

УДК 546.719;546.41;546.85;548.31

**Строение нового октаэдрического
кластерного комплекса рения –
[цис-Ca(OPPh₃)₄(H₂O)₂][{Re₆(μ₃-S)₆(μ₃-Br)₂}Br₆]₂·2CH₃CN**

**М.А. Шестопапов^а, Ж.С. Кожомуратова^а,
А.И. Смоленцев^а, Ю.В. Миронов^а, А. Перрин^б,
К. Перрин^б, В.Е. Федоров^{а*}**

^а Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Россия 630090, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 3,

^б Университет Рен-1,
г. Рен, Франция¹

Received 02.03.2009, received in revised form 10.03.2009, accepted 25.03.2009

Синтезирован и структурно охарактеризован новый кластерный комплекс [цис-Ca(OPPh₃)₄(H₂O)₂][{Re₆(μ₃-S)₆(μ₃-Br)₂}Br₆]₂·2CH₃CN. Соединение кристаллизуется в моноклинной пространственной группе C 2/c с параметрами ячейки: a = 23,0374(6), b = 16,3791(4), c = 25,3383(7) Å, β = 108,924(1)°, V = 9044,2(4) Å³, Z = 4, ρ_{выч} = 2,365 г/см³. Соединение ионного типа, в котором катионы [цис-Ca(OPPh₃)₄(H₂O)₂]²⁺ и кластерные анионы [{Re₆(μ₃-S)₆(μ₃-Br)₂}Br₆]²⁻ связаны между собой водородными связями O-H...Br. В кристаллической структуре данного соединения присутствуют также водородные связи O-H...N и π-π-стекинг-взаимодействия между фенильными кольцами трифенилфосфин оксида (OPPh₃).

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

Октаэдрические кластерные комплексы рения типа [Re₆(μ₃-Q)_{8-n}(μ₃-X)_n]X₆] (где Q – S, Se, Te; X – Cl, Br; n = 0 – 4) с кластерным ядром {Re₆(μ₃-Q)_{8-n}(μ₃-X)_n}, благодаря их фотолюминесцентным и окислительно-восстановительным свойствам, привлекают повышенное внимание исследователей [1, 2]. Кластерные комплексы состава [Re₆(μ₃-Q)₆(μ₃-X)₂]X₆]²⁻, (где n = 2) могут существовать в виде трех изомерных форм, обусловленных лигандной изомерией кластерного ядра {Re₆(μ₃-Q)₆(μ₃-X)₂} [3-5] (рис.1). Доволь-

но часто упаковка кластерных комплексов в твердом теле подобных соединений приводит к кристаллическим структурам, в которых наблюдается разупорядочение атомов галогена и халькогена в кластерном ядре [5-8]. При этом в случае соединений состава [Re₆(μ₃-S)₆(μ₃-Cl)₂]Cl₆]²⁻ или [Re₆(μ₃-Se)₆(μ₃-Br)₂]Br₆]²⁻ различить атомы галогена и халькогена в кластерном ядре не представляется возможным ввиду изоэлектронности ионов S²⁻ и Cl⁻, Se²⁻ и Br⁻ и близости их ионных радиусов [3, 4, 6]. Однако когда кластерные

* Corresponding author E-mail address: fed@che.nsk.su

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

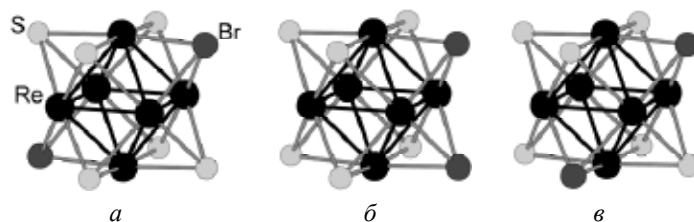


Рис. 1. Три изомерные формы кластерного ядра $\{Re_6(\mu_3-S)_6(\mu_3-Br)_2\}$

Таблица 1. Кристаллографические данные для $[cis-Ca(OPPh_3)_4(H_2O)_2][\{Re_6S_6Br_2\}Br_6] \cdot 2CH_3CN$

| | |
|---|--|
| Брутто-формула | $C_{76}H_{70}Br_8CaN_2O_6P_4Re_6S_6$ |
| Формульный вес | 3220,14 |
| Температура, К | 293(2) |
| Сингония | Моноклинная |
| Размеры кристалла, мм | 0,20 × 0,12 × 0,10 |
| Пространственная группа | $C 2/c$ |
| $a, b, c, \text{Å}$ | 23,0374(6), 16,3791(4), 25,3383(7) |
| $\alpha, \beta, \gamma, \text{град.}$ | 90, 108,924(1), 90 |
| $V, \text{Å}^3$ | 9044,2(4) |
| Z | 4 |
| $\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$ | 2,365 |
| $\mu, \text{см}^{-1}$ | 1,1847 |
| Предел по $\theta, \text{град.}$ | $2,52 < \theta < 30,19$ |
| Интервалы индексов отражений | $-23 \leq h \leq 32, -23 \leq k \leq 20, -36 \leq l \leq 28$ |
| Число измер. / независ. отражений, R_{int} | 41001 / 13787, 0,050 |
| Факторы пропускания | 0,3501, 0,1832 |
| Число уточняемых параметров | 509 |
| GOOF | 0,932 |
| $R(F) (I > 2\sigma(I))$ | 0,0410 |
| $R_w(F^2) (\text{все данные})$ | 0,1119 |

комплексы содержат смешанные μ_3 -лиганды типа S/Br или Se/Cl, существенно различающиеся по размерам, можно получать и исследовать структуры с упорядочением внутренних лигандов [9, 10].

В настоящей работе представлены данные по синтезу нового комплексного соединения $[cis-Ca(OPPh_3)_4(H_2O)_2][\{Re_6(\mu_3-S)_6(\mu_3-Br)_2\}Br_6] \cdot 2CH_3CN$, содержащего октаэдрический кластерный анион $[\{Re_6(\mu_3-S)_6(\mu_3-Br)_2\}Br_6]^{2-}$ и комплексный катион $[cis-Ca(OPPh_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$.

Экспериментальная часть. $K_2[\{Re_6(\mu_3-S)_6(\mu_3-Br)_2\}Br_6]$ получали взаимодействием металлического рения с элементарной серой, KBr и бромом в вакуумированной кварцевой ампуле при температуре 750 °C [5]. Остальные реагенты использовали коммерческие. Рентгенофазовый анализ проводили на порошковом дифрактометре Philips APD 1700 (CuK_α -излучение) в интервале $2\theta = 5^\circ - 60^\circ$ с шагом $0,02^\circ$ и накоплением 1 с. ИК-спектры регистрировали в таблетках KBr на фурье-спектрометре Bruker IFS-85 в области 4000–

400 см⁻¹. Содержание элементов С, Н, N, S определили на приборе Carlo Erba 1106.

Синтез $[\mu\text{-Ca}(\text{OPPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}\text{Br}_6]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$. Соединение получали нагреванием смеси, состоящей из $\text{K}_2[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}\text{Br}_6]$ (64 мг; 0,03 ммоль), OPPh_3 (100 мг; 0,35 ммоль) и $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10 мг; 0,045 ммоль) в водно-ацетонитрильном растворе (25 мл ацетонитрила и 5 мл воды). Раствор кипятили 3-4 минуты, затем упаривали до начала выпадения кристаллического осадка. Выход вещества 81 мг (80 %). Монокристаллы для рентгеноструктурного анализа получали диффузией паров эфира в раствор комплекса в CH_3CN . Идентичность массы полученного вещества и отобранных монокристаллов подтверждена данными РФА. Найдено для $\text{C}_{76}\text{H}_{70}\text{Br}_8\text{CaN}_2\text{O}_6\text{P}_4\text{Re}_6\text{S}_6$: С – 28,38, Н – 2,32, N – 0,83, S – 6,01 %. Вычислено: С – 28,35, Н – 2,19, N – 0,87, S – 5,98 %. ИК-спектр (KBr , см⁻¹): 1120,0 с – ν(PO).

РСА. Структура $[\mu\text{-Ca}(\text{OPPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}\text{Br}_6]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ определено методом РСА на монокристалле. Рентгенодифракционный эксперимент проводили на автодифрактометре Bruker-Nonius X8APEX CCD (MoK_α-излучение, λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор). Поглощение учтено полуэмпирически по интенсивностям эквивалентных рефлексов (SADABS) [11]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК по F^2 в анизотропном для неводородных атомов приближении с использованием пакета программ SHELXL [12, 13]. Кристаллографические данные и основные параметры уточнения приведены в табл. 1, координаты атомов и эквивалентные тепловые параметры – в табл. 2. Структурные данные для полученного комплекса депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 734152), а также могут быть взяты у авторов.

Результаты и их обсуждение. В настоящей работе получено новое комплексное соединение, содержащее катионы $[\mu\text{-Ca}(\text{OPPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ и кластерные анионы $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}\text{Br}_6]^{2-}$, а также две сольватные молекулы CH_3CN .

Строение катиона $[\mu\text{-Ca}(\text{OPPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Элементарная ячейка содержит один кристаллографически независимый катион $[\mu\text{-Ca}(\text{OPPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (рис. 2). Центральный атом кальция Ca1 находится на оси второго порядка (0, у, 1/4), пересекающей ион, а все остальные атомы катионного комплекса – в общей позиции. Атом кальция имеет искаженное октаэдрическое окружение, состоящее из четырех атомов кислорода молекул трифенилфосфин оксида и двух атомов кислорода молекул воды. Каждая молекула воды, координированная к атому кальция, дополнительно связана с молекулой ацетонитрила водородными связями O–H...N (2.83(2) Å). Также в ионе присутствуют внутримолекулярное π-π-стекинг-взаимодействие между двумя фенильными кольцами соседних молекул OPPh_3 (расстояние плоскость-плоскость ~ 3.7 Å).

Строение кластерного аниона $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}\text{Br}_6]^{2-}$. Элементарная ячейка содержит кристаллографически независимый анион $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}\text{Br}_6]^{2-}$. Центр кластера совпадает с центром инверсии (0, 0, 0), а также лежит на плоскости скользящего отражения с (x, 0, z + 1/2). μ_3 -Q-атомы (Q = S/Br) разупорядочены в кластерном ядре по всем позициям, но с различной степенью заселенности (рис. 3). Из соотношений S/Br (Q4 = 30/70; Q5 = 90/10; Q6 = 92/08; Q7 = 88/12) мы четко можем выделить 40 % кластерного ядра, где два атома брома находятся на телесной диагонали куба “S₆Br₂” (рис. 1a), а остальные 60 % приходятся на все три возможных варианта (рис. 1) с близкой вероятностью.

Таблица 2. Координаты атомов и эквивалентные тепловые параметры для [cis-Ca(OPPh₃)₄(H₂O)₂][{Re₆S₆Br₂}Br₆]-2CH₃CN

| Атом | x | y | z | U _{eq} | Атом | x | y | z | U _{eq} |
|-------|-----------|----------|----------|-----------------|-------|----------|---------|---------|-----------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Re(1) | 395(1) | 9149(1) | 4786(1) | 32(1) | C(22) | -2131(4) | 4551(5) | 2580(3) | 48(2) |
| Re(2) | 422(1) | 9767(1) | 5734(1) | 33(1) | C(23) | -2407(4) | 3799(5) | 2437(4) | 56(2) |
| Re(3) | -615(1) | 9304(1) | 5034(1) | 32(1) | C(24) | -2644(4) | 3592(5) | 1888(4) | 56(2) |
| Br(1) | 933(1) | 7965(1) | 4487(1) | 53(1) | C(25) | -2588(4) | 4101(5) | 1480(4) | 57(2) |
| Br(2) | 990(1) | 9448(1) | 6746(1) | 62(1) | C(26) | -2307(4) | 4848(4) | 1617(3) | 42(2) |
| Br(3) | -1440(1) | 8321(1) | 5097(1) | 51(1) | C(31) | -2102(3) | 6786(4) | 1849(3) | 34(2) |
| Ca(1) | 0 | 6066(1) | 2500 | 26(1) | C(32) | -2729(4) | 6777(5) | 1616(3) | 50(2) |
| S(4) | -644(1) | 8698(1) | 4081(1) | 45(1) | C(33) | -3031(4) | 7361(6) | 1213(4) | 68(3) |
| Br(4) | -644(1) | 8698(1) | 4081(1) | 45(1) | C(34) | -2691(5) | 7925(6) | 1047(4) | 74(3) |
| S(5) | 1337(1) | 9634(1) | 5457(1) | 42(1) | C(35) | -2072(5) | 7947(6) | 1269(5) | 86(4) |
| Br(5) | 1337(1) | 9634(1) | 5457(1) | 42(1) | C(36) | -1779(4) | 7360(5) | 1673(4) | 63(3) |
| S(6) | -547(1) | 9938(1) | 5909(1) | 44(1) | C(41) | -1248(3) | 4929(4) | 850(3) | 39(2) |
| Br(6) | -547(1) | 9938(1) | 5909(1) | 44(1) | C(42) | -1380(4) | 5760(5) | 822(3) | 48(2) |
| S(7) | 194(1) | 8339(1) | 5518(1) | 45(1) | C(43) | -1914(4) | 6066(5) | 455(4) | 57(2) |
| Br(7) | 194(1) | 8339(1) | 5518(1) | 45(1) | C(44) | -2330(4) | 5543(6) | 109(4) | 60(2) |
| P(1) | -1699(1) | 6063(1) | 2374(1) | 32(1) | C(45) | -2226(4) | 4708(7) | 125(4) | 65(3) |
| P(2) | -528(1) | 4576(1) | 1331(1) | 36(1) | C(46) | -1677(4) | 4408(6) | 501(4) | 58(2) |
| O(1) | -1034(2) | 6055(3) | 2450(2) | 40(1) | C(51) | -34(4) | 4349(4) | 931(3) | 40(2) |
| O(2) | -249(2) | 5211(3) | 1763(2) | 47(1) | C(52) | -232(4) | 4000(6) | 402(3) | 57(2) |
| O(3) | 104(3) | 7199(4) | 3142(3) | 60(2) | C(53) | 190(5) | 3857(6) | 126(4) | 65(3) |
| N(1) | -708(8) | 8501(10) | 2684(7) | 194(6) | C(54) | 784(4) | 4048(6) | 350(4) | 65(3) |
| C(2) | -867(11) | 8986(18) | 2395(13) | 336(19) | C(55) | 986(4) | 4408(7) | 865(4) | 83(3) |
| C(3) | -1266(11) | 9641(12) | 1984(9) | 250(12) | C(56) | 580(4) | 4552(6) | 1156(4) | 64(3) |
| C(11) | -1834(3) | 6329(4) | 3017(3) | 34(2) | C(61) | -668(3) | 3630(5) | 1640(3) | 42(2) |
| C(12) | -1348(4) | 6574(4) | 3477(3) | 45(2) | C(62) | -834(4) | 3684(6) | 2121(4) | 60(2) |
| C(13) | -1457(5) | 6769(5) | 3972(3) | 56(2) | C(63) | -919(5) | 2989(7) | 2384(5) | 82(3) |
| C(14) | -2030(5) | 6718(5) | 4012(4) | 64(3) | C(64) | -854(5) | 2241(7) | 2172(4) | 77(3) |
| C(15) | -2508(5) | 6494(6) | 3561(4) | 64(3) | C(65) | -689(6) | 2176(6) | 1711(5) | 94(4) |
| C(16) | -2413(4) | 6304(6) | 3059(4) | 60(2) | C(66) | -588(5) | 2874(5) | 1436(4) | 64(3) |
| C(21) | -2077(3) | 5094(4) | 2181(3) | 34(2) | | | | | |

Каждый кластер связан с двумя катионами, в то время как каждый катион связан с двумя кластерными анионами посредством слабой O-H...Br водородной связи (3,557(2) Å), образуя псевдополимерную зигзагообразную цепочечную структуру (рис. 4). При этом каждая цепочка связана с двумя соседними посредством π-π-стекинг-взаимодействия

между фенильными кольцами OPPh₃ (расстояние плоскость-плоскость ~ 3,7 Å), образуя слой, параллельные кристаллографической плоскости bc, которые укладываются в последовательности типа AA'.

Полученные данные хорошо согласуются со свойствами исходных веществ. Широко известно сродство кальция к кислороду. Так,

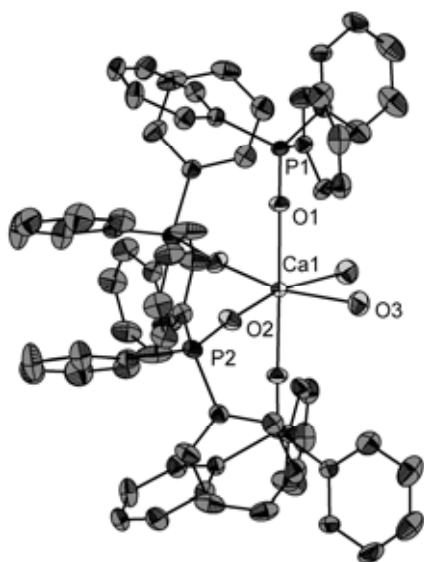


Рис. 2. Структура катионного комплекса $[cis-Ca(OPPh_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$. Атомы водорода опущены для ясности (тепловые эллипсоиды даны с 30 %-й вероятностью)

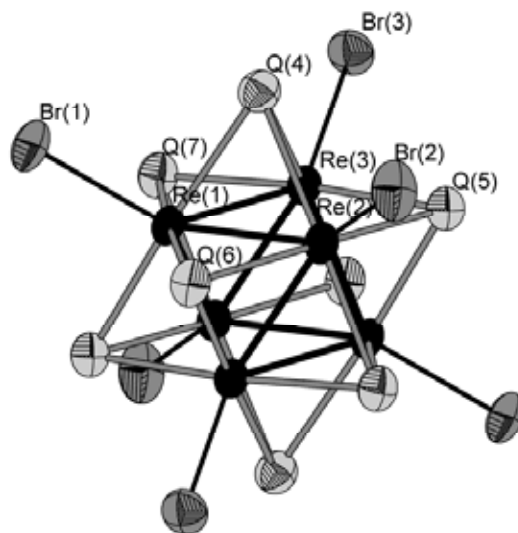


Рис. 3. Структура кластерного аниона ядра $[Re_6(\mu_3-S)_6(\mu_3-Br)_2]Br_6]^{4-}$ (тепловые эллипсоиды даны с 50 %-й вероятностью)

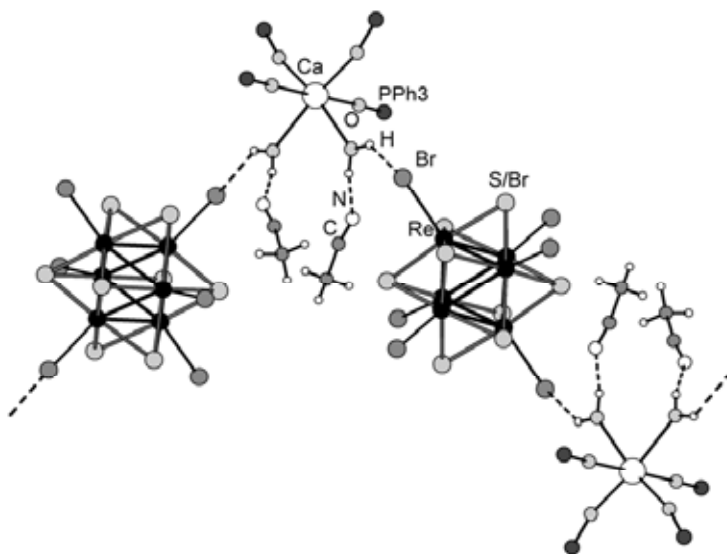


Рис. 4. Структура зигзагообразной цепочки $[cis-Ca(OPPh_3)_4(H_2O)_2][Re_6(\mu_3-S)_6(\mu_3-Br)_2]Br_6] \cdot 2CH_3CN_\infty$ (фенильные группы опущены для ясности)

в кристаллической структуре $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ атом металла окружен шестью молекулами воды, образуя бесконечную линейную цепочку $[Ca(H_2O)_3(H_2O)_{6/3}]^{2+\infty}$ [14]. В соединении $[Ca(H_2O)_3]_2[Re_6(\mu_3-S)_8](OH)_6]_\infty$, содержащем кластерный анион $[Re_6(\mu_3-S)_8](OH)_6]^{4-}$, атом

Ca связан с тремя атомами кислорода молекул воды и тремя атомами кислорода ОН-лигандов трех кластерных анионов [15]. В литературе есть примеры координационных соединений кальция с $OPPh_3$ и его аналогами, такими как $Ph_2P(O)CH_2P(O)Ph_2$, $o-C_6H_4(P(O)$

Таблица 3. Длины связей в комплексе [cis-Ca(OPPh₃)₄(H₂O)₂][{Re₆S₆Br₂}Br₆] 2CH₃CN **

| Связь | d, Å | Связь | d, Å | Связь | d, Å |
|------------------------|-----------|-----------------------|------------|-----------------------|------------|
| Re1-Re2 | 2,5890(4) | Re1-Q4* | 2,5873(11) | Re3-Q5 ^{#1*} | 2,4471(16) |
| Re1-Re2 ^{#1} | 2,6113(4) | Re1-Q5* | 2,4143(18) | Re3-Q6* | 2,4072(18) |
| Re1-Re3 | 2,6125(4) | Re1-Q6 ^{#1*} | 2,4208(17) | Re3-Q7* | 2,4489(17) |
| Re1-Re3 ^{#1} | 2,5946(4) | Re1-Q7* | 2,4434(16) | Ca1-O1 | 2,344(4) |
| Re2-Re3 | 2,5858(4) | Re2-Q4 ^{#1*} | 2,5770(10) | Ca1-O2 | 2,254(5) |
| Re2 ^{#1} -Re3 | 2,6190(4) | Re2-Q5* | 2,4372(16) | Ca1-O3 | 2,428(6) |
| Re1-Br1 | 2,5456(7) | Re2-Q6* | 2,4294(17) | P1-O1 | 1,480(5) |
| Re2-Br2 | 2,5260(9) | Re2-Q7* | 2,4214(17) | P2-O2 | 1,496(5) |
| Re3-Br3 | 2,5347(8) | Re3-Q4* | 2,5906(9) | | |

Используемые элементы симметрии: ^{#1} -x, -y + 2, -z + 1. * Q = S/Br в соотношении для Q4 = 30/70; Q5 = 90/10; Q6 = 92/08; Q7 = 88/12.

Ph₂)₂ и OP(NMe₂)₃: [Ca(OPPh₃)₄]X₂, [Ca{Ph₂P(O)CH₂P(O)Ph₂}]X₂, [Ca{σ-C₆H₄(P(O)Ph₂)₂}]X₂ (X = SbCl₆ и NO₃) [16, 17], [Ca(OPPh₃)₃(Cp*)] I [18], *транс*-[Ca(OPPh₃)₄Mo₆Cl₁₄]_∞ [19], Ca(C₁₃H₈O)₂(OP(NMe₂)₃)₂(ТГФ)₂, Ca(C₁₃H₈O)₂(OP(NMe₂)₃)₃(ТГФ) и Ca(C₁₃H₈O)₂(OP(NMe₂)₃)₃(ТГФ – тетрагидрофуран) [20]. При этом расстоя-

ния Ca–O (для OPPh₃ и OP(NMe₂)₃) лежат в интервале от 2,252 до 2,315 Å, а расстояния Ca–O (для бидентатных лигандов, таких как Ph₂P(O)CH₂P(O)Ph₂) – в интервале от 2,283 до 2,580 Å. Для полученного нами соединения расстояния Ca–O (для OPPh₃) равны 2,254(5) и 2,344(4) Å, что хорошо согласуется с литературными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 08-03-90413), гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ (НШ-636.2008.3) и контракта PECO-NEI RFR 2006-2009 (Франция).

Список литературы

1. Gabriel J.-C.P., Boubekeur K., Uriel S., Batail P. Chemistry of Hexanuclear Rhenium Chalcogenide Clusters. *Chem. Rev.* 2001. V. 101. № 7. P. 2037-2066.
2. Федоров В.Е., Миронов Ю.В., Наумов Н.Г., Соколов М.Н., Федин В.П. Халькогенидные кластеры металлов 5-7 групп // *Успехи химии*. 2007. Т. 76. № 6. 571-595.
3. Яровой С.С., Солодовников С.Ф., Ткачев С.В., Миронов Ю.В., Федоров В.Е. Синтез, структура и ⁷⁷Se ЯМР-исследование (PPh₄)₂[Re₆Se₆Br₈] // *Изв. Акад. наук, сер. хим.* 2003. Т. 25. № 1. С. 1227-1234.
4. Shestopalov M.A., Mironov Y.V., Brylev K.A., Kozlova S.G., Fedorov V.E., Spies H., Pietzsch H.-J., Stephan H., Geipel G., Bernhard G. Cluster Core Controlled Reactions of Substitution of Terminal Bromide Ligands by Triphenylphosphine in Octahedral Rhenium Chalcobromide Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 3714-3721.
5. Slougui A., Ferron S., Perrin A., Sergent M. Anionic Charge Effects on The Crystal Structures of Re₆ Octahedral Cluster Compounds: The Structure of The Cubic Bromide K₂Re₆S₆Br₈. *J. Clust. Sci.* 1997. V.8. № 3. P. 349-359.

6. Uriel S., Boubekeur K., Gabriel J.-C.P., Orduna J. A Concave, Cubic Diamond Coordination Polymer in The Versatile Chemister of The Aqua-Alkaline-Earh Complex Salts of Molecular Hexanuclear Chalcohalide Rhenium Cluster, $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n]\text{Re}_6\text{Q}_6\text{Cl}_8\text{mH}_2\text{O}$ and $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Re}_6\text{Q}_6\text{Cl}_8\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Q = S, Se). *Bull. Soc. Chim. Franc.* 1996. V. 133. № 7-8. P. 783-794.
7. Pilet G., Cordier S., Perrin C., Perrin A. Rhenium Octahedral Cluster Segregation in Selected Counteraction Matrices: Synthesis and Structure of $\text{M}_y[\{(\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_2^i)\text{Br}^a\}\text{Br}_6^a]$ (M = (n-Bu₄N)⁺, y=2; M = $[\text{Ca}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ or $[\text{Cs}_2(18\text{-crown-6})_3]^{2+}$, y=1) *Inorg. Chim. Acta.* 2003. V. 350. P. 537-546.
8. Pilet G., Kirakci K., de Montigny F., Cordier S., Lapinte C., Perrin C., Perrin A. Assisted Crystallization of Organometallic Cations by Interplay with Inorganic Anionic Clusters Units: Synthesis and Characterizations of the $[\text{Cp}^*(\text{dppf})\text{Fe-NCMe}]_2\cdot\text{M}_6\text{L}_{14}$ Series (M₆L₁₄ = Cluster Unit: $[\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_8]^{2-}$, $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ and $[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]^{2-}$). *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005. № 5. P. 919-928.
9. Kozhomuratova Z.S., Mironov Y.V., Shestopalov M.A., Drebuschak I.V., Moroz N.K., Naumov D.Y., Smolentsev A.I., Uskov E.M., Fedorov V.E. Synthesis, Structures and Properties of Cluster Complexes $[\text{H}_3\text{O}(\text{Ph}_3\text{PO})_3]_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ and $[\text{H}(\text{Ph}_3\text{PO})_2]_2[\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_8]$. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007. № 14. P. 2055-2060.
10. Pilet G., Cordier S., Perrin C., Perrin A. Single-Crystal Structure of The $\text{Cs}_2\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_8$ Rhenium Thio-Bromide with Acentric Re₆ Octahedral Cluster Units. *Журн. структ. химии.* 2007. Т. 48. № 4. С. 731-739.
11. SADABS. *Version 2.11; Bruker Advanced X-ray Solutions, Bruker AXS Inc.: Madison, WI, 2004.*
12. Sheldrick G.M. *SHELXTL DOS/Windows/NT, Version 5.10; Bruker Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madson (WI, USA), 1997.*
13. SHELXTL. *Version 6.12; Bruker Advanced X-ray Solutions, Bruker AXS Inc.: Madison, WI, 2004.*
14. Leclaire A., Borel M.M. Le Dichlorure et Le Dibromure de Calcium Hexahydratés. *Acta Crystallogr.* 1977. V. 33B. № 9. P. 2938-2940.
15. Mironov Y.V., Fedorov V.E., Bang H., Kim S.-J. The First Coordination Polymers Based on Octahedral Hexahydroxo Rhenium Cluster Complexes $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ (Q = S, Se) and Alkaline Earth Metal Cations *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006. P. 553-557.
16. Hursthouse M.B., Levason W., Ratnani R., Reid G., Stainer H., Webster M. Synthesis, Spectroscopic and Structural Properties of An Unusual Series of Homoleptic Phosphine Oxide Complexes of The Alkaline Earth Dications *Polyhedron.* 2005. V. 24. P. 121-128.
17. Davis M.F., Levason W., Ratnani R., Reid G., Webster M. Synthesis, Spectroscopic Studies and Structural Systematics of Phosphine Oxide Complexes with Group II Metal (Beryllium-Barium) Nitrates *New J. Chem.* 2006. V. 30. P. 782-790.
18. Jayaratne K.C., Fitts L.S., Hanusa T.P., Young V.G. Formation and Crystal Structure of A Cationic Mono(cyclopentadienyl) Complex of Calcium, $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ca}(\text{OPPh}_3)_3]^+\text{I}^-$ *Organometallics.* 2001. V. 20. P. 3638-3640.
19. Кожомуратова Ж.С., Миронов Ю.В., Шестопалов М.А., Гайфулин Я.М., Куратьева Н.В., Усков Е.М., Федоров В.Е. Кластерные соединения $[\text{Ca}(\text{ДМФА})_6][\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ и $[\{\text{Ca}(\text{OPPh}_3)_4\}[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]]_\infty$: синтез, кристаллическая структура и свойства // *Коорд. химия.* 2007. Т. 33. № 1. С. 3-8.

20. Hou Z., Jia X., Fujita A., Tezuka H., Yamazaki H., Wakatsuki Y. Alkali and Alkaline-Earth Metal Ketyl Complexes: Isolation, Structural Diversity, and Hydrogenation/Protonation Reactions *Chem. Eur. J.* 2000. V. 6. № 16. P. 2994-3005.

Structure of the New Octahedral Rhenium Cluster Complexes – [*cis*-Ca(OPPh₃)₄(H₂O)₂][{Re₆(μ₃-S)₆(μ₃-Br)₂}Br₆]₂·2CH₃CN

Michael A. Shestopalov^a, Zhyldyz S. Kozhomuratova^a,
Anton I. Smolentsev^a, Yuri V. Mironov^a, André Perrin^b,
Christiane Perrin^b and Vladimir E. Fedorov^{a*}

^a*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS,
3 Acad. Lavrentiev, Novosibirsk, 630090 Russia*

^b*Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS - Université de Rennes 1,
Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes Cedex, France*

New cluster complex [*cis*-Ca(OPPh₃)₄(H₂O)₂][{Re₆(μ₃-S)₆(μ₃-Br)₂}Br₆]₂·2CH₃CN was synthesized and structurally characterized. The compound crystallizes in monoclinic C2/c space group with cell parameters: *a* = 23,0374(6), *b* = 16,3791(4), *c* = 25,3383(7) Å, β = 108,924(1)°, *V* = 9044,2(4) Å³, *Z* = 4, ρ_{calc} = 2,365 g/cm³. The compound has ionic structure in which [*cis*-Ca(OPPh₃)₄(H₂O)₂]²⁺ cations and [{Re₆(μ₃-S)₆(μ₃-Br)₂}Br₆]²⁻ cluster anions interact through hydrogen bonds O-H...Br. In the crystal structure of the compound there are hydrogen bonds O-H...N and π-π stacking interactions between phenyl rings of triphenylphosphine oxide (OPPh₃).

Keywords: rhenium, octahedral cluster, triphenylphosphine oxide, synthesis, crystal structure.
