Перегиб “палубы” по линии O...O равен 8.7°–16.8°. Таким образом, в изученной структуре допустимы небольшие отклонения групп атомов, позволяющие разрешить стерические конфликты при замещении структурных элементов их зеркальными эквивалентами.

Найденный в кристалле $[\text{Cu}_4(\text{OH})_4\text{Vipy}_4][\text{Cu}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_3] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ минорный компонент,

связанный с основным зеркальной псевдоплоскостью, может соответствовать точечным дефектам замещения или отдельному индивиду двойника, выросшему из-за сбоя в упаковке структурных элементов. Близкое содержание второго компонента в трех исследованных образцах (4–6%) свидетельствует в пользу точечных дефектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авдеева В.В., Дзюова А.Э., Полякова И.Н. и др. // Докл. РАН. 2011. Т. 437. № 4. С. 488.
2. APEX2 (Version 2008. 6-1), SAINT (V7.60A), SADABS (Vers. 2008/1), XPREP (Version 2008/2), XP (Version 5.1). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2005–2009.
3. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
4. Allen F.H., Kennard O., Taylor R. // Acc. Chem. Res. 1983. V. 16. № 5. P. 146.
5. Li X., Cheng D., Lin J.-L. et al. // Cryst. Growth Des. 2008. V. 8. № 8. P. 2853.
6. Zheng Y.-Q., Lin J.-L. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2002. B. 628. № 1. S. 203.
7. Luo J.-H., Chen L., Yue Ch.-Y. et al. // Jiegou Huaxue (Chin. J. Struct. Chem). 2007. V. 26. P. 654.
8. Fan Y., Cui Y.-T., Qian H.-F. et al. // Acta Cryst. E. 2009. V. 65. P. m131.