

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

На правах рукописи

ЕРМОЛАЕВ Андрей Васильевич

**ХИМИЯ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ
КЛАСТЕРНЫХ ЦИАНОГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Миронов Юрий Владимирович

Новосибирск – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений, принятых в рукописи.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	14
1.1. Структура октаэдрических халькоцианидных кластерных комплексов рения.....	14
1.2. Методы синтеза и структура октаэдрических халькоцианидных кластерных комплексов рения.....	18
1.2.1. Синтез и структура октаэдрических халькоцианидных кластерных комплексов рения с катионами переходных d-металлов.....	22
1.2.1.1. Синтез и структура кластерных комплексов с аквакомплексами переходных металлов $[M(H_2O)_m]^{n+}$	22
1.2.1.2. Синтез и структура кластерных комплексов с аквакомплексами переходных металлов $[M(H_2O)_m]^{n+}$ в присутствии катионов R_4N^+ ($R = Me, Et, Pr, Bu$).....	27
1.2.1.3. Синтез и структура кластерных комплексов с аквакомплексами переходных металлов $[M(H_2O)_m]^{n+}$ в присутствии DMF.....	30
1.2.1.4. Синтез и структура кластерных комплексов с амминными комплексами переходных металлов $[M(NH_3)_m]^{n+}$	32
1.2.1.5. Синтез и структура кластерных комплексов, включающих комплексы переходных металлов с полидентатными N-донорными лигандами.....	33
1.2.1.5.1. Комплексы с этилендиамином (en).....	34
1.2.1.5.2. Комплексы с диэтилентриамином (dien).....	41
1.2.1.5.3. Комплексы с триэтилтетраамином (trien).....	43
1.2.1.5.4. Комплексы с тетрааминобутаном (<i>threo-tab</i>).....	44
1.2.1.5.5. Комплексы со сложными полидентатными лигандами.....	46

1.2.2. Синтез и строение октаэдрических халькоцианидных кластерных комплексов рения с катионами лантанидов.....	50
1.2.2.1. Синтез и строение кластерных комплексов с аква-комплексами лантанидов $[M(H_2O)_m]^{n+}$	50
1.2.2.2. Синтез и строение кластерных с комплексов аква-комплексами лантанидов $[M(H_2O)_m]^{n+}$ в присутствии полиспиртов.....	55
1.2.2.3. Синтез и строение кластерных комплексов с аква-комплексами лантанидов $[M(H_2O)_m]^{n+}$ в присутствии 2,2'-бипиридила (bpy).....	58
1.2.3. Синтез и строение октаэдрических халькоцианидных кластерных комплексов рения с катионами $SnMe_3^+$	61
1.2.4. Синтез и строение октаэдрических халькоцианидных кластерных комплексов рения с органическими катионами.....	65
1.3. Методы синтеза октаэдрических халькогидроксидных кластерных комплексов рения.....	67
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	71
2.1. Исходные реагенты и материалы, оборудование и методы исследования.....	71
2.2. Список полученных соединений.....	74
2.3. Методики синтеза.....	77
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.....	89
3.1. Описание кристаллических структур соединений, полученных с комплексами меди (II) и никеля (II).....	94
3.2. Получение соединений с комплексами меди (II) и никеля (II).....	108
3.3. Термогравиметрический анализ соединений, полученных с комплексами меди (II) и никеля (II).....	113
3.4. Описание кристаллических структур соединений, полученных с комплексами меди (I) и серебра (I).....	116
3.5. Получение соединений с комплексами меди (I) и серебра (I).....	135

3.6. Термогравиметрический анализ соединений, полученных с комплексами меди (I) и серебра (I).....	139
3.7. Люминесцентные свойства.....	143
ВЫВОДЫ	149
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	153
ПРИЛОЖЕНИЯ	167

Список сокращений, принятых в рукописи

3,5-Me₂PzH – 3,5-диметилпиразол

bpy – 2,2'-бипиридил

4,4'-bpy – 4,4'-бипиридил

dpe – 1,2-(4-пиридил)этилен

DMF – N,N-диметилформаид

en – этилендиамин

dien – диэтилентриамин

trien – триэтилентетрамин

threo-tab – 1,2*S*,3*S*,4-тетрааминобутан

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь

СНН – элементный анализ на содержание легких элементов (С, Н, N, S)

EDS – полуколичественный элементный анализ на тяжелые элементы

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

ТГА – термогравиметрический анализ

ЭСР – электронные спектры поглощения

ЯМР – спектроскопия ядерного магнитного резонанса

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы возрастает интерес к созданию новых металл-органических координационных полимеров, получаемых из соответствующих предшественников – «строительных блоков», обладающих определенным набором характеристик, обеспечивающих успешное конструирование твердых тел с заданным строением, физико-химическими свойствами, а так же возможным применением в различных прикладных областях, таких, например, как катализ и сорбция газов. Важным классом таких «строительных блоков» являются кластерные комплексы различной нуклеарности. Термин «кластер» (от англ. cluster – скопление, гроздь, рой) был введен профессором Ф.А. Коттоном в 1964 году: "термин кластер представляется подходящим для конечной группы металлических атомов, которые удерживаются вместе в основном, или, по крайней мере, в значительной степени, связями непосредственно между металлическими атомами, хотя некоторые атомы неметаллов также могут быть тесно связанными с кластером" [1]. Количество атомов металла в ядре кластерного комплекса определяет нуклеарность. Для кластерных комплексов рения известны соединения с нуклеарностью 2, 3, 4, 5, 6, 9, 12 [2-7]. Для кластерных комплексов с нуклеарностью 6 характерно образование октаэдрических кластерных ядер.

Актуальность темы. Октаэдрические халькоцианидные кластерные комплексы рения $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (Q = S, Se, Te) являются объектами систематических исследований, начиная с 1995 года, когда были получены первые примеры таких соединений [8, 9]. Такие кластерные комплексы обладают уникальным набором структурных, электронных и фотофизических свойств: имеют сравнительно большие геометрические размеры (линейные $\sim 10 \text{ \AA}$); электронное строение позволяет претерпевать электрохимические и химические обратимые одноэлектронные окислительно-восстановительные превращения, при этом сохраняя линейные и объемные характеристики [10]; диамагнитные кластерные комплексы люминесцируют в области $\sim 550\div 1000 \text{ нм}$ с микросекундным временем жизни (фосфоресценция) в растворе и твердом состоянии и могут генерировать синглетный кислород [11, 12]. Рентгеноконтрастность и способность генерировать синглетный кислород могут быть использованы в медицине и биологии. К настоящему моменту экспериментально продемонстрирована рентгеноконтрастность

кластерных комплексов $K_4[Re_6S_8(CN)_6]$, $K_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ и $K_4[Re_6Te_8(CN)_6]$ в сравнении с коммерческим йодсодержащим препаратом (Omnipaque) при помощи рентгеновского компьютерного томографа [13]. Наблюдаемые низкие цитотоксические и острые токсические эффекты наряду с быстрой почечной экскрецией кластерных комплексов свидетельствуют о его перспективности в качестве рентгеноконтрастной среды для рентгенографии. Более того, следует отметить исследование биораспределения $K_4[Re_6S_8(CN)_6]$ в организме лабораторных крыс, позволившее установить, что кластерный комплекс накапливается преимущественно в печени, являющейся центральным органом метаболизма, и может выводиться почками. Накопление данного кластерного комплекса в селезенке делает перспективной разработку фармпрепаратов на его основе для диагностики и лечения лимфопролиферативных заболеваний [14]. Кроме этого, кластерные халькогенидные цианокомплексы рения являются удобными «строительными блоками» для конструирования новых координационных полимеров с заданной геометрией и свойствами, обусловленными особенностями кластерного ядра, чему посвящен ряд обзоров [6, 12, 15, 16].

В 2005 году были получены октаэдрические халькогенидные кластерные гидроксокомплексы рения $[Re_6Q_8(OH)_6]^{4-}$ ($Q = S, Se$) [17], для которых была изучена цитотоксичность [18]. Данные кластерные комплексы не проявляли острого цитотоксического эффекта, что открывает возможность их использования в биологии. Кроме этого, такие кластерные комплексы оказались удобными прекурсорами для проведения реакций лигандного обмена, поскольку OH^- -лиганды относительно легко замещаются на лиганды другого рода, например, на анионы карбоновых кислот или органические молекулы [19-25]. Было показано что кластерные комплексы $[Re_6Q_8(OH)_6]^{4-}$ координируются к катионам щелочноземельных и переходных металлов с образованием полимерных структур подобно цианокомплексам [26, 27].

Данная работа выполнена в области синтетической и структурной химии кластерных комплексов рения и направлена на изучение октаэдрических кластерных халькогенидных цианогидроксокомплексов рения. До начала наших исследований были получены первые примеры таких соединений [28, 29]. Отличительной особенностью этих соединений является наличие двух типов лигандов с различной функциональностью, что делает их интересными объектами для исследования. С одной стороны они могут оказаться удобными прекурсорами для проведения

реакций лигандного обмена благодаря наличию ОН⁻-лигандов, с другой стороны – новыми «строительными блоками» для дизайна полимерных координационных соединений с катионными комплексами переходных металлов. Поэтому систематическое исследование этих комплексов, изучение условий синтеза, анализ строения соединений на их основе, являются актуальной фундаментальной задачей. Решение этой задачи важно для получения новых фундаментальных данных, имеющих значение для координационной химии.

Степень разработанности темы. Химия октаэдрических халькоцианидных кластерных комплексов рения интенсивно развивается с середины 90-х годов прошлого столетия в ряде научных центрах мира (Россия, США, Франция, Южная Корея, Япония). На данный момент имеются сведения о синтезе, строении и свойствах большого числа соединений на основе таких кластерных комплексов рения и катионных комплексов переходных металлов (подробнее изложено в обзоре литературы). По данной теме опубликованы несколько обзоров, посвященных различным аспектам химии этих соединений. Октаэдрические халькогидроксидные кластерные комплексы рения были получены существенно позднее, а именно в 2005 году. Высокая лабильность ОН⁻-лигандов в этих соединениях открыла возможность для удобного проведения реакций лигандного обмена как на органические, так и на другие неорганические лиганды, что позволило существенно расширить возможности для синтеза широкого круга октаэдрических кластерных комплексов рения. Число публикаций, посвященных этой теме, на данный момент, намного меньше по сравнению с количеством работ, посвященных исследованию октаэдрических халькоцианидных кластерных комплексов рения. Недавно получены октаэдрические кластерные халькогенидные цианогидроксикомплексы рения, которые включают в состав одновременно два типа лигандов с различной функциональностью. В литературе имеются лишь несколько статей, посвященных изучению этих соединений.

Цель работы заключалась в разработке методик синтеза, получении новых октаэдрических кластерных халькогенидных цианогидроксикомплексов рения, а также соединений на их основе и исследовании их физико-химических свойств.

Для этого были поставлены **задачи**:

а) получение соединений, включающих в состав кластерные анионы $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ (Q = S, Se) для дальнейшего использования в качестве прекурсоров;

б) синтез новых координационных соединений на основе октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения и катионных комплексов меди (II) и никеля (II);

в) синтез новых координационных соединений на основе октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения и катионных комплексов меди (I) и серебра (I);

г) исследование строения, состава, свойств полученных координационных соединений различными методами, такими как рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, элементный анализ, ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ, люминесцентная спектроскопия.

Научная новизна. При отработке методик синтеза $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ (Q = S, Se) был получен новый октаэдрический халькогенидный кластерный циано-гидроксикомплекс рения $\text{Cs}_{2.67}\text{K}_{1.33}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, имеющий заданную геометрию (*транс*-изомерная форма). Методика синтеза данного кластерного комплекса заключалась в кипячении водного раствора октаэдрического халькогенидного кластерного гидроксикомплекса рения с 27-кратным избытком цианида калия. В полученном кластерном комплексном анионе CN^- -лиганды устойчивы к замещению, в то время как OH^- -лиганды могут замещаться на другие лиганды, что было показано на примере синтеза нового молекулярного кластерного комплекса *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_4(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Показано, что подобно другим цианометаллатам, возможно формирование координационных полимеров через устойчивые к замещению CN^- -лиганды. В рамках проведенных исследований разработаны методики синтеза 12 новых соединений с участием комплексных катионов меди (II) и никеля (II), заключающиеся в простом смешении растворов или диффузии растворов в тонкой пробирке.

Впервые для октаэдрических кластерных комплексов рения синтезированы и охарактеризованы 19 новых соединений с участием комплексных катионов меди (I) и серебра (I). В частности, получен молекулярный кластерный комплекс

$[\{\text{Cu}(\text{bpy})_2(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{bpy})\}_2\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot \text{bpy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, включающий смешанновалентный катионный фрагмент $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\mu\text{-CN})\text{Cu}^{\text{I}}(\text{bpy})\}^{2+}$. В соединениях $[\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Ag}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-CN})\}\{\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6\}]$, $[\{\text{Ag}(\mu\text{-dpe})\}_4\{\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6\}] \cdot \text{dpe} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) обнаружены взаимодействия $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$, являющиеся структурообразующими в металл-органических координационных соединениях. Соединения, содержащие катионы Ag^+ , являются первыми примерами координационных полимеров на основе анионных октаэдрических кластерных халькоцианидных комплексов рения и катионов переходных металлов, которые проявляют фотолюминесценцию, присущую ионным и молекулярным соединениям с кластерными ядрами $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$. Кроме этого, соединения $[\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Ag}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-CN})\}\{\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6\}]$ характеризуются самыми долгими временами жизни эмиссии среди тех, которые сообщаются для порошковых образцов любых люминесцентных октаэдрических кластерных комплексов рения.

Методология работы. Данная работа относится к области синтетической, координационной и структурной химии октаэдрических кластерных комплексов рения. Основной частью работы является синтез новых координационных соединений, получение их монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа, подтверждение состава комплексом физико-химических методов. Для достоверной характеристики полученных соединений в работе использовались РСА, РФА, элементный анализ на содержание легких элементов (С, Н, N, S), полуколичественный элементный анализ на тяжелые элементы, ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия поглощения, ТГА, люминесцентная спектроскопия.

Теоретическая и практическая значимость. Разработка методик синтеза координационных соединений на основе октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения, полученная в ходе работы информация о кристаллическом строении синтезированных соединений, исследование их свойств является вкладом в фундаментальную координационную химию. Кристаллографические данные для впервые полученных в рамках настоящего исследования восемнадцати соединений депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC) и являются общедоступными.

На защиту выносятся:

- методика синтеза нового октаэдрического халькогенидного кластерного цианогидроксикомплекса рения $\text{Cs}_{2.67}\text{K}_{1.33}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;
- методики синтеза 12 новых соединений на основе октаэдрических кластерных халькогенидных цианогидроксикомплексов рения и комплексов меди (II) и никеля (II) (лиганды: NH_3 , этилендиамин (en), диэтилентриамин (dien), триэтилентетрамин (trien));
- методики синтеза 19 новых соединений, включающих в состав анионные октаэдрические халькогенидные кластерные цианокомплексы рения и катионные комплексы меди (I) и серебра (I) (лиганды: CN^- , NH_3 , en, 2,2'-бипиридил (bpy), 4,4'-бипиридил (4,4'-bpy), 1,2-(4-пиридил)этилен (dpe));
- результаты по исследованию состава и строения синтезированных соединений, полученные с помощью РСА, РФА, ИК-спектроскопии, CHN, EDS, ЭСП, ТГА, люминесцентной спектроскопии.

Личный вклад автора. Синтез всех соединений, указанных в экспериментальной части, получение монокристаллов, пригодных для характеристики методом РСА, запись электронных спектров поглощения, проведение РФА, интерпретация спектроскопических данных выполнены диссертантом. Дифракционные исследования монокристаллов, а также расшифровка полученных данных проводились при непосредственном участии диссертанта. Анализ литературных данных по теме диссертации выполнен автором. Обсуждение и интерпретация полученных результатов, написание научных статей проводились совместно с соавторами работ и научным руководителем.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных данных, полученных с помощью разных физико-химических методов, а также непротиворечивость исследованиям других авторов. О признании информативности и значимости основных результатов работы мировым научным сообществом свидетельствуют публикации в рецензируемых отечественных и международных журналах и высокая оценка на российских и международных конференциях.

Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Диссертационная работа соответствует п. 2. «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п. 3. «Химическая связь и строение неорганических соединений» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждались на конкурсе-конференции молодых ученых, посвященной 80-летию со дня рождения Бориса Ивановича Пещевицкого (Новосибирск 2009), школе-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы», посвященной памяти профессора Ю.А. Дядина (Новосибирск 2010), XLIII и XLIX Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск 2010 и 2011), V Всероссийской конференции студентов и аспирантов «Химия в современном мире» (Санкт-Петербург 2011), XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии и II Молодежной конференции-школе «Физико-химические методы в химии координационных соединений» (Суздаль 2011), 7th International symposium «Technetium and Rhenium – science and utilization» (Moscow 2011), VIII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе 2011), Научной инновационной школе-конференции «Неорганическая химия современных материалов, катализаторов и наносистем» (Новосибирск 2011), VII Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер 2012» (Новосибирск 2012), International conference «Organometallic and coordination chemistry: fundamental and applied aspects» (N. Novgorod 2013), International conference «Organometallic and coordination chemistry: Achievements and Challenges» (N. Novgorod 2015), VIII школе-семинаре молодых ученых России «Проблемы устойчивого развития региона», посвященная 25-летию БИП СО РАН (Улан-Удэ 2016), XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург 2016).

Публикации. Результаты работы изложены в 8 статьях, из которых 5 – опубликованы в российских рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, 3 – в зарубежных рецензируемых изданиях, все статьи входят в международную базу научного цитирования Web of Science и 15 тезисов докладов на международных и российских научных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 179 страницах, содержит 111 рисунков и 2 таблицы. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, описания полученных результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы (158 наименований) и 3 приложений (12 страниц), в которых приведены детали рентгеноструктурных экспериментов на монокристаллах, длины связей в октаэдрических кластерных комплексах рения по литературным данным, длины связей в полученных соединениях.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИНХ СО РАН в рамках направления «Химия неорганических соединений, в том числе координационных, кластерных и супрамолекулярных», в рамках проектов РФФИ (№ 11-03-00157-а; № 12-03-31670 мол_а; № 15-33-20083 мол_а_вед; № 16-33-00195 мол_а), интеграционного проекта №76 СО РАН, гос. контракта № 2.740.11.0628.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Бурное развитие химии кластерных соединений относится ко второй половине XX века. Термин «кластер» в координационную химию введен в 1964 г. Ф.А. Коттоном [1]. Типичным примером неорганических кластеров являются халькогенидные кластеры, которые наиболее характерны для $4d$ и $5d$ металлов 5-7 групп Периодической системы, в том числе и для рения. Следует отметить, что рений – один из наиболее редких элементов на земле, его концентрация в земной коре составляет всего 0.0004 м.д. Как правило, он встречается в природе в виде изоморфной примеси в минерале молибденит MoS_2 . Типичными представителями кластерных комплексов рения являются шестиядерные октаэдрические кластерные комплексы с общей формулой $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{L}_6]^n$. Настоящий обзор литературы посвящен кластерным комплексам рения, в которых в качестве L выступают такие лиганды, как CN^- и OH^- , методикам их синтеза, строению и свойствам.

1.1. Строение октаэдрических халькоцианидных кластерных комплексов рения

Октаэдрические халькоцианидные кластерные комплексы рения $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) представляют собой октаэдр из шести атомов рения, вписанный в куб из восьми атомов халькогена, таким образом, что каждый атом халькогена находится над треугольными гранями октаэдра Re_6 , образуя кластерное ядро $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{3+/2+}$. Каждый атом металла дополнительно координирован одним терминальным лигандом CN^- (рис. 1).

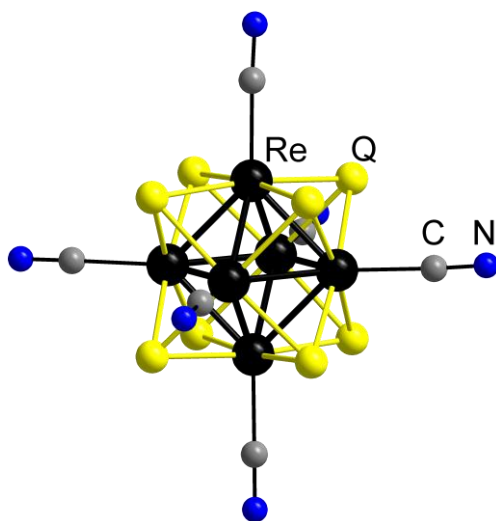


Рис. 1. Строение октаэдрических кластерных комплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{3-/4-}$

Такое строение характерно и для других октаэдрических кластерных комплексов переходных металлов с общей формулой $[M_6Q_8L_6]^n$. Подобные комплексы обладают сходством в линейных размерах и расположении терминальных лигандов. В рассматриваемом ряду кластерных комплексов $[Re_6Q_8(CN)_6]^{4-}$ при увеличении радиуса лиганда Q (от S к Se и Te) наблюдается увеличение расстояния Re–Re: 2.606(5) Å при Q = S [8]; 2.633(1) Å при Q = Se [30]; 2.681(3) Å при Q = Te [30]. Расстояния Re–Q также увеличиваются при переходе от кластерного тиокомплекса к теллуридному: 2.460(5) Å (S) [8]; (2.533(1) Å (Se) [30]; (2.694(2) Å (Te) [30]) (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Длины связей в октаэдрических халькоцианидных кластерных комплексах $[Re_6Q_8(CN)_6]^{3-/4-}$ (Q = S, Se, Te)

Кластерный комплекс	Re–Re, Å (среднее)	Re–Q, Å (среднее)	Re–C, Å (среднее)	Ссылка
$[Re_6S_8(CN)_6]^{4-}$	2.601(1)–2.611(1) (2.606(5))	2.402(4)–2.593(3) (2.460(5))	2.125(2)	[8]
$[Re_6S_8(CN)_6]^{3-}$	2.597–2.609 (2.601(4))	2.369–2.419 (2.395(2))	1.73–2.20 (2.00(2))	[10]
$[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$	2.622(2)–2.638(2) (2.633(1))	2.520(3)–2.550(3) (2.533(1))	2.06(2)–2.14(2) (2.09(1))	[30]
$[Re_6Se_8(CN)_6]^{3-}$	2.629–2.644 (2.636(5))	2.511–2.529 (2.522(6))	2.09–2.12 (2.10(2))	[10]
$[Re_6Te_8(CN)_6]^{4-}$	2.673(1)–2.690(1) (2.681(3))	2.683(9)–2.705(1) (2.694(2))	2.097(7)–2.109(8) (2.103(4))	[30]
$[Re_6Te_8(CN)_6]^{3-}$	2.675–2.698 (2.680(8))	2.682–2.708 (2.691(8))	2.09–2.10 (2.09(1))	[10]

Кроме того, такие кластерные комплексы рения способны к обратимому одноэлектронному окислению: $[Re_6Q_8(CN)_6]^{4-} - [e] \leftrightarrow [Re_6Q_8(CN)_6]^{3-}$. Значения окислительно-восстановительных потенциалов сильно зависят от природы халькогена в кластерном ядре (уменьшение в ряду S – Se – Te составляет 0.55 – 0.33 – 0.065 В [11]), что говорит о значительном вкладе атомных орбиталей атомов халькогена в ВЗМО кластерного комплекса. При этом среднее расстояние Re–Re и Re–Q в селенидном и теллуридном соединениях незначительно больше, чем в неокисленной форме кластерного комплекса (табл. 1) [10]. Для кластерного

тиокомплекса среднее расстояние Re–Re и Re–S меньше в случае окисленной формы. Из этого следует, что кластерное ядро нечувствительно к удалению одного из 24 кластерных валентных электронов (24-электронные кластерные комплексы рения являются диамагнитными, в то время как 23-электронные – парамагнитными), и скелет кластерного комплекса является очень жестким.

Электронное строение октаэдрических халькоцианидных кластерных комплексов рения было изучено в ряде работ [31-33]. Данным комплексам можно приписать O_h симметрию. Результаты расчетов электронного строения основных состояний комплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{3-}$ (полный спин $S = 1/2$) и $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ (полный спин $S = 0$) показали, что их ВЗМО-уровни характеризуются одинаковой e_g – симметрией, причем данный уровень частично заселен для парамагнитных (электронная конфигурация e_g^3 , терм 2E_g – дублет) и полностью заселен для диамагнитных (электронная конфигурация e_g^4 , терм $^1A_{1g}$ – синглет) комплексов. Для парамагнитного кластерного комплекса возможно изменение в электронной структуре в свете теории Яна-Теллера. По этой теории «поверхность терма E» может содержать три типа минимумов энергии: 1) три эквивалентных минимума для «растянутой» D_{4h}^{e1} – симметрии, три минимума для «сжатой» D_{4h}^{com} – симметрии, 3) шесть эквивалентных минимумов для D_{2h} – симметрии. Самым низким по энергии оказался минимум, соответствующий D_{4h}^{com} – конфигурации. В этом случае e_g – уровень расщепляется на b_{1g}^2 и a_{1g}^1 , расстояние между которыми для кластерного комплекса $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{3-}$ составляет около 0.3 эВ [32]. Противоречие между экспериментом и теорией можно объяснить, если предположить, что реакция одно-электронного окисления $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-} - [e] \leftrightarrow [\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{3-}$ протекает через некоторое промежуточное возбужденное состояние. Это возбужденное состояние может быть выведено из того факта, что оно является самым близким по энергии к состоянию квартета, где два электрона занимают e_g уровень (e_g^2) и один электрон с ВЗМО орбитали переходит на НСМО – уровень, давая t_{1g}^1 конфигурацию, в терминах O_h симметрии (рис. 2). Физическая природа появления этого состояния может быть связана с переходом «запрета Лапорта», если в процессе окисления термин t_{1g}^1 становится занят, обратный переход к основному состоянию e_g запрещен.

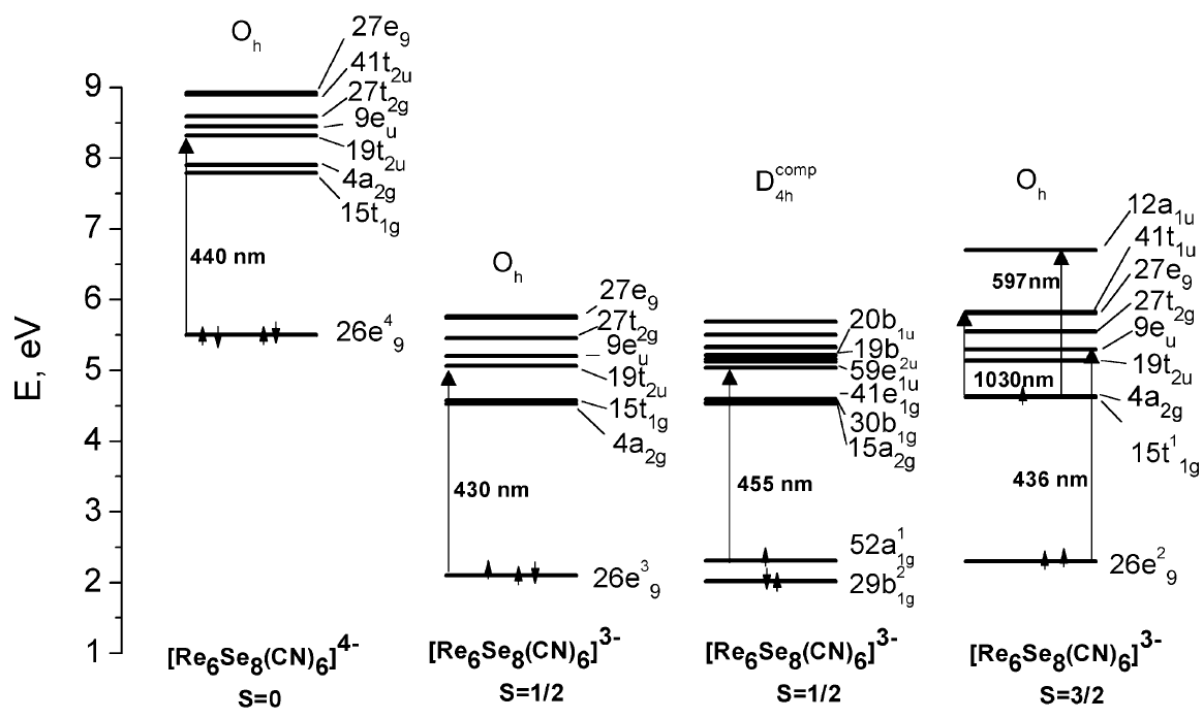
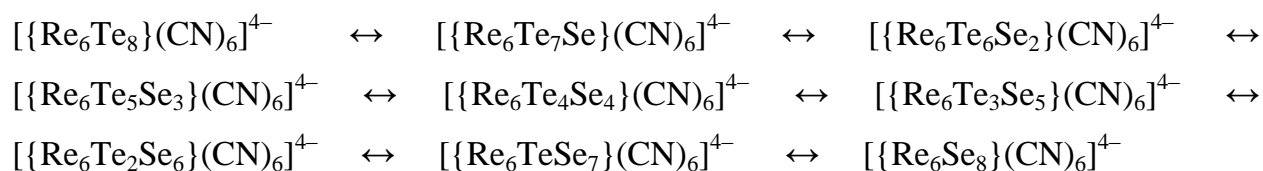


Рис. 2. Схема электронных уровней для комплексов $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{3-/4-}$

Однако магнитные измерения показали, что состояние с максимальным спином $S = 3/2$ не реализуется, что может быть объяснено эффектом Яна–Теллера, при котором уровень e_g расщепляется на уровни a_{1g} и b_{1g} . Электронное строение для других кластерных комплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($Q = \text{S}, \text{Te}$) является аналогичным рассмотренному выше примеру $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{3-/4-}$.

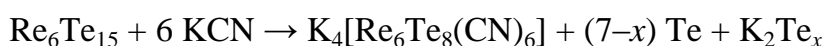
1.2. Методы синтеза октаэдрических халькоцианидных кластерных комплексов рения

Основные методы синтеза халькоцианидных октаэдрических кластерных комплексов рения $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ ($\text{Q}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) основаны на взаимодействии соединений, уже содержащих в своем составе металлокластер Re_6 . Первые октаэдрические халькоцианидные кластерные комплексы рения $\text{Cs}_3\text{K}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$ [8] и $\text{Cs}_3\text{K}[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Te}_{0.66}\text{S}_{0.34})_2(\text{CN})_6]$ [9] были получены в 1995 году. В этих работах авторы использовали реакцию полимерного теллурида рения $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ ($\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}\text{Te}_7$) [34] с роданидом калия при температуре 500°C . При этом роданид калия является одновременно источником цианидных лигандов и донором атомов серы. Такой метод синтеза приводит к получению соединений, содержащих кластерные анионы $[\text{Re}_6(\text{Te},\text{S})_8(\text{CN})_6]^{4-}$ с переменным содержанием серы и теллура. Реакция теллурида рения $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ с цианидом натрия и селеном приводит к образованию смешаннолигандных анионов $[\text{Re}_6\text{Te}_{8-x}\text{Se}_x(\text{CN})_6]^{4-}$ в зависимости от стехиометрии реагентов вплоть до образования аниона $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ [30]. В других работах исследовались водные растворы анионных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Te}_{8-x}\text{S}_x(\text{CN})_6\}]^{4-}$ и $[\text{Re}_6\text{Te}_{8-x}\text{Se}_x(\text{CN})_6]^{4-}$, полученных по реакции взаимодействия полимеров $\text{Re}_6\text{Te}_{15-x}\text{Q}_x$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, x = 0-8$) с цианидом калия [35, 36]. Методом ЯМР на ядрах ^{77}Se и ^{127}Te было показано, что такие реакции приводят к образованию сложных смесей, содержащих большое число анионов $[\text{Re}_6\text{Te}_{8-x}\text{Q}_x(\text{CN})_6]^{4-}$ разного состава и их геометрических изомеров. Важно отметить факт существования равновесия между химическими формами различного состава, которое устанавливается при повышенных температурах, подобно хорошо известным равновесиям реакций ступенчатого замещения лигандов в моноядерных комплексах:



Дальнейшие исследования показали, что для синтеза октаэдрических халькоцианидных кластерных комплексов рения удобно использовать реакции цианида калия и полимерных соединений рения, уже содержащих в своем составе кластерное ядро $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$, с требуемым халькогеном. Так, для синтеза анионов

$[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ в качестве прекурсоров использовали соответствующие полимерные тиобромид и селенобромид рения $\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_2$ и $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$ [37, 38]. В ходе этих реакций кластерное ядро $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}$ «вырезается» из полимерной структуры и переходит в молекулярную форму без изменения состава и архитектуры кластерного ядра. Для получения аниона $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ использовали реакцию полимерного кластерного теллурида рения $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ с цианидом калия при температуре 600–650°C [39]. Реакции можно описать следующими уравнениями:



В работе [40] соли $\text{NaCs}_3[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]$, содержащие анионы $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ получали взаимодействием $\text{Cs}_5[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_7]$ и $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{I}_6]$ с цианидом натрия при нагревании реакционной смеси до 635°C. Таким образом, можно сделать вывод, что халькоцианидные комплексы образуются при взаимодействии как полимерных, так и ионных халькогалогенов рения с цианидами калия или натрия. При этом, казалось бы, достаточно очевидная реакция обмена лигандов Br^- и I^- на CN^- протекает только при температурах выше 600°C и не протекает в растворах даже при использовании хорошо растворимых солей кластерных халькогалогенидов рения. Отметим, что такие реакции обмена в водных растворах легко протекают, например, при синтезе тетраэдрических кластерных комплексов рения [41, 42].

Наряду с методами синтеза октаэдрических халькоцианидных кластерных комплексов рения, основанных на взаимодействии соединений, уже содержащих в своем составе металлокластер Re_6 имеется несколько примеров синтеза и из других типов кластеров. Прямое замещение атомов рения в металлокластере невозможно, поэтому для получения гетерометаллических кластерных цианокомплексов были предложены оригинальные методы синтеза. В работе [43] гетерометаллические кластерные соединения $\text{Cs}_5[\text{Re}_{4.21}\text{Mo}_{1.79}\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_5[\text{Re}_{4.36}\text{Mo}_{1.64}\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получали по высокотемпературной реакции $\text{Re}_3\text{MoS}_4\text{Te}_4$, содержащего четырехъядерный металлокластер, с расплавом цианида

калия при 850°C. В работе [44] соединение $[\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)_2]_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ было получено с выходом 50 % по реакции $\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8$, содержащего четырехъядерный металлокластер, с селеноцианидом калия в ацетонитриле при 200°C в автоклаве. Авторы отмечают, что перегруппировка Re_4 в Re_6 при относительно низкой температуре является неожиданной. Гетерометаллические октаэдрические халькоцианидные кластерные комплексы рения могут быть получены по реакции лигандного обмена. Так в работе [45] авторы получали соль цианидного кластерного аниона $[\text{Re}_5\text{OsSe}_8(\text{CN})_6]^{3-}$ из галогенидного по реакции $\text{Cs}_3[\text{Re}_5\text{OsSe}_8\text{Cl}_6]$ со смесью NaCN и NaNO_3 при температуре 320°C. Для получения соли кластерного аниона $[\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{2-}$ авторы проводили реакцию $\text{Cs}_2[\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\text{Cl}_6]$ со смесью NaCN и KCF_3SO_3 при 330°C.

В качестве другого примера можно рассмотреть взаимодействие дихалькогенидов рения, в которых атомы рения образуют четырехъядерные ромбические кластерные фрагменты, с KCN . В результате реакции ReSe_2 с расплавом KCN (1:2), которую проводили в вакуумированной кварцевой ампуле при 650°C в течение 2 суток, были получены кристаллы соединения $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_{10}(\text{CN})_4]$ полимерного строения [46]. Чтобы способствовать образованию и росту кристаллов ампулу медленно охлаждали со скоростью 10°C/ч. При проведении синтеза слоистого полимера $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_{10}(\text{CN})_2]$ кварцевую ампулу с реакционной смесью (ReS_2 и KCN (1:2)) нагревали до 800°C и выдерживали в течение 2 суток [46]. Следует отметить, что понижение температуры синтеза приводит к изменению состава конечного продукта. При понижении температуры синтеза образуются разные продукты. Так понижение температуры синтеза до 750°C приводит к образованию необычного двенадцатиядерного кластерного комплекса $\text{K}_8[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]$ [47]. Данное соединение содержит металлокластер $\{\text{Re}_{12}\}$ с включенным атомом углерода. Кластерный анион $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{8-}$ состоит из двух октаэдров $\{\text{Re}_6\}$, которые связаны общим $\mu_6\text{-C}$ атомом и тремя $\mu_2\text{-S}$ мостиками (рис. 3). Каждый фрагмент $\{\text{Re}_6\}$ координирован семью $\mu_3\text{-S}$ атомами и дополнительно центральным $\mu_6\text{-C}$. В центре аниона можно выделить $\mu_6\text{-C}$ центрированную призму $\{\text{Re}_6\text{C}\}$, в которой треугольные грани принадлежат двум смежным октаэдрам $\{\text{Re}_6\}$. Шесть наружных атомов рения (по три от каждого $\{\text{Re}_6\}$ фрагмента) координированы CN^- -лигандами.

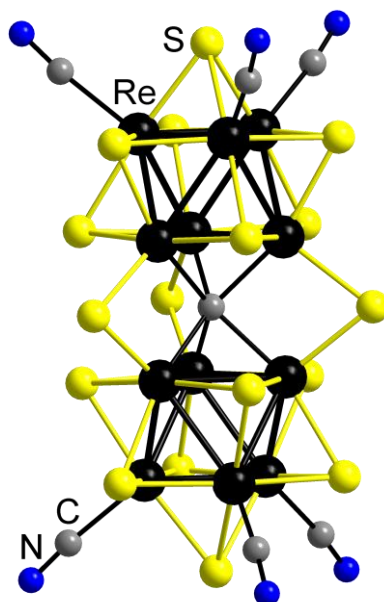


Рис. 3. Строение двенадцатиядерного кластерного комплекса $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{8-}$

Понижение температуры синтеза до 650°C приводит к образованию цепочечного полимера $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_9(\text{CN})_4]$ (необходимо присутствие CsCl) [48].

В заключение отметим, что образующиеся калиевые или натриевые соли с халькоцианидными кластерными анионами хорошо растворимы в воде, устойчивы на воздухе, в разбавленных растворах кислот и щелочей, а также в расплавах цианидов и галогенидов щелочных металлов до $400\text{--}450^\circ\text{C}$ и представляют собой удобные стартовые соединения для получения солей с другими катионами. Например, при добавлении к водному раствору $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ избытка хлорида цезия и последующем упаривании раствора с высоким выходом образуются хорошо ограненные кристаллы $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [39]. Аналогично, использование избытка хлорида бария позволяет выделить соль $\text{Ba}_2[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [39]. Добавление солей катионов большего размера (Et_4N^+ , Bu_4N^+ , Ph_4P^+ и др.) приводит к практически количественному осаждению соответствующей соли кластерного аниона [10, 49-51].

1.2.1. Синтез и строение октаэдрических халькоцианидных кластерных комплексов рения с катионами переходных d-металлов

В данном разделе рассмотрены примеры соединений, содержащих октаэдрические кластерные халькоцианидные комплексы рения и катионы или катионные комплексы переходных металлов.

1.2.1.1. Синтез и строение кластерных комплексов с аква-комплексами переходных металлов $[M(H_2O)_m]^{n+}$

Первые октаэдрические халькоцианидные кластерные комплексы рения с 3d-металлами были получены в 1998 году. Соединения получали в результате взаимодействия водных растворов соответствующих кластерных комплексов рения и солей 3d-металлов. Таким образом, используя халькоцианидные кластерные комплексы рения в конструировании полимерных структур синтезировали $Cs_2Mn_3[Re_6Se_8(CN)_6]_2 \cdot 15H_2O$, $(H_3O)_2Co_3[Re_6Se_8(CN)_6]_2 \cdot 14.5H_2O$ [52], $[Zn(H_2O)]_2[Re_6S_8(CN)_6] \cdot 7H_2O$, $Cs_2[trans-Fe(H_2O)_2][Re_6S_8(CN)_6]$, $Cs_2[trans-Fe(H_2O)_2]_3[Re_6Se_8(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$ [40]. В структуре соединения $Cs_2Mn_3[Re_6Se_8(CN)_6]_2 \cdot 15H_2O$ кластерные анионы и катионы марганца связаны посредством мостиковых CN^- . Координационное окружение марганца октаэдрическое, образованное четырьмя атомами азота CN^- и двумя атомами кислорода молекул H_2O , находящимися в *транс*-положении. Все шесть CN^- -лигандов кластерных анионов вовлечены в образование координационного каркаса (рис. 4).

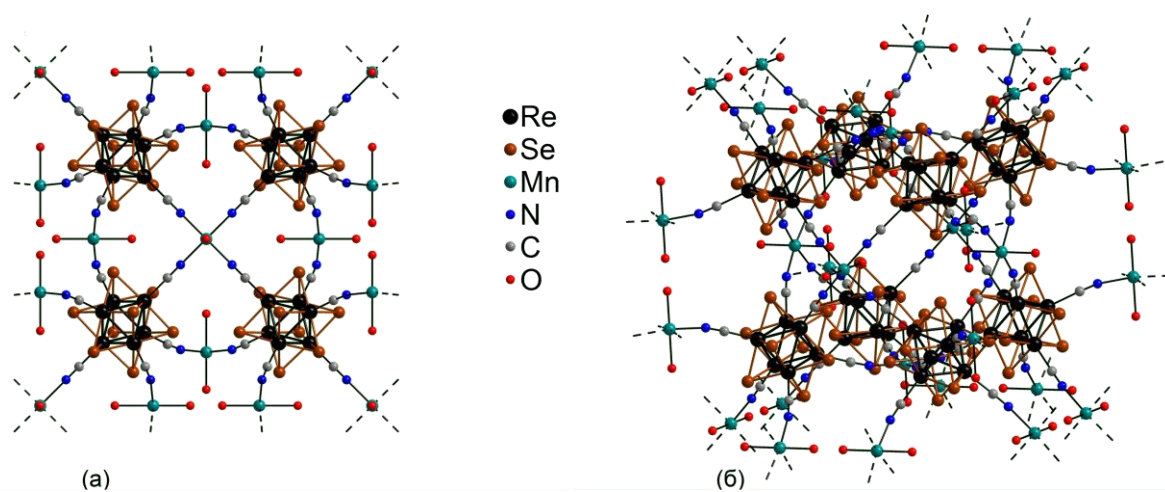


Рис. 4. Строение $Cs_2Mn_3[Re_6Se_8(CN)_6]_2 \cdot 15H_2O$. Вид вдоль оси а (а) и общий вид (б)

Строение других перечисленных полимеров аналогично строению $\text{Cs}_2\text{Mn}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Во всех этих каркасах присутствуют полости, заполненные значительным количеством молекул кристаллизационной воды.

Кристаллы $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_{1.5}\}_3\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_2] \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ получали с количественным выходом в результате упаривания раствора, полученного смешением подкисленного до pH 2-3 водного раствора $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ с водным раствором $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [53]. Строение соединения изотипно $\text{Cs}_2\text{Mn}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, описанному в [52]. Отличие заключается лишь в большем объеме полостей и, как следствие, большим количеством молекул кристаллизационной воды. Красно-оранжевые кубические кристаллы легко теряют часть молекул воды. Дегидратированное соединение изоструктурно $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Co}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 14.5\text{H}_2\text{O}$ [52].

Авторы работы [54] сообщают о синтезе и исследовании ряда соединений слоистого строения. Данные соединения получали в результате реакции водного раствора соответствующей соли ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdSO}_4 \cdot 2.67\text{H}_2\text{O}$) и горячего водного раствора $\text{Cs}_3\text{K}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. После охлаждения полученные соединения отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе. Таким образом, были получены изоструктурные соединения $\text{Cs}_2\text{M}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cd}$). В этих полимерах катионы металла в слое имеют октаэдрическое окружение: четыре атома азота CN^- и два атома кислорода молекул H_2O в *транс*-положении. Два CN^- кластерного аниона, находящиеся в *транс*-положении октаэдра Re_6 , являются терминальными, а четыре других координируются к катионам металла, образуя слои $[\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\}\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{2-}$. Катионы цезия, компенсирующие отрицательный заряд, располагаются внутри слоев. Необходимо отметить, что дестабилизация двухмерной структуры и образование трехмерной происходит когда катионы цезия замещаются большим катионом Me_4N^+ . Изоструктурность соединений $(\text{Me}_4\text{N})_3\text{M}_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$) была подтверждена методом РФА. Топология данных соединений эквивалентна найденной в $\text{Cs}_2\text{Mn}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ [52]. В случае соединения с Co топология отличается, так как большие катионы Me_4N^+ не могут быть размещены в структуре $\text{Cs}_2\text{Co}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, и поэтому формируется рыхлая трехмерная структура.

При варьировании условий проведения реакции были получены соединения слоистого строения с участием катионов Mn^{2+} [55]. В водном растворе $K_4[Re_6Se_8(CN)_6] \cdot 3.5H_2O$ растворяли $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ при перемешивании и оставляли упариваться на воздухе. В результате через трое суток образовывались кристаллы $[\{ Mn(H_2O)_3 \}_2 \{ Re_6Se_8(CN)_6 \}] \cdot 3.3H_2O$ в форме гексагональных пластинок. Структура данного соединения включает координационные слои, состоящие из кластерных анионов, связанных катионами марганца. Координационное окружение марганца – октаэдрическое, состоящее из трех атомов азота CN^- и трех атомов кислорода молекул H_2O , находящихся в *гран*-положении. В результате получается полимерный слой, по строению напоминающий пчелиные соты. В случае, когда смешивались предварительно приготовленные водные растворы $K_4[Re_6Se_8(CN)_6] \cdot 3.5H_2O$ и $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, образовывался красный кристаллический порошок $(H_3O)_2[\{ Mn(H_2O)_3 \}_2 \{ Re_6Se_8(CN)_6 \}_2] \cdot 8.5H_2O$.

Красные кристаллы $\{ [Mn(Pr^iOH)_2(H_2O)] [Re_6S_8(CN)_6] \} \cdot 2Pr^iOH$ [56] получали медленной диффузией паров изопропилового спирта в водный раствор $K_4[Re_6S_8(CN)_6]$ и $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ (1:2.5). Монокристаллы, пригодные для РСА, сохраняли внутри запаянного капилляра, заполненного насыщенным раствором. Кристаллический продукт такого состава также получали смешением насыщенного раствора $K_4[Re_6S_8(CN)_6]$ и $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ (1:3) в смеси вода-изопропанол. Результаты РФА для свежего продукта соответствуют расчетным данным РСА, но результаты элементного анализа не совпадают с расчетными потому, что соединение быстро теряет изопропиловый спирт, когда находится на воздухе. В данном соединении молекулы Pr^iOH выступают как лиганды, и это приводит к существенному изменению мотива упаковки по сравнению с соединениями, полученными из водного раствора. Координационное окружение атомов марганца представляет собой *гран*-изомер по атомам азота. Каждый кластерный анион координирован к атомам марганца шестью CN^- -лигандами.

В работе [57] сообщается о синтезе и строении $Fe_4[Re_6Te_8(CN)_6]_3 \cdot 27H_2O$. Данное соединение, получаемое медленным добавлением водного раствора соли железа к водному раствору $Na_4[Re_6Te_8(CN)_6]$, представляет собой трехмерный каркас. Авторы отмечают, что в случае, когда источником железа служил $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, выход продукта составлял 92 %, а когда $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ – 72 %.

Серия соединений, полученных варьированием рН растворов в ходе синтеза, описана в [50]. Так при нагревании смеси подкисленных растворов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ в зависимости от рН были получены $\text{Fe}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_3 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ (рН 3, выход 80 %) и $\text{H}[\text{cis-Fe}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рН 1.5, выход 75 %) [50]. После нагревания до 80°C зеленой суспензии, образовавшейся в результате смешения подогретых водных растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, выделили зеленый порошок $\text{Co}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (выход 69 %) [50]. В аналогичном синтезе, но в случае, когда раствор $\text{Na}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ подкисляли до рН 1 добавлением нескольких капель концентрированной HCl , с выходом 89 % образовывался зеленый порошок $\text{H}[\text{cis-Co}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Соединение изоструктурно $\text{H}[\text{cis-Fe}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В тех же условиях получены два соединения с Ni: $\text{Ni}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ (соединение изоструктурно $\text{Co}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$) и $\text{H}[\text{cis-Ni}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (изоструктурно $\text{H}[\text{cis-Fe}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

В результате упаривания при 60°C раствора, приготовленного смешением водных растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$ (6.9:1), получены оранжевые кристаллы $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [58].

Методом встречной диффузии синтезировали $\text{Co}_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Для получения кристаллов в одно колено U-образной трубки на силикатный гель наносили водный раствор, содержащий $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$, в другое колено – водный раствор $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Через 4 недели в средней части трубки выросли хорошо ограниченные оранжевые призматические кристаллы [59]. В структуре данного соединения наблюдается образование centrosимметричных димеров из атомов кобальта, связанных с двумя мостиковыми молекулами H_2O . Расстояния от мостикового атома кислорода до атомов кобальта неэквивалентны, что приводит к искажению ромба Co_2O_2 до параллелограмма. Расстояние Co-Co равно 3.43 Å, что исключает наличие связи металл-металл. Кобальт находится в октаэдрическом окружении, образованном тремя атомами кислорода молекул воды (двумя мостиковыми и одним терминальным) и тремя атомами азота CN^- -лигандов, принадлежащих трем разным кластерным анионам, образуя граневой изомер. Все шесть CN^- кластерных анионов координируют шесть димерных фрагментов, образуя трехмерный координационный каркас.

В работе [58] сообщается о синтезе и структуре $\text{Cs}_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3]_4[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_3 \cdot 44\text{H}_2\text{O}$. Эти соединения получали смешением водных растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaCs}_3[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$. При соотношении реагентов 2.2:1 образуется слоистый полимер $\text{Cs}_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а при соотношении 4.7:1 полимер цепочечного строения $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3]_4[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_3 \cdot 44\text{H}_2\text{O}$.

В работе [60] обсуждаются различные варианты синтеза пористых координационных полимеров. Использовались растворы $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ и $\text{Na}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$. При соотношении реагентов 0.25:1 и использовании 3.5 М водных растворов NaClO_4 с выходом 63 % получен $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{MeOH}$. Монокристаллы $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ получали наслаиванием растворов реагентов в тонкой пробирке. При соотношении реагентов 7.3:1 в метаноле с выходом 68 % получен $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Zn}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeOH}$. Соединения обладают большим объемом пор, в которых может происходить обратимое замещение катионов. Оранжево-красные кристаллы слоистого полимера $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ образуются через 12 часов после смешения водных растворов реагентов, взятых в соотношении 7.4:1. Кристаллы отделяли центрифугированием, от небольшого количества примеси оранжевого порошка $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Zn}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ избавлялись путем обработки ультразвуком, затем кристаллы промывали водой и сушили на воздухе, получая $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Получение необычного высокопористого трехмерного каркаса $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Zn}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ описано в работе [61]. Каркас в этом кластерном соединении занимает только 41.9 % объема ячейки. Для синтеза данного цианокомплекса к водному раствору $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ по каплям добавляли уксусную кислоту до тех пор, пока значение pH раствора не достигло 3. К полученному раствору по каплям добавляли ZnCl_2 , что приводило к осаждению нерастворимого желто-оранжевого порошка. Порошок отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе. Через 4 недели диффузии исходных соединений в силикагеле при pH 3 были получены кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. В данном соединении атом цинка находится в тетраэдрическом окружении атомов азота CN^- -лигандов кластерных анионов, что приводит к образованию трехмерного кар-

каса. Полости каркаса, образованные восемью кластерными анионами, имеют большие размеры порядка $11 \times 11 \times 5 \text{ \AA}$ и заполнены разупорядоченными катионами H_3O^+ и молекулами H_2O . В структуре имеет место разветвленная система водородных связей как внутри полостей, так и между соседними полостями.

В результате взаимодействия водного раствора $\text{CdSO}_4 \cdot 2.67\text{H}_2\text{O}$ с горячим водным раствором $\text{Na}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$ (соотношение реагентов 1:1) с выходом 84 % образуется оранжевый осадок $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ [49]. Авторы отмечают, что изменение концентраций реагентов и pH реакционного раствора не оказывает влияния на получение продукта. Строение димера $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и упаковка в структуре в основном совпадает с найденными в соединении $\text{Co}_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [59]. Аналогичная реакция между Cd^{2+} и $\text{NaCs}_3[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$ приводит к образованию $\text{Cs}_2[\text{trans-Cd}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$ [49].

1.2.1.2. Синтез и строение кластерных комплексов с аква-комплексами переходных металлов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_m]^{n+}$ в присутствии катионов R_4N^+ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}$)

Взаимодействие кластерных комплексов с аква-комплексами переходных металлов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_m]^{n+}$ в присутствии алкиламмонийных катионов приводит к включению этих катионов в кристаллическую решетку получаемых соединений.

В 2004 году проф. Федоровым с соавторами сообщалось о получении серии изоструктурных трехмерных пористых координационных полимеров с общей формулой $(\text{Kat})_2[\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n\}_3\{\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6\}_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [53]. При перемешивании $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_{1.5}\}_3\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_2] \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ в горячем 0.1 М водном растворе Et_4NBr с количественным выходом образуется оранжевый порошок $(\text{Et}_4\text{N})_2[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2\}_3\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_2] \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$. После кипячения смеси горячих водных растворов соответствующей кластерной соли и $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с Me_4NBr или Et_4NBr с количественным выходом образовывались оранжевые кристаллические порошки $(\text{Me}_4\text{N})_2[\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{1.5}\}_3\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}_2] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Me}_4\text{N})_2[\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{1.5}\}_3\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Et}_4\text{N})_2[\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\}_3\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. В результате кипячения водного раствора $\text{KCs}_3[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$, Et_4NBr и $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ образуется оранжевый мелкодисперсный порошок $(\text{Et}_4\text{N})_2[\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\}_3\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}_2] \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$.

В полостях каркаса располагаются разупорядоченные сольватные молекулы H_2O и катионы Me_4N^+ или Et_4N^+ . Данные катионы играют важную структурообразующую роль. Так, например, в отличие от соединения $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_{1.5}\}_3\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}_2]\cdot 19\text{H}_2\text{O}$, легко теряющего воду при хранении на воздухе, описываемые соединения, содержащие катионы тетраметиламмония или тетраэтиламмония, стабильны даже при нагревании (потеря воды происходит при $100\text{--}150^\circ\text{C}$, но координационный каркас и симметрия кристаллической решетки не меняются до 300°C). Катион Et_4N^+ является самым большим, который способен разместиться в полостях данных каркасов. При дальнейшем увеличении размера катиона до Pr_4N^+ и Bu_4N^+ трехмерные каркасы не образуются, а синтезируемые соединения имеют цепочечное и молекулярное строение.

Желто-оранжевый порошок молекулярного соединения $(\text{Pr}_4\text{N})_2\text{Co}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 5) с количественным выходом образуется при перемешивании $\text{Cs}_2\text{Co}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе Pr_4NBr .

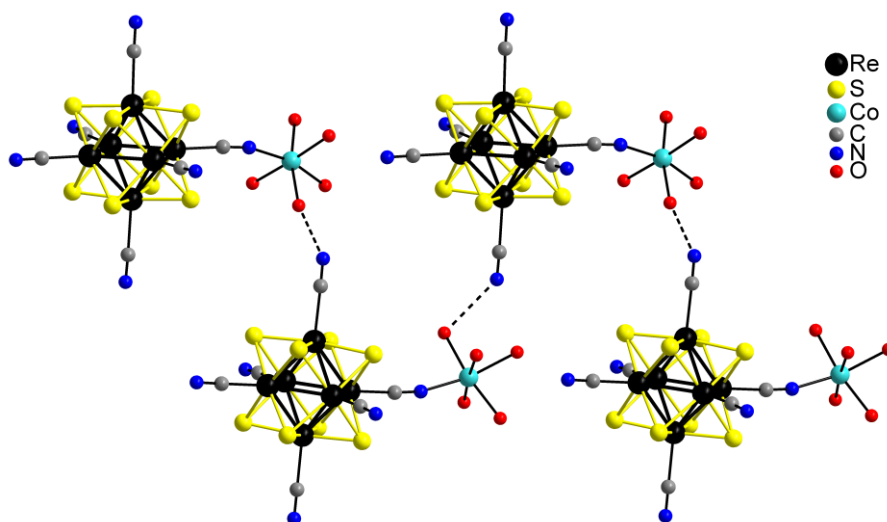


Рис. 5. Строение $(\text{Pr}_4\text{N})_2\text{Co}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, атомы водорода не показаны, водородные связи показаны пунктирной линией

Кипячением водного раствора $(\text{Pr}_4\text{N})_2\text{Co}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ был получен мелкодисперсный порошок $(\text{Pr}_4\text{N})_2\text{Co}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [62]. Взаимодействие водных растворов $n\text{-Pr}_4\text{N}^+$, $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}$) и $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ дает два типа соединений с аналогичным составом: островные $(\text{Pr}_4\text{N})_2\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot \text{H}_2\text{O}$ и цепочечные $(\text{Pr}_4\text{N})_2\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$. При комнатной температуре в результате реакции быстро осаждаются островные соединения $(\text{Pr}_4\text{N})_2\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot \text{H}_2\text{O}$ независимо от концентрации и соотношения реагентов. В соответствии с данными

порошковой дифракции соединения $(\text{Pr}_4\text{N})_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{Pr}_4\text{N})_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ изоструктурны $(\text{Pr}_4\text{N})_2\text{Co}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [62]. Координационное окружение атома M^{2+} представляет собой искаженный октаэдр, образованный пятью атомами кислорода молекул H_2O и атома азота CN^- . К каждому кластерному аниону через CN^- координируется только один атом M , образуя комплексный анион $\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\}^{2-}$. В структуре данных соединений ионные пары уложены способом «голова к хвосту». Кроме того, наблюдается система водородных связей, включающая $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ связи между H_2O и CN^- (2.75 Å) (рис. 5). Превращение $(\text{Pr}_4\text{N})_2\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ в $(\text{Pr}_4\text{N})_2\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$ (рис. 6) происходит при повышенных температурах, но скорость процесса зависит от природы металла.

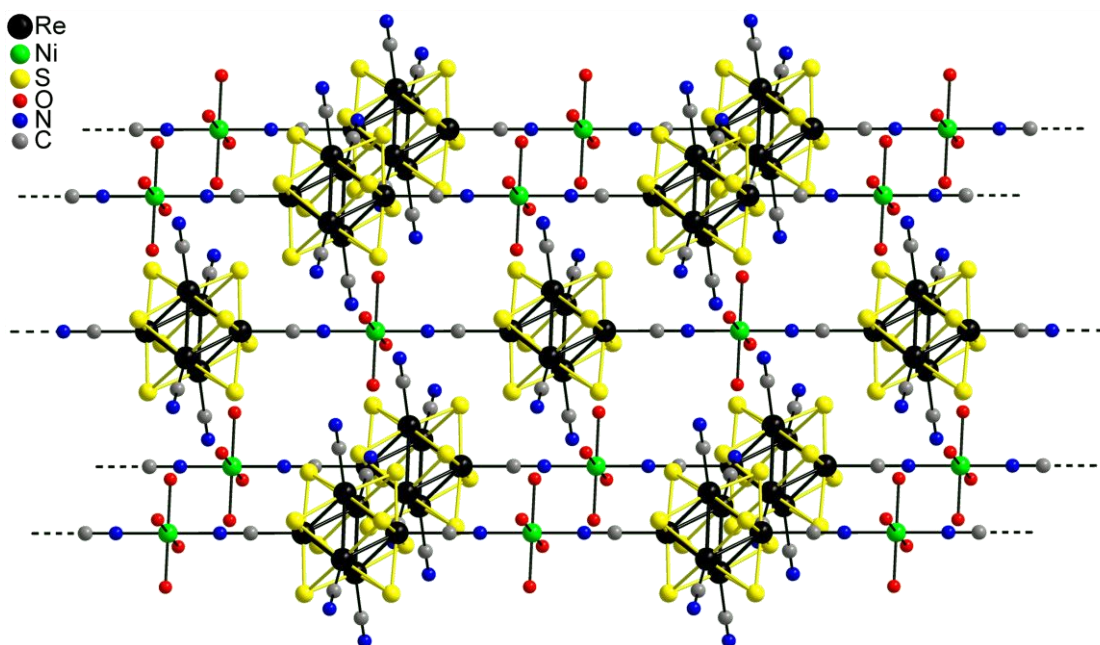


Рис. 6. Строение $(\text{Pr}_4\text{N})_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$. Атомы водорода и Pr_4N^+ не показаны

Преобразование завершается в течение 2 часов в случае никеля, и требует кипячения в течение 24 часов для кобальта. В случае марганца эта реакция происходит при 140°C в запаянной ампуле. Структурный мотив этих соединений можно описать как упаковку цепочек, состоящих из кластерных анионов и катионов переходных металлов, координационное окружение которых – октаэдр, образованный двумя атомами азота CN^- , находящимися в *транс*-положении, и четырьмя атомами кислорода молекул H_2O . Между прямыми цепочками полимера располагаются катионы $n\text{-Pr}_4\text{N}^+$, компенсирующие отрицательный заряд. В случае селенидного кластера были выделены только $(\text{Pr}_4\text{N})_2\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}$) [63].

В работе [64] описан синтез двух комплексов островного строения $[\text{Bu}_4\text{N}]_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Bu}_4\text{N}]_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для синтеза соединения с никелем к смеси *n*- Bu_4NBr и $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в воде постепенно добавляли горячий водный раствор $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (соотношение реагентов 2:1:1). Полученный раствор нагревали при перемешивании. В результате с количественным выходом образовывался оранжевый порошок. Для синтеза соединения с марганцем к смеси *n*- Bu_4NBr и $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в воде постепенно добавляли горячий водный раствор $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$. Полученную смесь перемешивали и нагревали. С количественным выходом образовался оранжевый осадок. Строение соединения с никелем близко к строению островных комплексов с *n*- Pr_4N^+ . В отличие от островной структуры соединения $(\text{Pr}_4\text{N})_2\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, где атом марганца имеет октаэдрическое координационное окружение, координационное окружение атома марганца в $[\text{Bu}_4\text{N}]_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – искаженная четырехугольная пирамида, в вершине которой находится атом азота CN^- , а в основании – четыре атома кислорода молекул H_2O .

1.2.1.3. Синтез и строение кластерных комплексов с аква-комплексами переходных металлов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_m]^{n+}$ в присутствии DMF

Серия соединений каркасного строения была получена реакцией с участием катионов марганца и кластерных анионов в смеси вода–DMF. Так через трое суток после добавления по каплям DMF и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, растворенного в 0.02 М растворе соляной кислоты, к водному раствору $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6$ получали кристаллы $[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMF})\}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [65]. Тетраэдрические красные кристаллы $[\{\text{Mn}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}] \cdot 2\text{DMF}$ [66] получали при комнатной температуре через трое суток после смешения растворов, содержащих $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в смеси H_2O –DMF, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ в 1 М HCl. При кипячении с обратным холодильником реакционной смеси, полученной в результате медленного добавления раствора $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в смеси H_2O –DMF к раствору $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в смеси H_2O –DMF, с количественным выходом можно получить это же соединение. Изоструктурные соединения $[\{\text{Mn}(\text{DMF})_3\}_2\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}]$ и $[\{\text{Mn}(\text{DMF})_3\}_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$ (рис. 7) получали в разных условиях.

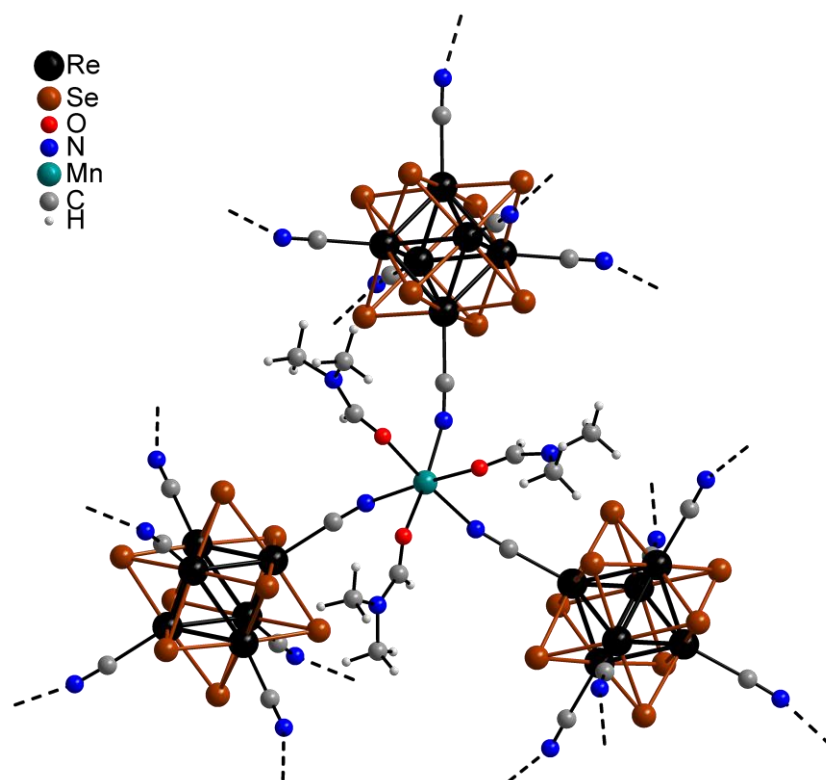


Рис. 7. Фрагмент трехмерного каркаса $[\{\text{Mn}(\text{DMF})_3\}_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$

В случае тио-комплекса требовалось кипячение и кристаллы получали диффузией растворов $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$ и $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в DMF в геле агара (0.7 %) [66]; в случае селенидного – оранжево-красные пластинчатые монокристаллы $[\text{Mn}(\text{DMF})_3]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ получали прямой диффузией раствора $\text{Na}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ в DMF, аккуратно наложенного на метанольный раствор $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ [67], а светло-желтый осадок формировался в результате перемешивания растворов $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ в смеси H_2O –DMF и содержал малое количество фазы $[\{\text{Mn}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}] \cdot 2\text{DMF}$ в виде примеси. Кристаллы $[\{\text{Mn}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}] \cdot 2\text{DMF}$ [66] можно получить медленной диффузией водного раствора $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (0.1 М) и $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.5 М) в DMF в геле агара (0.7 %), а количественного выхода достигали кипячением реакционного раствора с обратным холодильником. Кристаллы $[\{\text{Mn}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}] \cdot 2\text{DMF}$ [66] получают аналогично, но для получения данного вещества с количественным выходом достаточно перемешать растворы и оставить упариваться на воздухе. Мотив упаковки в структурах этих соединений совпадает с найденным в полимере $\{[\text{Mn}(\text{Pr}^i\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\} \cdot 2\text{Pr}^i\text{OH}$ [56].

1.2.1.4. Синтез и строение кластерных комплексов с амминными комплексами переходных металлов $[M(NH_3)_m]^{n+}$

При смешении водных растворов $[Cu(NH_3)_4SO_4]$ и $K_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ образуется порошок $[\{Cu_4(OH)_4(NH_3)_7\}_2\{Re_6Se_8(CN)_6\}][Re_6Se_8(CN)_6] \cdot 2H_2O$ (рис. 8) [68]. Монокристаллы данного соединения получали аккуратным наслаиванием водного раствора $[Cu(NH_3)_4SO_4]$ на водный раствор $K_4[Re_6Se_8(CN)_6] \cdot 3.5H_2O$. В данном соединении пространство между катионными комплексами $[\{Cu_4(OH)_4(NH_3)_7\}_2\{Re_6Se_8(CN)_6\}]$ заполнено кластерными анионами и молекулами воды.

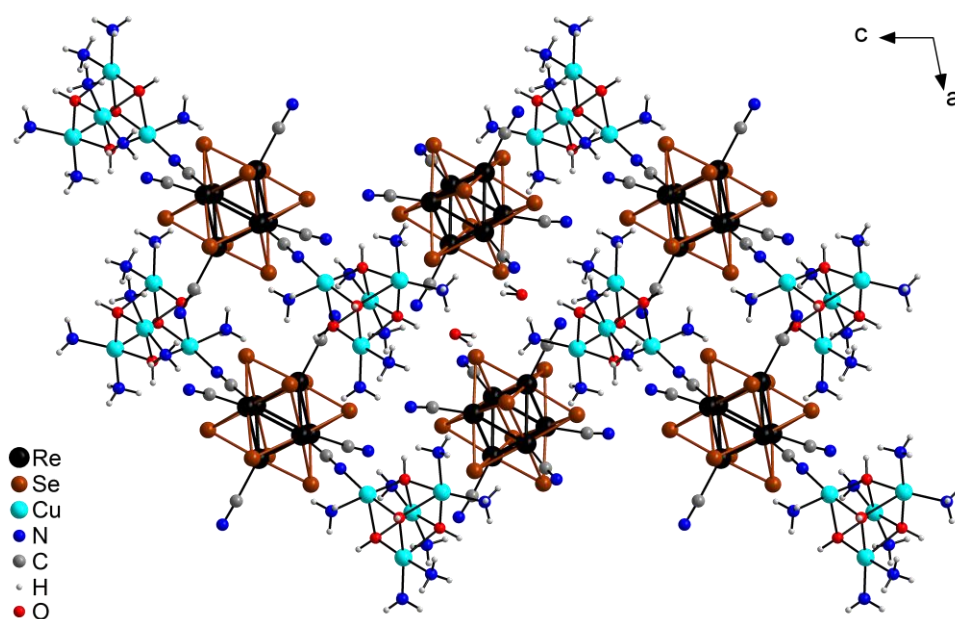


Рис. 8. Упаковка $[\{Cu_4(OH)_4(NH_3)_7\}_2\{Re_6Se_8(CN)_6\}][Re_6Se_8(CN)_6] \cdot 2H_2O$ вдоль оси b

В результате смешения водных растворов $KCs_3[Re_6S_8(CN)_6]$ с водным раствором $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$ или $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$ образуются ионные соединения $[Ru(NH_3)_5Cl]_2[Re_6S_8(CN)_6] \cdot 3.5H_2O$ [69] и $[Rh(NH_3)_5Cl]_2[Re_6S_8(CN)_6] \cdot H_2O$ [70]

При синтезе в одинаковых условиях наслаиванием водно-аммиачного раствора $Cs_4[Re_6Te_8(CN)_6] \cdot 2H_2O$ в тонкой пробирке на раствор $ZnCl_2$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, или $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ в глицерине с количественным выходом получали темные красно-коричневые кристаллы $[Zn(NH_3)_4]_2[Re_6Te_8(CN)_6]$, $[\{Co(NH_3)_5\}_2Re_6Te_8(CN)_6] \cdot 4H_2O$, $[\{Ni(NH_3)_5\}_2Re_6Te_8(CN)_6] \cdot 4H_2O$, соответственно [71]. В структуре $[Zn(NH_3)_4]_2[Re_6Te_8(CN)_6]$ находится один кристаллографически независимый катионный комплекс $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, в котором атом цинка находится в тетраэдрическом окружении из атомов азота молекул NH_3 . Наряду с кулоновским взаимодействием

ионные фрагменты связаны друг с другом водородными связями, образованными атомами водорода молекул NH_3 и атомами азота CN^- -лигандов ($\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ связи между NH_3 и CN^- (3.06 Å)). В молекулярных соединениях $[\{\text{M}(\text{NH}_3)_5\}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) *транс*- CN^- лиганды кластерных анионов координированы к атомам металла M , лигандное окружение которых достраивается до октаэдрического молекулами NH_3 . Темные красно-коричневые кристаллы молекулярного комплекса β - $[\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, являющегося конформационным изомером $[\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, получали наслаиванием на раствор $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в глицерине смеси водно-аммиачного раствора $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и PPh_4Cl [72]. На строение образующегося молекулярного комплекса оказывает влияние присутствующий в реакционной смеси, но не вошедший в структуру, крупный катион – PPh_4^+ .

Образование подобных комплексов хорошо укладывается в общую тенденцию легкости образования пентаамминных комплексов переходных металлов, что связано с небольшой величиной шестой константы образования амминного комплекса по сравнению с другими степенями. Поэтому в отличие от водных растворов взаимодействие амминных комплексов переходных металлов с кластерными комплексами приводят к образованию ионных или молекулярных структур.

1.2.1.5. Синтез и строение кластерных комплексов, включающих комплексы переходных металлов с полидентатными N-донорными лигандами

Одним из способов влияния на формирование координационных соединений является взаимодействие кластерных халькоцианидных комплексов с комплексными катионами переходных металлов, в которых часть координационных мест занята полидентатным лигандом. В данном случае происходит блокирование двух или более координационных мест вокруг переходного металла в силу его очень прочного связывания с полидентатным лигандом. Таким образом, происходит искусственное ограничение доступных для связывания с CN^- -лигандом координационных мест. Для кластерных соединений впервые такой подход был использован при синтезе комплекса $[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [73]. Блокирование координационных мест катиона металла путем введения в систему лигандов, способных конкурировать с атомами азота CN^- -лигандов кластерных анионов может привести к по-

нижению размерности получаемых координационных полимеров, либо к получению комплексов с необычной геометрией. Ранее такой подход успешно применялся в координационной химии моноядерных цианометаллатов, однако для кластерных цианидных комплексов такие исследования начали проводиться только в последнее десятилетие. В настоящее время имеются данные для комплексов переходных металлов с п-донорными лигандами, а именно, этилендиамином (en), диэтилентриамином (dien), триэтилентетраамином (trien) тетрааминобутаном (*threotab*) и некоторыми другими.

1.2.1.5.1. Комплексы с этилендиамином (en)

Этилендиамин является бидентатным лигандом и, таким образом, может блокировать два, четыре, или шесть координационных мест вокруг переходного металла. В настоящее время получены комплексы для этих трех случаев. Не исключена возможность образования сложных комплексных катионов, где молекулы этилендиамина могут образовывать мостики между атомами переходных металлов, но к настоящему времени такие примеры не известны.

Соединение $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{en})]_2[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [74] с одной молекулой en, координированной к атому никеля было получено при смешении аммиачных растворов $\text{Ni}(\text{en})_2\text{Cl}_2$ и $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при высокой концентрации аммиака. Структура представляет собой упаковку катионных комплексов $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{en})]^{2+}$ и кластерных анионов $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ в соответствии с объемно-центрированным мотивом (рис. 9).

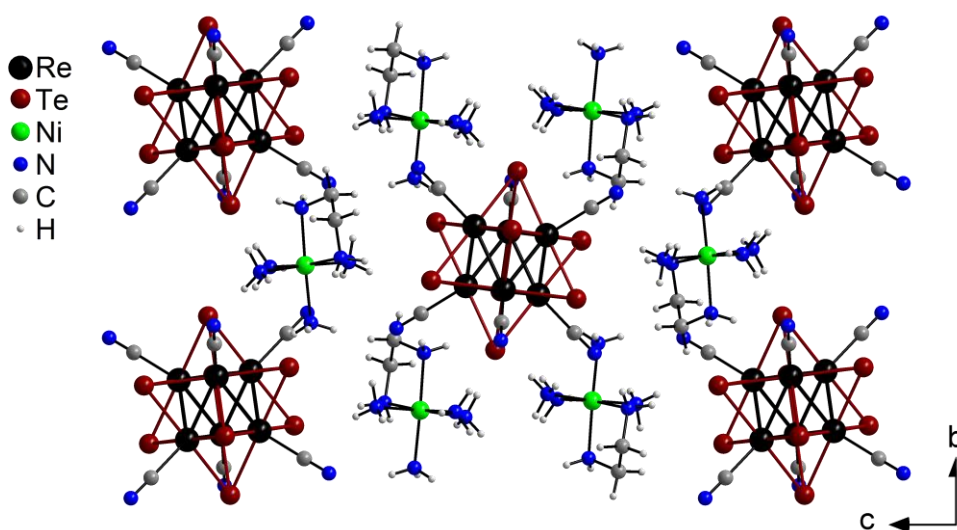


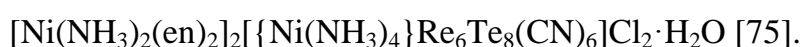
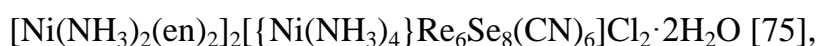
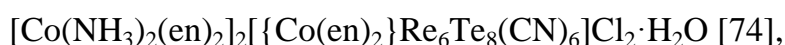
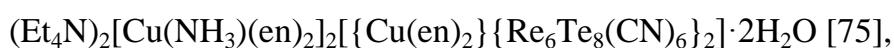
Рис. 9. Упаковка $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{en})]_2[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вдоль оси a, молекулы воды не показаны

В катионном комплексе $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{en})]^{2+}$ к атому никеля бидентатно координирована молекула en (расстояния Ni–N равны 2.120(6) и 2.118(7) Å), оставшиеся четыре координационных места занимают молекулы аммиака (расстояния Ni–N(NH₃) варьируются от 2.127(6) и 2.138(6) Å). Это свидетельствует о наличии равновесных форм в аммиачном растворе. Ионные фрагменты связаны друг с другом и с сольватными молекулами H₂O посредством протяженной системы водородных связей: N–H···N водородные связи между NH₂ и CN[–] (3.04 Å); O–H···N связи между H₂O и CN[–] (3.13 Å); N–H···O связи между молекулами NH₃ и H₂O (3.00 Å).

Наибольшее число соединений, полученных в присутствии этилендиамина, содержат фрагменты *транс*- $[\text{ML}_2(\text{en})_2]^{n+}$ (L = H₂O, NH₃, CN[–]). В данном случае возможно образование различных типов соединений, где координационные комплексы могут выступать в роли:

- 1) катионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{en})_2]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{en})_2]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{en})_2]^{2+}$;
- 2) терминальных групп $\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2\}$ (M = Mn²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺), $\{\text{Cu}(\text{en})_2\}$, координированных к CN[–] кластерных анионов;
- 3) мостиковых $\{\text{M}(\text{en})_2\}$ групп (M = Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺), связывающих кластерные анионы.

Первый тип комплексов представлен к настоящему времени соединениями:



Соединение с максимальным количеством молекул этилендиамина $[\text{Ni}(\text{en})_3]_2[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [74] было получено диффузией водного раствора NiCl₂·6H₂O, содержащего большой избыток en (Ni²⁺ : en = 1 : 90), в глицериновый раствор Cs₄[Re₆Te₈(CN)₆]·2H₂O. В этом соединении координационное окружение Ni²⁺ образуют три молекулы en, давая катионный комплекс $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ (расстояния Ni–N лежат в диапазоне 2.108(8) – 2.153(9) Å). Как и следовало ожидать, соединение с таким катионным комплексом имеет ионное строение. Ионные фрагменты связаны друг с другом N–H···N водородными связями между NH₂ и CN[–] (3.02 Å).

Кроме того, в образовании водородных связей могут участвовать нелокализованные сольватные молекулы воды, располагающиеся в полостях структуры.

Темные красно-коричневые кристаллы первого соединения из выше приведенного ряда образуется при долговременной выдержке водно-аммиачного раствора, полученного смешением растворов $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, этилендиамина, $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и Et_4NBr . В структуре $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{en})_2]_2[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ есть два кристаллографически независимых атома меди. Cu1 имеет КЧ = 5 (4+1), образуя катионный комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{en})_2]^{2+}$: четыре координационных места заняты двумя молекулами en, лежащими в экваториальной плоскости, с расстояниями Cu1–N лежащими в диапазоне 1.96(2) – 2.02(2) Å; оставшееся координационное место занято молекулой аммиака с расстоянием Cu1–N(NH₃) равным 2.32(2) Å. Cu2 имеет КЧ = 6 (4+2) (третий тип) – две молекулы en лежат в экваториальной плоскости (расстояния Cu2–N варьируются от 2.00(2) до 2.05(2) Å), оставшиеся координационные места заняты CN[–] соседних кластерных анионов (расстояние Cu2–N(CN) равно 2.59(2) Å). Благодаря такому координационному окружению Cu2 происходит образование анионных димеров $[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}_2]^{6-}$, отрицательный заряд которых компенсируется катионами $(\text{Et}_4\text{N})^+$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{en})_2]^{2+}$. В системе водородных связей можно выделить следующие: N–H⋯N связи между NH₂ и CN[–] (3.12 Å); N–H⋯O связи между NH₂ и H₂O (2.99 Å); O–H⋯N связи между H₂O и CN[–] (2.97 Å). Фрагмент упаковки структуры показан на рис. 10.

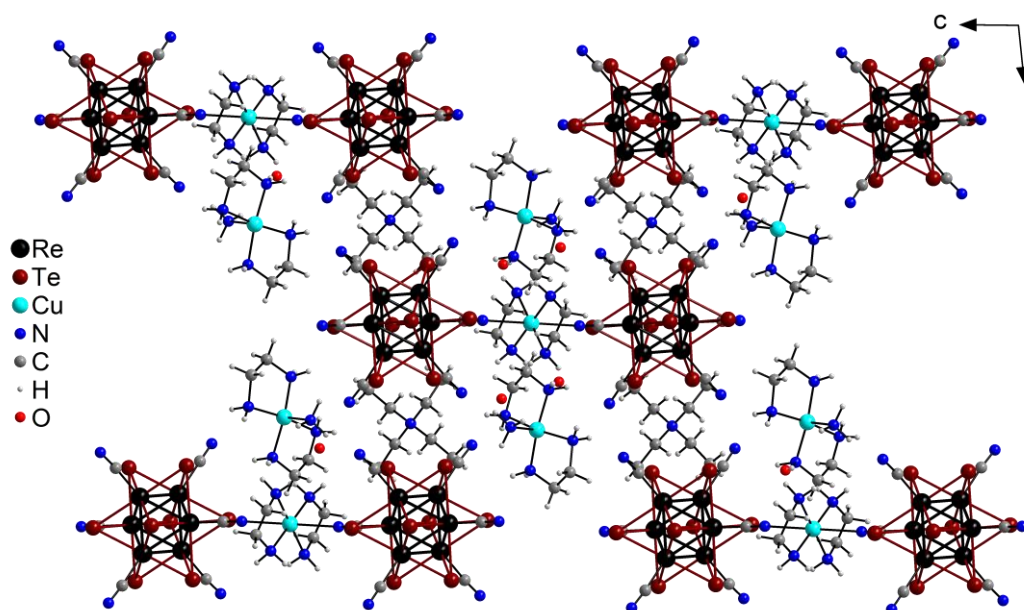


Рис. 10. Упаковка $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{en})_2]_2[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вдоль оси b

Оставшиеся три соединения из приведенного ряда получали наслаиванием на раствор $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в глицерине, к которому добавляли en, водно-аммиачного раствора соответствующей кластерной соли. Полученные соединения имеют в своем составе катионы $[\text{M}(\text{NH}_3)_2(\text{en})_2]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$, КЧ = 6) и являются изоструктурными. В структурах есть два кристаллографически независимых атома металла Co1 и Ni1, являющиеся звеном полимерной отрицательно заряженной цепи ($[\{\text{Co}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{2-}$ и $[\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\}\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{2-}$ соответственно), а также Co2 и Ni2, являющиеся центральным атомом катионного комплекса $[\text{M}(\text{NH}_3)_2(\text{en})_2]^{2+}$. Анионные цепи образуются за счет ковалентного *транс*-связывания катионов Co^{2+} или Ni^{2+} и кластерных анионов мостиковыми CN^- -лигандами (расстояния Co1–N(CN) 2.11(1) Å, Ni1–N(CN) 2.103(14) Å). Координационная сфера атома кобальта в цепочке (Co1) достраивается двумя бидентатно координированными молекулами en (расстояние Co1–N(en) 2.20(1) Å) (третий тип), а координационная сфера атома никеля (Ni1) достраивается четырьмя молекулами аммиака (расстояние Ni1–N(NH₃) 2.183(8) Å). Координационное окружение Co2 и Ni2 катионного комплекса образовано четырьмя атомами азота двух молекул en (расстояния Co2–N 2.147(6) Å, Ni2–N 2.109(6) Å) и двумя молекулами аммиака (расстояния Co2–N(NH₃) 2.207(8) Å, Ni2–N(NH₃) 2.183(8) Å), находящимися в *транс*-положении. Компенсируют заряд анионы Cl^- , расположенные между цепочек. Ионные фрагменты и молекулы H_2O в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{en})_2]_2[\{\text{Co}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ объединяет протяженная система водородных связей: N–H \cdots N между NH₂ и CN^- (3.15 Å); O–H \cdots Cl связи между H_2O и Cl^- (3.22 Å). Система водородных связей в $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{en})_2]_2[\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\}\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ включает: N–H \cdots N между NH₂ и CN^- (3.09 Å); O–H \cdots Cl связи между H_2O и Cl^- (3.15 Å). Эти расстояния короче, чем в $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{en})_2]_2[\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\}\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (N–H \cdots N водородные связи между NH₂ и CN^- (3.13 Å); O–H \cdots Cl связи между H_2O и Cl^- (3.27 Å)). Фрагменты упаковки данных структур представлены на рис. 11.

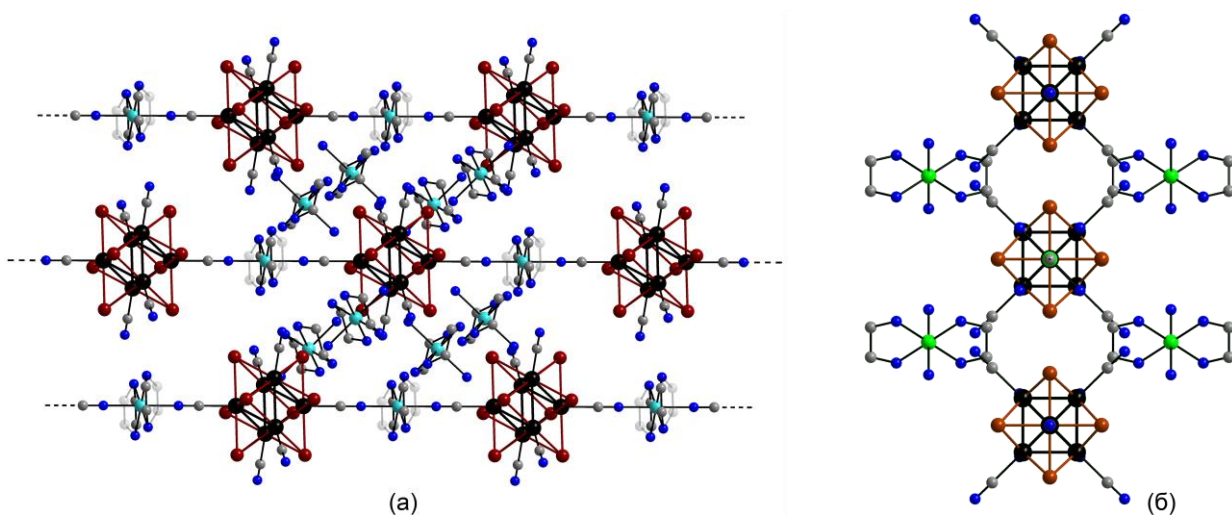


Рис. 11. Общий вид структуры $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{en})_2]_2\{[\text{Co}(\text{en})_2]\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а) и вид $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{en})_2]_2\{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вдоль оси а (б), не показаны Cl^- и H_2O

Представителями второго типа комплексов являются соединения $[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2\}\{\text{Mn}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [75], $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}(\text{en})_2\}\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [76], $[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [73], $[\{\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2\}\{\text{Zn}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [74]. Для получения цепочечных полимеров $[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2\}\{\text{Mn}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $[\{\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2\}\{\text{Zn}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ водный раствор $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наслаивали в тонкой пробирке на раствор $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или ZnCl_2 в глицерине, к которому добавляли этилендиамин. Реакцией водного раствора $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ с водным раствором $\text{Cu}(\text{en})_2\text{Cl}_2$ методом встречной диффузии в геле в U-образной трубке получены темные красно-коричневые кристаллы кластерного комплекса рения $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}(\text{en})_2\}\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Все эти соединения, за исключением $[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, имеют подобное строение, где зигзагообразные цепочки, построенные из кластерных анионов, связанных между собой мостиковыми группами $\{\text{M}(\text{en})_2\}$ (третий тип), а каждый кластер дополнительно координирован терминальным $\{\text{M}(\text{L})(\text{en})_2\}$. В обоих случаях к атому переходного металла координированы две молекулы en, лежащие в экваториальной плоскости и занимающие четыре координационных места. Расстояния Mn–N варьируются от 2.24(3) до 2.26(2) Å, Cu–N – от 1.92(4) до 2.07(3) Å, Zn–N – от 2.108(6) до 2.175(6) Å. Координация аксиальных позиций в мостиковых и терминальных группах

различна: у мостиковых они заняты атомами азота CN^- соседних кластерных анионов (расстояния Mn2-N(CN) равны 2.23(1) и 2.22(2) Å, Cu-N(CN) – 2.25(3) и 2.73(3) Å, Zn-N(CN) – 2.191(6) и 2.242(5) Å), а у терминальных – атомом азота CN^- кластерного аниона и молекулой воды (расстояния Mn1-N(CN) равно 2.26(2) Å и Mn1-O 2.20(1) Å, Cu1-N(CN) – 2.47(3) Å и Cu1-O 2.60(6) Å, Zn1-N(CN) – 2.339(6) Å и Zn1-O 2.134(5) Å). Один атом переходного металла M1 и два M2 координированы атомами азота CN^- , принадлежащими одной треугольной грани октаэдра Re_6 кластерного ядра. Такая координация приводит к образованию изогнутых полимерных цепочек $[\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2\}\{\text{M}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]$ (рис. 12).

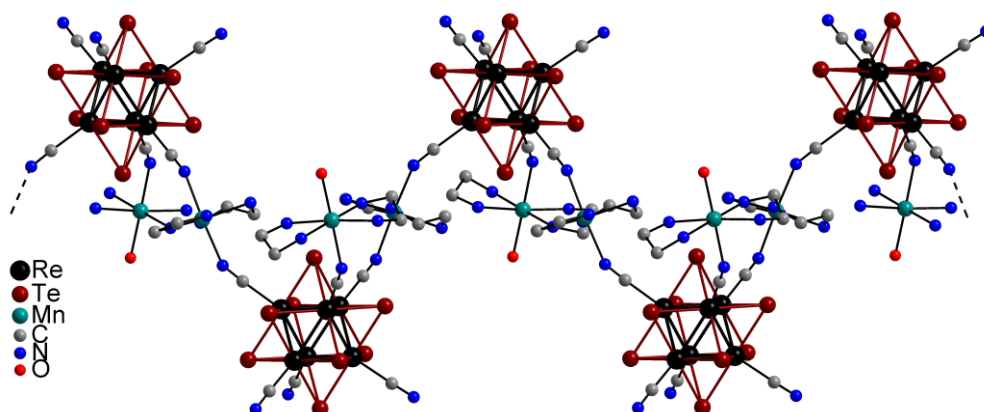


Рис. 12. Фрагмент полимерной цепи $[\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2\}\{\text{M}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]$ на примере $[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2\}\{\text{Mn}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$, атомы водорода, сольватные молекулы воды не показаны

Система водородных связей в этих структурах включает в себя: $\text{N-H}\cdots\text{N}$ связи между NH_2 и CN^- ($\text{Mn} = 3.10$ Å, $\text{Cu} = 3.05$ Å, $\text{Zn} = 3.18$ Å); $\text{O-H}\cdots\text{N}$ связи между H_2O и CN^- ($\text{Mn} = 2.86$ Å, $\text{Cu} = 2.78$ Å, $\text{Zn} = 3.88$ Å); $\text{O-H}\cdots\text{O}$ связи между молекулами H_2O ($\text{Mn} = 2.82$ Å, $\text{Cu} = 2.78$ Å, $\text{Zn} = 2.71$ Å).

Черные кристаллы $[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ получали упариванием при комнатной температуре раствора, полученного добавлением к водному раствору $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$ водно-аммиачного раствора $\text{Cu}(\text{en})_2\text{Cl}_2$ (соотношение реагентов 1:9.5). Данное соединение является молекулярным, в нем кластерный анион координирован двумя терминальными группами $\{\text{Cu}(\text{en})_2\}$, находящимися в *транс*-положении друг относительно друга. Четыре координационных места атома меди заняты двумя молекулами *en* с расстояниями Cu1-N , лежащими в диапазоне 2.011(6) – 2.037(4) Å, оставшееся координационное место занято CN^- кластерного аниона с расстоянием Cu-N(CN) равным 2.228(5) Å. На рис. 13 показана упаковка структуры вдоль оси *a*.

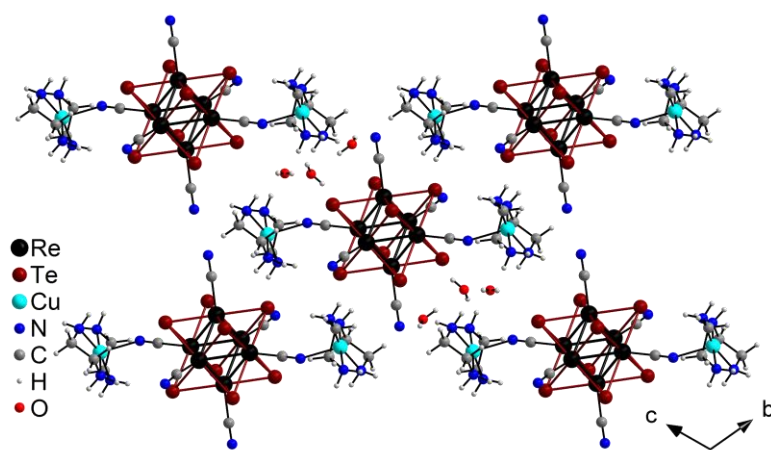


Рис. 13. Упаковка $[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ вдоль оси a

В системе водородных связей можно выделить следующие: N–H \cdots N связи между NH₂ и CN[−] (3.10 Å); N–H \cdots O связи между NH₂ и H₂O (2.91 Å); O–H \cdots N связи между H₂O и CN[−] (3.09 Å), O–H \cdots O связи между молекулами H₂O (2.79 Å). Таким образом, комплексом второго типа в чистом виде является только соединение $[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, в то время как соединения $[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2\}\{\text{Mn}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}(\text{en})_2\}\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\{\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2\}\{\text{Zn}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а также соединения $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{en})_2]_2[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{en})_2]_2[\{\text{Co}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\text{Cl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$, включающие группы соединений первого типа могут быть отнесены также и к третьему типу соединений. Основным отличием этих двух групп соединений является то, что группы $\{\text{M}(\text{en})_2\}$ в соединениях второй группы находятся в *транс*-положении относительно друг друга, формируя таким образом прямые цепочки, а в соединениях первой группы $\{\text{M}(\text{en})_2\}$ координированы к соседним атомам Re кластерного аниона, формируя таким образом зигзагообразные цепочки.

К третьему типу комплексов относится также и соединение $(\text{NH}_4)_2[\{\text{Ni}(\text{en})_2\}_3\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [75]. Темные красно-коричневые кристаллы этого соединения были получены через две недели после смешения водно-аммиачных растворов NiCl₂·6H₂O и этилендиамина с Cs₄[Re₆Te₈(CN)₆] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и Bu₄NBr. В структуре полимерные слои $[\{\text{Ni}(\text{en})_2\}_3\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}_2]^{2-}$ упаковываются точно один над другим, образуя протяженные каналы, направленные вдоль оси c (рис. 14). Диаметр этих каналов варьируется от 4 до 7.2 Å.

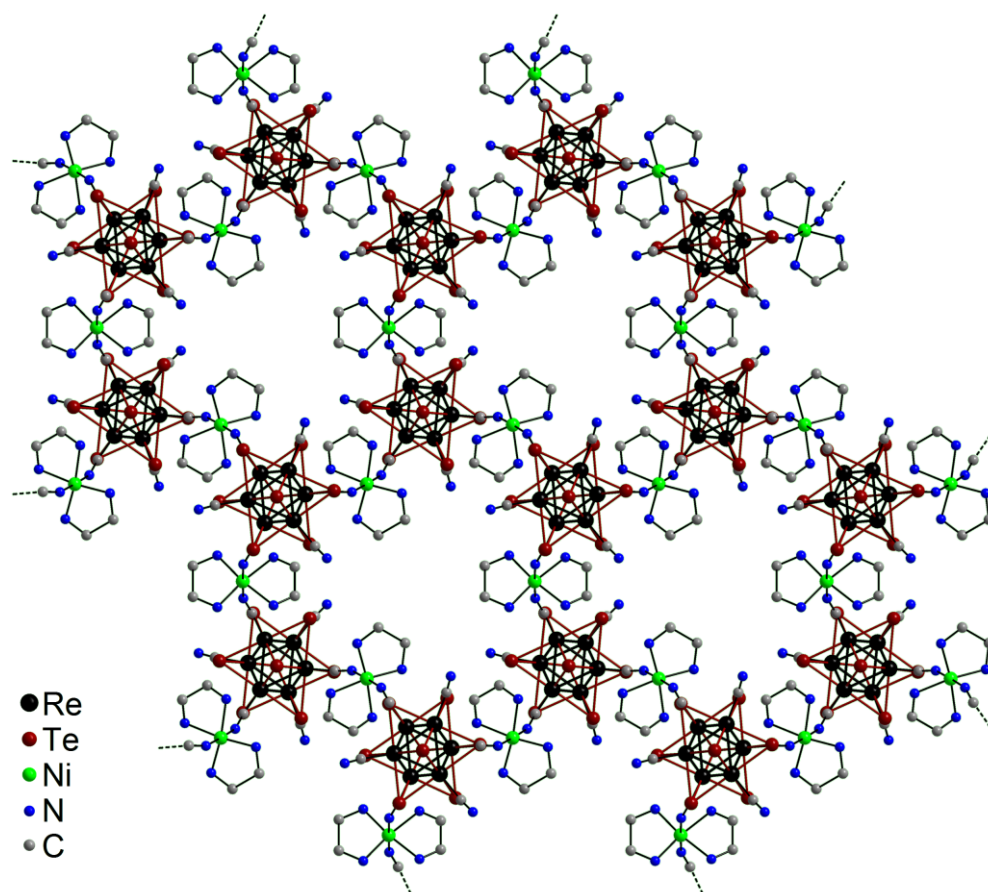


Рис. 14. Фрагмент слоя $[\text{Ni}(\text{en})_2]_3[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]_2$, атомы водорода не показаны

Полости декорированы шестью атомами азота CN^- кластерных анионов и заполнены сольватными молекулами воды и катионами аммония, компенсирующими отрицательный заряд полимерных слоев. Узкие места каналов, разделяющих большие сферические полости объемом 631 \AA^3 , обрамляют CH_2 группы молекул этилендиамина, координированных к Ni^{2+} . В экваториальной плоскости октаэдрической координационной сферы атома никеля лежат две молекулы этилендиамина (расстояния $\text{Ni}-\text{N}$ варьируются от $2.09(3)$ до $2.16(3) \text{ \AA}$), а два CN^- -лиганда кластерных анионов находятся в *транс*-положении (расстояния $\text{Ni}-\text{N}$ равны $2.11(3) \text{ \AA}$).

1.2.1.5.2. Комплексы с диэтилентриамином (dien)

Диэтилентриамин (dien) является тридентатным лигандом и способен блокировать три координационных места вокруг переходного металла. К настоящему моменту получены следующие соединения: $[\text{Co}(\text{dien})_2]_2[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{dien})_2]_3[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{dien})_2]_2[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [77]. В полученных соединениях две молекулы dien, координированные к одному атому металла,

блокируют его от связывания с цианогруппами кластерных анионов, приводя к образованию ионных структур. Все эти соединения были получены подобным образом: наслаиванием в тонкой пробирке аммиачного раствора $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на глицериновый раствор соли соответствующего металла и диэтилентриамина (лиганд брался в заметном избытке по отношению к катиону металла). Структура $[\text{Co}(\text{dien})_2]_2[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ представляет собой упаковку кластерных анионов $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ и комплексных катионов $[\text{Co}(\text{dien})_2]^{2+}$ (рис. 15).

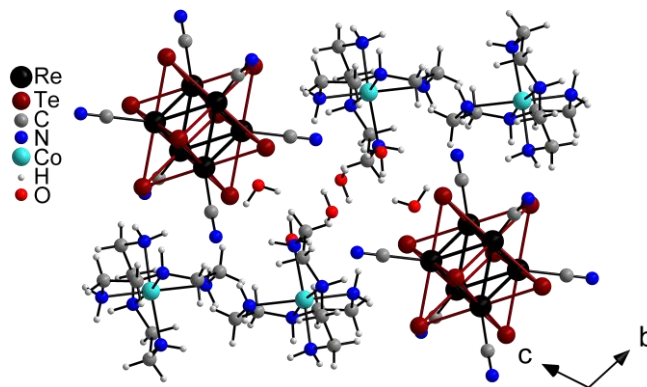


Рис. 15. Упаковка $[\text{Co}(\text{dien})_2]_2[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ вдоль оси *a*

Расстояния Co–N лежат диапазоне 2.133(8) – 2.212(7) Å. В структуре наблюдается протяженная система водородных связей, включающая в себя: N–H···N связи между NH_2 и CN^- (2.97 Å); O–H···N связи между H_2O и NH_2 (2.96 Å); O–H···O связи между соседними молекулами H_2O (2.75 Å). Отличие синтеза $[\text{Co}(\text{dien})_2]_3[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ заключается в том, что к водно-аммиачному раствору $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ предварительно добавляли Br_2 . Расстояния Co–N варьируются от 2.111(9) до 2.194(8) Å. Анион Br^- занимает общее положение. На рис. 16 показана упаковка структуры вдоль оси *a*.

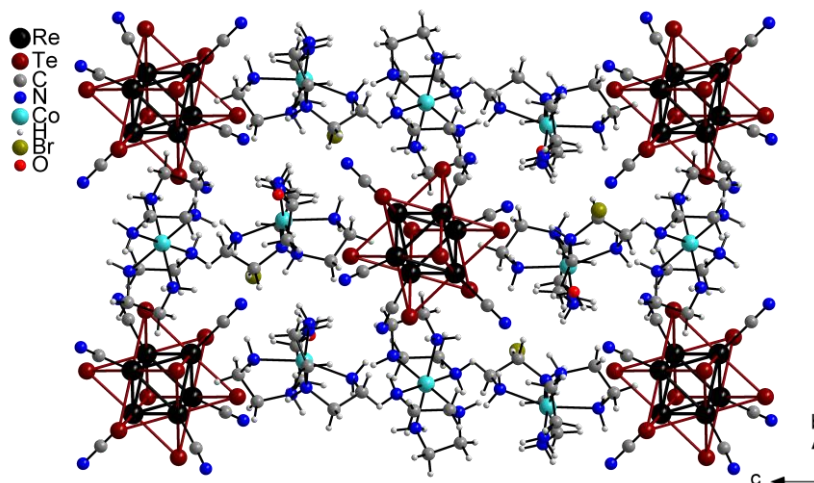


Рис. 16. Упаковка $[\text{Co}(\text{dien})_2]_3[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ вдоль оси *a*

В соединении $[\text{Cu}(\text{dien})_2]_2[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ катион меди имеет искаженное квадратно-пирамидальное лигандное окружение. Одна из молекул dien лежит в основании пирамиды, а другая – достраивает пирамиду таким образом, что одна из концевых аминогрупп остается несвязанной (расстояние до Cu^{2+} 2.84 Å). Расстояния Cu–N в основании пирамиды лежат в диапазоне 2.013(6) – 2.046(7) Å, а расстояние Cu–N до вершины пирамиды равно 2.316(6) Å. Ионные фрагменты связаны друг с другом и с сольватными молекулами воды протяженной системой водородных связей: N–H \cdots N водородные связи между NH_2 и CN^- (3.03 Å); O–H \cdots N связи между H_2O и CN^- (2.86 Å); O–H \cdots N связи между молекулами H_2O и NH_2 (3.02 Å). Упаковка структуры показана на рис. 17.

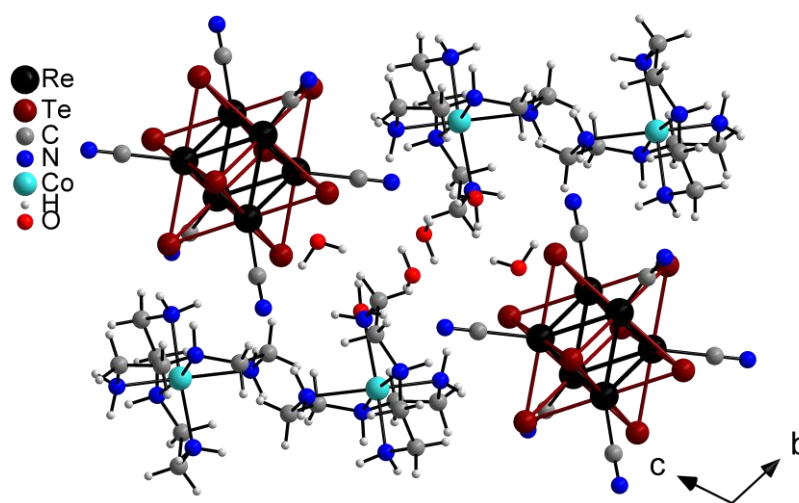


Рис. 17. Упаковка $[\text{Cu}(\text{dien})_2]_2[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ вдоль оси a

1.2.1.5.3. Комплексы с триэтилететраминном (trien)

Триэтилететрамин (trien) блокирует сразу четыре координационных места вокруг переходного металла, поэтому в данном случае наиболее вероятным является образование молекулярных или анионных соединений, хотя и не исключена возможность образования полимеров за счет мостиковой координации лиганда. В настоящее время получены только изоструктурные комплексы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{trien})]_2[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Q = S, Se, Te), имеющие ионное строение [78]. Для получения темных красно-коричневых кристаллов указанных соединений наслаивали водно-аммиачный раствор соответствующего кластерного комплекса на раствор $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в глицерине, в который добавляли trien. Строение комплексного катиона $[\text{CuNH}_3(\text{trien})]^{2+}$ аналогично во всех соединениях. Атомы Cu находятся в искаженном квадратно-пирамидальном лигандном окружении.

Основание пирамиды образует координированная молекула *trien*, а достраивает пирамиду молекула аммиака. Расстояния Cu–N(NH₂) в основании пирамиды варьируются от 2.015(9) до 2.079(10) Å. Расстояния Cu–N(NH₃) – от 2.118(9) до 2.178(8) Å. Ионные фрагменты связаны друг с другом и с сольватными молекулами воды (за исключением селенидного) протяженной системой водородных связей: N–H···N связи между NH₂ и CN[–] (2.93–3.01 Å); O–H···N связи между H₂O и CN[–] (2.99–3.07 Å); O–H···N связи между H₂O и NH₂ (2.91 Å); O–H···N связи между H₂O и NH₃ (3.08 Å). Фрагмент упаковки изоструктурных соединений показан на рис. 18 на примере [Cu(NH₃)(*trien*)]₂[Re₆Se₈(CN)₆].

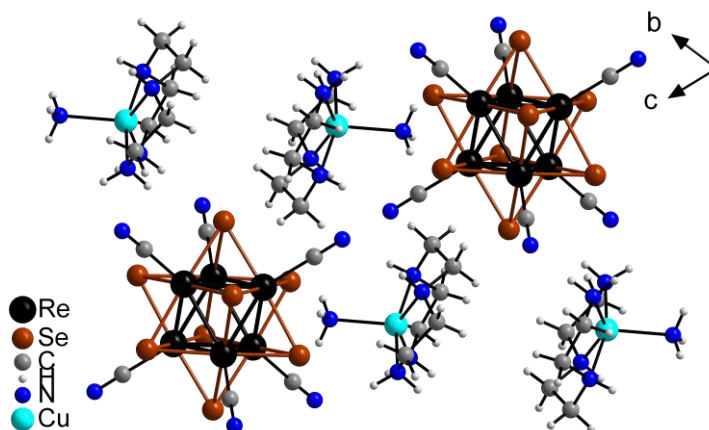


Рис. 18. Упаковка [Cu(NH₃)(*trien*)]₂[Re₆Se₈(CN)₆] вдоль оси a

1.2.1.5.4. Комплексы с тетрааминобутаном (*threo-tab*)

Хиральный полиамин 1,2*S*,3*S*,4-тетрааминобутан (*threo-tab*) в отличие от триэтилентетрамина и триаминотриэтиламина не может одновременно координироваться всеми четырьмя атомами азота к одному и тому же металлоцентру. Этот лиганд координируется предпочтительно *бис*-бидентатно, что может приводить к образованию олигомерных цепочек $-(threo-tab)-M-(threo-tab)-$.

Кристаллы [Cu₂(*threo-tab*)₃(NH₃)] [Re₆S₈(CN)₆]·3H₂O, [Cu₂(*threo-tab*)₃(NH₃)] [Re₆Se₈(CN)₆]·2H₂O, [Cu₂(*threo-tab*)₂] [Re₆Te₈(CN)₆]·13.5H₂O [79] получали путем упаривания при комнатной температуре раствора, для приготовления которого смешивали *threo-tab*, CuBr₂ и соответствующий кластерный халькогенидный цианокомплекс рения в щелочном растворе. Кроме того, методом прямой диффузии были получены зеленовато-коричневые кристаллы [{Cu₂(NH₃)(*threo-tab*)₃] [Re₆S₈(CN)₆]·3H₂O [80]. Для этого водно-аммиачный раствор *threo-tab*·4HCl и CuBr₂ наслаивали на раствор KCS₃[Re₆S₈(CN)₆] в глицерине и

выдерживали при комнатной температуре. В соединениях $[\text{Cu}_2(\text{threo-tab})_3(\text{NH}_3)][\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ экваториальная плоскость лигандного окружения атомов меди образована двумя молекулами *threo-tab*. Расстояния Cu–N(NH₂) лежат в диапазоне 1.95(2)–2.03(2) Å (Q = S) и 1.961(12)–2.044(12) Å (Q = Se). Аксиальные позиции координационной сферы Cu1 заняты атомами азота CN лигандов кластерных анионов, а в координационной сфере Cu2 аксиальные позиции заняты атомами азота молекулы аммиака и концевой разупорядоченной молекулы *threo-tab*. Данные атомы меди объединяются в полимерные цепочки $-(\text{threo-tab})-\text{Cu1}-(\text{threo-tab})-\text{Cu2}-(\text{threo-tab})-$, которые «сшиваются» *транс*-CN[–] лигандами кластерных анионов. Незаряженные хиральные полимерные слои $[\text{Cu}_2(\text{threo-tab})_3(\text{NH}_3)][\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]$ практически плоские. Пустоты заполнены молекулами H₂O и разупорядоченными молекулами *threo-tab*, монодентатно координированными к Cu2. Особенностью описываемых соединений являются объемные полости в структурах, которые потенциально интересны для обратимого включения молекул-гостей. Объемы полостей для соединений S и Se составляют 552 и 577 Å³, соответственно. Упаковка соединений показана на примере $[\text{Cu}_2(\text{threo-tab})_3(\text{NH}_3)][\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на рис. 19.

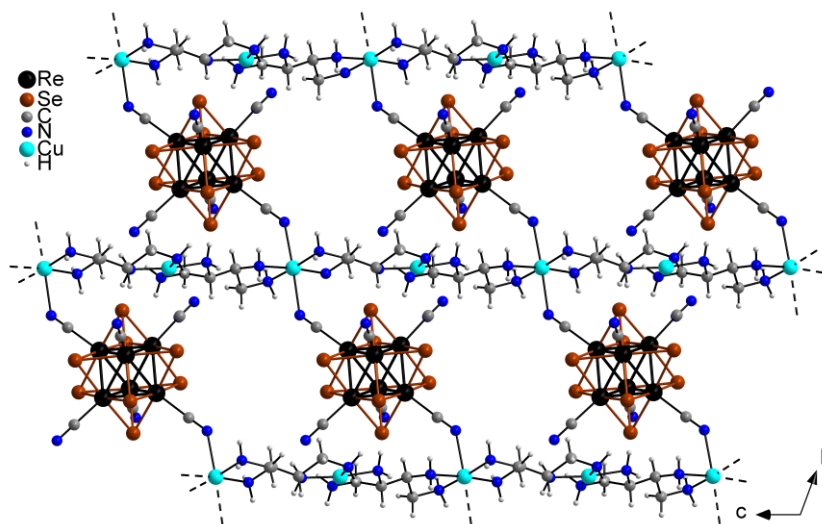


Рис. 19. Упаковка $[\text{Cu}_2(\text{threo-tab})_3(\text{NH}_3)][\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вдоль оси *a*, сольватные молекулы H₂O и *threo-tab* не показаны

В соединении $[\text{Cu}_2(\text{threo-tab})_2][\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$ каждый атом меди координирован четырьмя атомами азота двух соседних *threo-tab* (в основании искаженной квадратной пирамиды координационного окружения меди 4+1). Расстояния Cu–N(NH₂) варьируются от 1.94(3) до 2.07(3) Å. Связанные молекулами *threo-tab*

атомы меди образуют олигомерные цепочки, которые «сшиваются» *cis*-CN⁻ лигандами кластерных анионов. Результатом такого «сшивания» являются волнообразные полимерные слои (рис. 20). Волнообразное строение полимерных слоев делает невозможным образование больших каналов, поэтому полости являются малодоступными для включения объемных молекул гостей. Полости заполняют молекулы воды.

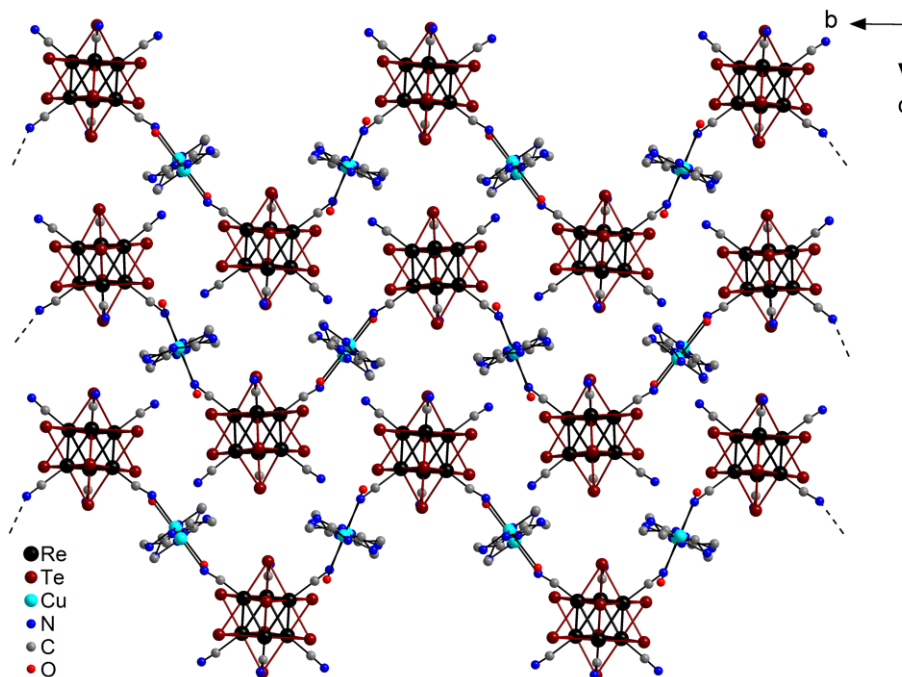


Рис. 20. Упаковка $[\text{Cu}_2(\textit{threo}\text{-tab})]_2[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$ вдоль оси *a*, атомы водорода и сольватные молекулы воды не показаны

1.2.1.5.5. Комплексы со сложными полидентатными лигандами

Отдельную группу соединений, полученных за последние несколько лет группой корейских ученых [67, 81-85], представляют комплексы с такими сложными лигандами, как *N,N'*-бис-(2-гидроксибензальдегид)-*N,N'*-этилендиамин (*salen*), бис-(3-(2-гидроксибензальдегид))аминопропил (*salten*), бис-(3-(3-(2-гидроксибензальдегид))аминопропил-метиламин ($\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2$), а также порфириновыми лигандами дианион октаэтилпорфирин (ОЕР) и дианион тетрафенилпорфирин (ТРР). Как и в ранее описанных соединениях здесь можно выделить как молекулярные, так и полимерные комплексы. С таким лигандом, как *salen*, описано три соединения, в которых лиганд координирован к атомам марганца. Первое соединение $[\text{Mn}(\textit{salen})]_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$ [81], с двумерной слоистой структурой получали аккуратным наслаиванием водного раствора $\text{Na}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$ на метанольный рас-

твор $[\text{Mn}(\text{salen})]\text{ClO}_4$. Аккуратным наслаиванием на метанольный раствор $\text{Mn}(\text{salen})\text{ClO}_4$ водно-метанольного раствора $\text{Na}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ получали кристаллы трехмерного каркаса $\text{Na}[\text{Mn}(\text{salen})]_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ [82]. Изоструктурное этому трехмерному каркасу соединение $[\text{H}][\text{Mn}(\text{salen})]_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ [67] можно получить в результате лигандного обмена, который осуществляют выдерживанием кристаллов $[\text{Mn}(\text{DMF})_3]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ в метанольном растворе H_2salen в закрытом капилляре. В ходе реакции происходит изменение цвета кристаллов от оранжево-красного до коричневого. В слоистом соединении $[\text{Mn}(\text{salen})]_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$ (рис. 21) в координации к атомам марганца участвуют все шесть CN^- -лигандов кластерного аниона.

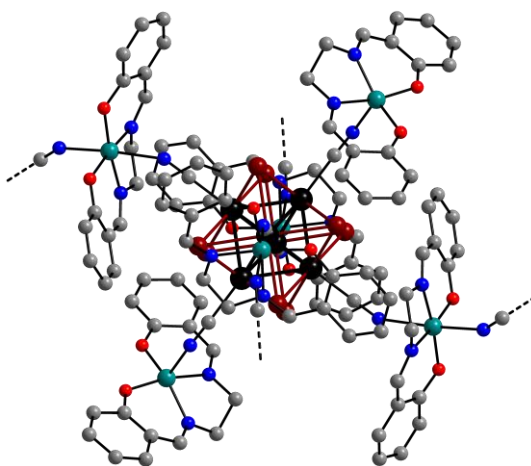


Рис. 21. Фрагмент $[\text{Mn}(\text{salen})]_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$, атомы водорода не показаны

Четыре из них, расположенные в экваториальной плоскости кластерного аниона, образуют связи с мостиковыми катионными комплексами $[\text{Mn}(\text{salen})]^+$, которые участвуют в образовании полимерного слоя. В координационное окружение марганца в этих катионных комплексах входят два атома азота и два атома кислорода лиганда (salen), лежащих в экваториальной плоскости, и два атома азота CN^- соседних кластерных анионов. Оставшиеся два CN^- координируют $[\text{Mn}(\text{salen})]^+$, являющегося терминальным (здесь у марганца КЧ = 5). В трехмерном каркасе $\text{Na}[\text{Mn}(\text{salen})]_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ шесть CN^- -лигандов каждого кластерного аниона координируют катионные комплексы $[\text{Mn}(\text{salen})]^+$, которые являются мостиковыми, подобно мостиковым в соединении $[\text{Mn}(\text{salen})]_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$ (четырёхдентатный лиганд salen располагается в экваториальной плоскости атома марганца, октаэдрическое координационное окружение которого достраивается атомами азота CN^- -лигандов соседних кластерных анионов (расстояние $\text{Mn}-\text{N}(\text{CN})$ 2.293(8) Å)).

Порфиринсодержащие молекулярные комплексы $[\text{Mn}(\text{OEP})]_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$, $[\text{Mn}(\text{TPP})(\text{CH}_3\text{OH})]_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$ и $\text{Na}_2[\text{Mn}(\text{TPP})(\text{CH}_3\text{OH})]_2[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$ получали осторожным наслаиванием водно-метанольного раствора $\text{Na}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$ на метанольные растворы $\text{Mn}(\text{OEP})\text{Cl}$ и $\text{Mn}(\text{TPP})\text{Cl}$, соответственно [83]. Причем последние два были получены в составе одного и того же кристалла. Интересно отметить, что в первом соединении КЧ марганца 5, в то время как в двух других – 6, при этом шестая координата занята молекулой метилового спирта (рис. 22).

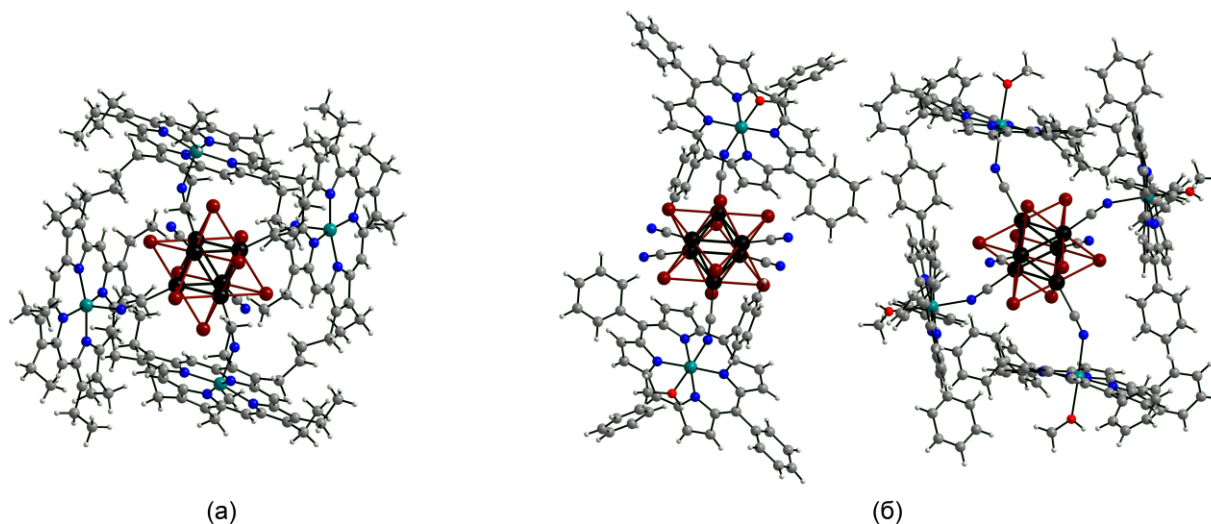


Рис. 22. Строение молекулярного комплекса $[\text{Mn}(\text{OEP})]_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$ (а) и $\text{Na}_2[\text{Mn}(\text{TPP})(\text{CH}_3\text{OH})]_2[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$ и $[\text{Mn}(\text{TPP})(\text{CH}_3\text{OH})]_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$ (б)

Фиолетовые стержнеобразные кристаллы $[(\text{CN})_2\text{Re}_6\text{Se}_8\{(\text{CN})\text{Fe}(\text{salten})\}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и темные фиолетовые пластинчатые кристаллы $[(\text{CN})_2\text{Re}_6\text{Te}_8\{(\text{CN})\text{Fe}(\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2)\}_4] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ получали прямой диффузией водного раствора $\text{Na}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ и $\text{Na}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$, осторожно наслаивая на этанольный раствор $\text{Fe}(\text{salten})\text{Cl}$ и $\text{Fe}(\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2)\text{Cl}$, соответственно [84]. Соединения изоструктурны. В данном случае лиганды занимают пять координационных мест вокруг атома Fe, оставляя, таким образом, единственное координационное место для координации кластера, что приводит к образованию молекулярных комплексов (рис. 23).

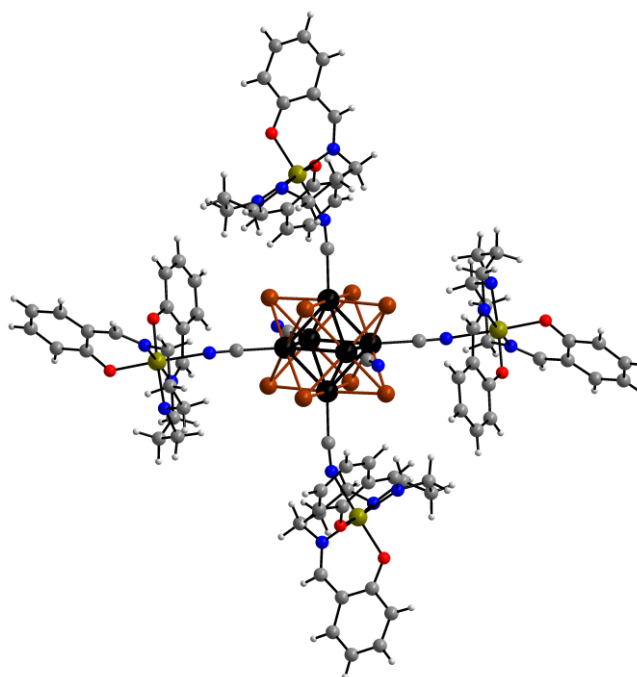


Рис. 23. Строение $[(CN)_2Re_6Se_8\{(CN)Fe(salten)\}_4]$

Молекулярный комплекс $[\{Cu(Me_6tren)\}_6Re_6Se_8(CN)_6](CF_3SO_3)_9$ (Me_6tren = трис(2-аминоэтил)амин) – один из серии подобных соединений, описанных в работе [45]. Для синтеза данного соединения раствор $(Bu_4N)_3[Re_6Se_8(CN)_6]$ в ацетонитриле добавляли по каплям к раствору $[(Me_6tren)Cu(CF_3SO_3)] \cdot (CF_3SO_3)$ в ацетонитриле. Затем смесь перемешивали и осаждали диэтиловым эфиром темно-зеленый порошок. Для получения темно-зеленых стержнеобразных кристаллов проводили диффузию паров диэтилового эфира в концентрированный раствор порошка в ацетонитриле. В данном соединении кластерный анион координирует катионы меди всеми шестью CN^- . В координационное окружение атома меди, кроме CN^- , входят четыре атома азота хелатного Me_6tren (рис. 24).

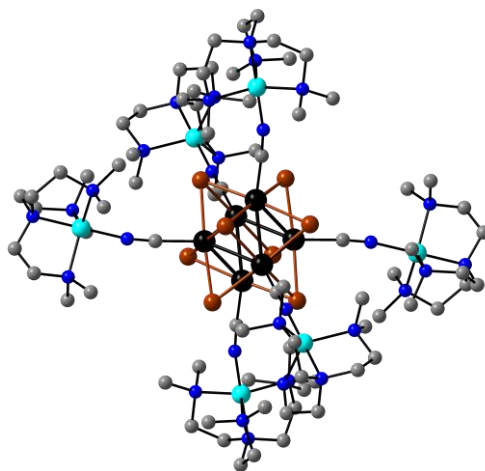


Рис. 24. Строение $[\{Cu(Me_6tren)\}_6]Re_6Se_8(CN)_6$, атомы водорода не показаны

Для получения красно-коричневого порошка $[MV][\{Mn(CH_3OH)_2\}\{Re_6Se_8(CN)_6\}]$ в воде растворяли $Mn(NO_3)_2$ и $MVCl_2$ (MV^{2+} = дикатион 1,1'-диметил-4,4'-бипиридила) и добавляли метанольный раствор $Na_4[Re_6Se_8(CN)_6]$. Монокристаллы $[MV][\{Mn(CH_3OH)_2\}\{Re_6Se_8(CN)_6\}]$, пригодные для PCA, получали диффузией соответствующих растворов [85]. Слои данного соединения образуются при соединении комплексных катионов $\{Mn(CH_3OH)_2\}^{2+}$ и кластерных анионов. Координационное окружение атомов Mn включает две молекулы CH_3OH и четыре мостиковых CN^- , лежащих в экваториальной плоскости. Полости между полимерными слоями заполняют катионы MV^{2+} , компенсирующие отрицательный заряд полимера. Для обмена MV^{2+} на H_2TMB^{2+} (H_2TMB^{2+} = дикатион *N,N,N',N'*-тетраметилбензидина) к порошку $[MV][\{Mn(CH_3OH)_2\}\{Re_6Se_8(CN)_6\}]$ добавляли водный раствор H_2TMBCl_2 , смесь перемешивали в атмосфере азота. В результате образовался осадок $[H_2TMB^{2+}]_x[MV^{2+}]_{1-x}[\{Mn(CH_3OH)_2\}\{Re_6Se_8(CN)_6\}]$ [85]. Полностью заместить MV^{2+} не удалось.

1.2.2. Синтез и строение октаэдрических халькоцианидных кластерных комплексов рения с катионами лантанидов

В данном разделе рассмотрены примеры соединений, содержащих октаэдрические кластерные комплексы рения, к которым координированы катионы или катионные комплексы лантанидов.

1.2.2.1. Синтез и строение кластерных комплексов с аква-комплексами лантанидов $[M(H_2O)_m]^{n+}$

Методика получения изоструктурных кластерных каркасных полимеров $[\{Ln(H_2O)_3\}\{Re_6Se_8(CN)_6\}] \cdot 3.5H_2O$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ и Lu) [86] состояла в следующем: к водному раствору $LnCl_3 \cdot xH_2O$ добавляли по каплям насыщенный раствор щавелевой кислоты и концентрированный раствор соляной кислоты. К полученной смеси добавляли водный раствор $K_4[Re_6Se_8(CN)_6] \cdot 3.5H_2O$. Раствор упаривали на воздухе при комнатной температуре. В результате образовывались темно-зеленые кристаллы. Координационное окружение атома лантанида – искаженная тетрагональная антипризма, образованная тремя атомами кислорода

молекул H_2O и пятью атомами азота CN^- соседних кластерных анионов. Длины связей $\text{Ln}-\text{N}$ и $\text{Ln}-\text{O}$ и объемы элементарных ячеек закономерно убывают с увеличением атомного номера лантанида.

Серия трехмерных каркасных полимеров $[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$), $[\{\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $[\{\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}]$ [87] была получена в результате реакции водного раствора $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с подкисленным HCl водным раствором соответствующей соли ($\text{EuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{GdCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{TbCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{DyCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{HoCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ErCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{TmCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{YbCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$). В изоструктурных соединениях, содержащих $\text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$, катионы лантанида разупорядочены по двум близлежащим позициям с различной заселенностью, давая в сумме полную заселенность двух позиций. Координационный полиэдр атома лантанида – искаженная тетрагональная антипризма, образованная четырьмя атомами азота CN^- соседних кластерных анионов (общих для двух позиций) и четырьмя атомами кислорода молекул воды. Каждый кластерный анион экваториальными CN^- -лигандами координирует четыре разупорядоченных атома лантанида, образуя каркас (рис. 25а). Объемы элементарных ячеек и длины связей $\text{Ln}-\text{N}$ и $\text{Ln}-\text{O}$ убывают с увеличением атомного номера лантанида. В структурах присутствует система водородных связей, включающая: $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ водородные связи между молекулами H_2O (2.70 Å); $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ связи между H_2O и CN^- (2.65 Å). Катионы в структуре представлены только Ln^{3+} , что позволяет сделать вывод о том, что кластерный анион находится в окисленной форме. Наличие окисленной формы кластерного аниона также было подтверждено измерением магнитной восприимчивости для соединения с Ho . В структуре $[\{\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}]$ атом иттербия разупорядочен по двум позициям. Два атома азота CN^- -лигандов разных кластерных анионов являются общими для двух позиций атомов иттербия. Дополнительно каждый атом иттербия координирован двумя атомами азота CN^- -лигандов разных кластерных анионов и четырьмя атомами кислорода, имеющими половинную заселенность. Таким образом, координационный полиэдр атома иттербия – тетрагональная антипризма ($KЧ = 8$). Каждый кластерный анион CN^- -лигандами координирует четыре разупорядоченных атома иттербия, образуя каркас (рис. 25б).

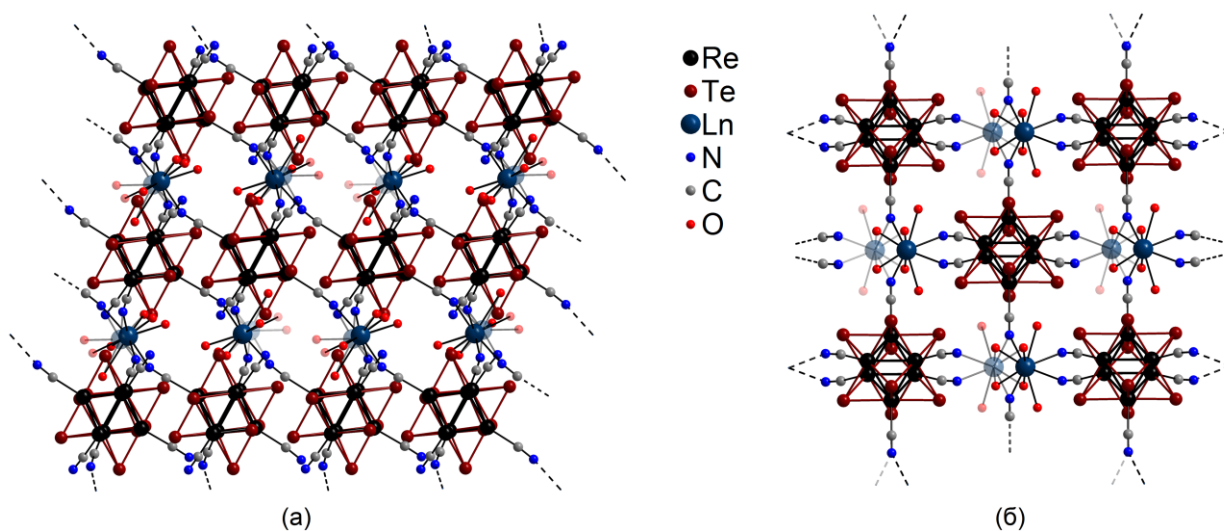


Рис. 25. Строение $[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) (а) и $[\{\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}]$ (б), атомы водорода и сольватные молекулы воды не показаны

В соединении $[\{\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ координационное окружение гадолиния – сильно-искаженная тетрагональная антипризма, образованная пятью атомами азота CN^- -лигандов соседних кластерных анионов и тремя атомами кислорода молекул воды ($\text{КЧ} = 8$) (рис. 26). Каждый кластерный анион связан с пятью разными атомами гадолиния, образуя трехмерный каркас. Результаты измерения магнитной восприимчивости подтверждают, что кластерный анион в данном соединении находится в окисленной форме. В полостях каркаса находятся три молекулы кристаллизационной воды, удерживаемые водородными связями с атомами азота CN^- -лигандов и атомами кислорода координированных молекул воды. Кратчайшие расстояния для $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ водородных связей между молекулами H_2O (2.81 Å); $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ связи между H_2O и CN^- (2.98 Å).

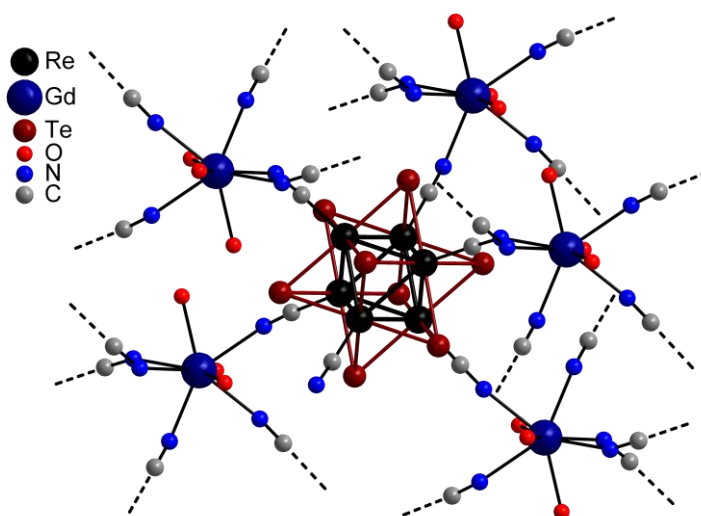


Рис. 26. Фрагмент $[\{\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}]$, атомы водорода не показаны

Изоструктурные соединения $[(\text{H})\{\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[(\text{H})\{\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образуются в результате упаривания на воздухе смеси водного раствора $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$ и водного раствора $\text{YbCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, подкисленного HCl [88]. В данных соединениях пара разупорядоченных катионов окружена двенадцатью «легкими» атомами, находящимися на расстоянии от 1.87(3) до 2.80(3) Å. Координационное окружение катионов – искаженная тетрагональная антипризма, образованная четырьмя атомами азота CN^- -лигандов кластерных анионов и четырьмя атомами кислорода молекул воды. Расположенные в экваториальной плоскости кластерного комплекса CN^- участвуют в координации к катиону лантанида. Это приводит к образованию трехмерного плотноупакованного каркаса (рис. 27). Отрицательный заряд каркаса компенсируется H^+ , положение которого в структуре определено по расстоянию между двумя соседними нуклеофильными атомами (два атома азота цианогрупп расположены на расстоянии 2.668 Å, что свидетельствует о наличии сильной водородной связи). Наличие локализованного H^+ подтверждено методом ^1H ЯМР на соединении с лютецием.

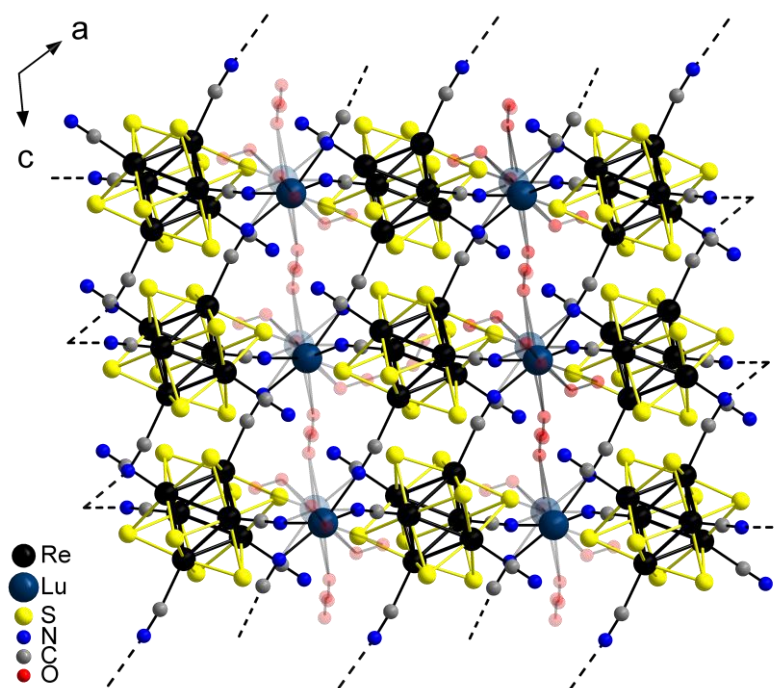


Рис. 27. Упаковка $[(\text{H})\{\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вдоль оси b

В работе [89] описан синтез двух трехмерных каркасов $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot \text{H}_2\text{O}$. Соединения получали в аналогичных условиях: смесь $\text{LaCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{NdCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ помещали в стеклянную ампулу и добавляли водно-аммиачный раствор до pH 9.

Ампулу запаивали и выдерживали в течение двух суток при 140°C, затем ампулу постепенно охлаждали. В данных соединениях шесть атомов азота CN⁻ и три молекулы воды образуют координационную сферу катионов лантанидов. Все шесть CN⁻-лигандов кластерного аниона участвуют в координации к катиону лантанида, образуя трехмерный каркас с коэффициентом упаковки 69 %. На основе магнитных свойств и стехиометрии полученных соединений был сделан вывод о том, что в ходе реакции кластерный анион [Re₆Te₈(CN)₆]⁴⁻ претерпевает одноэлектронное окисление кислородом, растворенным в воде.

В присутствии DMF были получены три изоморфных соединения (H₃O){Ln(DMF)₃(H₂O)₃}[Re₆Se₈(CN)₆] (Ln = Nd, Pr, Ho) [90]. Для синтеза этих каркасов к водному раствору соответствующей соли (NdCl₃·6H₂O, PrCl₃·6H₂O, HoBr₃·8H₂O) добавили K₄[Re₆Se₈(CN)₆]·3.5H₂O в DMF (6.7:1) (молекулы DMF играют структурообразующую роль). Координационное окружение лантанида в этих соединениях составляют три атома азота CN⁻-лигандов соседних кластерных анионов, три атома кислорода молекул H₂O и три атома кислорода молекул DMF. Таким образом КЧ = 9 и координационный полиэдр – искаженная трехшапочная тригональная призма, верхнее основание которой образовано тремя атомами азота, а нижнее – атомами кислорода молекул воды и DMF, которые разупорядочены по двум позициям. Три из шести CN⁻ каждого кластерного аниона, находящиеся в осевом положении относительно кластерного ядра, образуют мостиковые связи с катионными комплексами лантанида и таким образом вовлечены в образование трехмерного координационного каркаса. В каркасе есть каналы, поверхность которых образована атомами азота терминальных CN⁻-лигандов и молекулами воды, координированными к катионам лантанида. В пространстве вне каналов расположены координированные молекулы DMF. Коэффициентом упаковки каркаса равен 53 %. Диаметр каналов составляет от 8.7 Å в «узких» до 12.0 Å в «широких» местах (рис. 28).

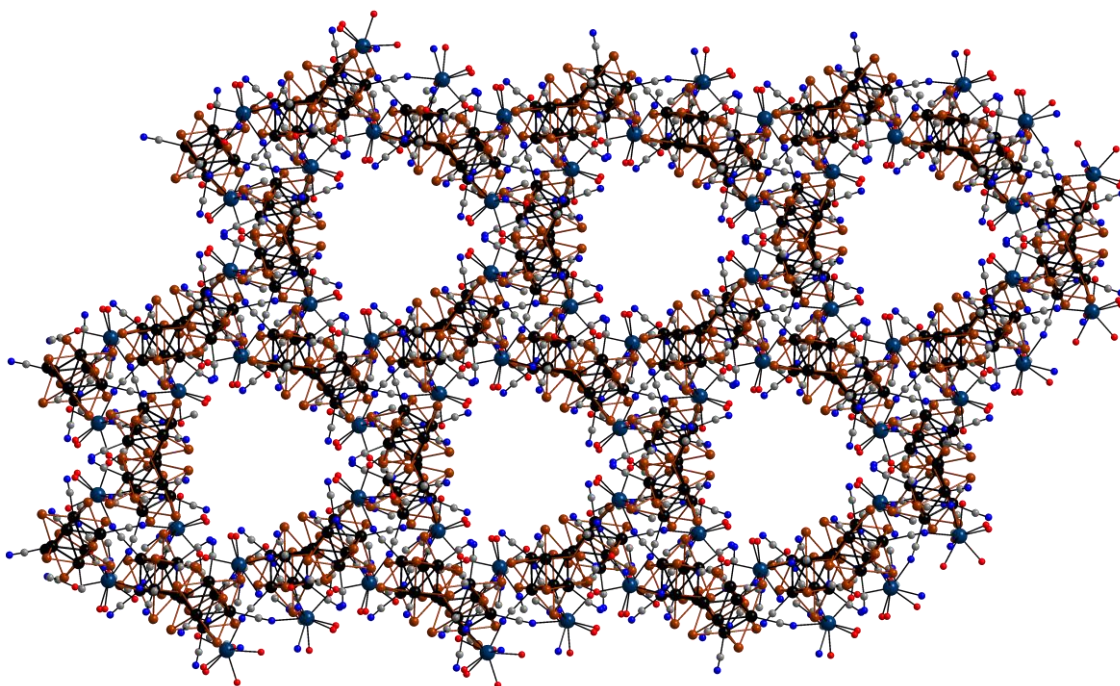


Рис. 28. Упаковка $(\text{H}_3\text{O})\{\text{Ln}(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})_3\}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вдоль оси c , атомы водорода и сольватные молекулы воды не показаны

1.2.2.2. Синтез и строение кластерных комплексов с аква-комплексами лантанидов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_m]^{n+}$ в присутствии полиспиртов

Серия изоструктурных соединений $[\text{Ln}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_4][\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) была получена в результате упаривания растворов, полученных смешением водного раствора кластерной соли ($\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$ или $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$) с водным раствором хлорида лантанида ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), к которому добавляли глицерин [91]. Соединения имеют ионное строение. В качестве катиона выступает димерный комплекс, в котором два атома лантанида связаны двумя молекулами глицерина (вторичный атом кислорода молекул глицерина депротонирован). Дополнительно каждый атом лантанида координирован двумя молекулами глицерина: бидентатно и тридентатно. Координационное окружение атома лантанида в этих соединениях – тригональная трехшапочная призма, образованная девятью атомами кислорода глицерина, $\text{KЧ} = 9$. Упаковка показана на рис. 29. Катионные и анионные комплексы связаны системой водородных связей, включающих: $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ связи между H_2O и CN^- (2.70 Å) и $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ связи между молекулами H_2O (2.79 Å).

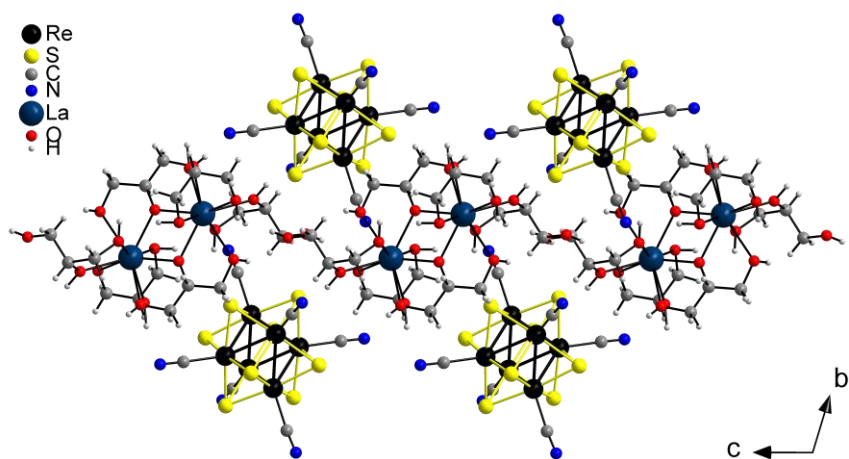


Рис. 29. Упаковка $[\text{Ln}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_4][\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]$ вдоль оси a

В результате медленного упаривания водного раствора, полученного добавлением к раствору $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ эритрола и $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, образовались кристаллы $\text{K}[\{\text{Nd}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [92]. Координационное окружение неодима – трехшпичная тригональная призма, образованная атомом азота CN^- -лиганда, четырьмя атомами кислорода молекул эритрола и четырьмя атомами кислорода молекул воды, $\text{KЧ} = 9$. В координационную сферу неодима входят два бидентатно-мостиковых лиганда – эритрола. Каждый такой лиганд двумя парами атомов кислорода связан с соседними атомами неодима, «сшивая» их в бесконечную цепочку, которая соединяется с соседней через *транс*- CN^- лиганды кластерных анионов, образуя полимерный слой (рис. 30). Между слоями находятся катионы калия и кластерные анионы, неучаствующие в координации к катионным комплексам неодима. В структуре имеется сложная система водородных связей, включающая атомы кислорода кристаллизационной воды и эритрола (расстояния варьируются в диапазоне 2.64 – 2.98 Å), $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ связи между H_2O и CN^- (2.83 Å).

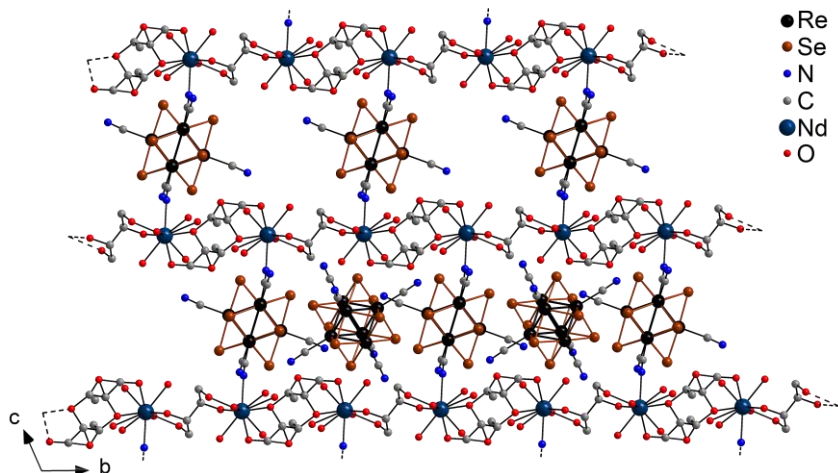


Рис. 30. Фрагмент упаковки $[\{\text{Nd}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$ вдоль оси a

При медленном упаривании на воздухе водного раствора, полученного добавлением к водному раствору $K_4[Re_6Se_8(CN)_6] \cdot 3.5H_2O$ эритрола ($C_4H_{10}O_4$) и $YbCl_3 \cdot 6H_2O$, был получен $[\{Yb_2(C_4H_9O_4)_2(H_2O)_2\}\{Re_6Se_8(CN)_6\}] \cdot 5H_2O$ [92]. Координационное окружение Yb^{3+} – искаженный тригональный додекаэдр, образованный атомом азота CN^- кластерного аниона, пятью атомами кислорода молекул эритрола и двумя атомами кислорода молекул воды, КЧ = 8. Два атома иттербия связаны двумя молекулами мостикового эритрола, образуя димерный катионный комплекс, который соединяет CN^- -лигандами соседние кластерные анионы в цепочку. Цепочки связаны друг с другом системой водородных связей. Молекулы сольватной воды находятся между цепочками и связаны водородными связями друг с другом, с атомами кислорода эритрола и координированной водой. Упаковка в соединении показана на рис. 31.

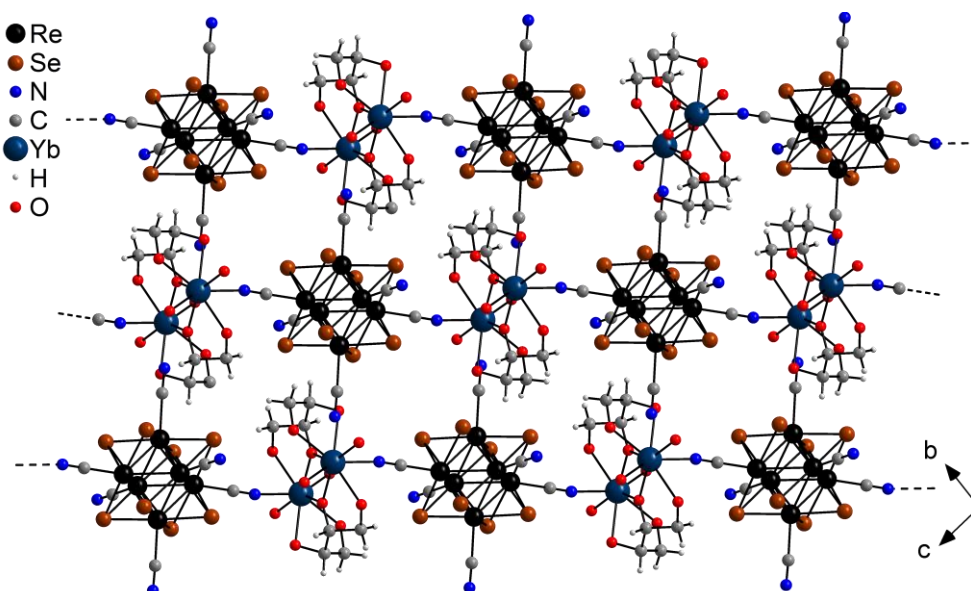


Рис. 31. Упаковка $[\{Yb_2(C_4H_9O_4)_2(H_2O)_2\}\{Re_6Se_8(CN)_6\}] \cdot 5H_2O$ вдоль оси а, сольватные молекулы воды не показаны

Для получения слоистого полимера $[\{Tb_2(C_4H_9O_4)_2(C_4H_{10}O_4)\}\{Re_6Se_8(CN)_6\}] \cdot 4H_2O$ смесь $K_4[Re_6Se_8(CN)_6] \cdot 3.5H_2O$, $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ и эритрол помещали в ампулу, добавляли воду и запаивали. Ампулу нагревали до $110^\circ C$ в течение суток и охлаждали вместе с печью [92]. В данном соединении координационное окружение тербия – искаженный тригональный додекаэдр, образованный двумя атомами азота CN^- -лигандов соседних кластерных анионов и шестью атомами кислорода молекул эритрола, таким образом, КЧ = 8. Две молекулы эритрола у которых депротонирован вторичный атом кислорода

связывают два атома тербия, которые образуют димерный комплекс, связывающий CN⁻ мостиками соседние кластерные анионы. Дополнительно димерные комплексы «сшиваются» монодентатно координированными молекулами эритрола. Каждый кластерный анион CN⁻-лигандами, находящимися в экваториальной плоскости, связан с четырьмя димерными катионами, образуя слой. В слое димерные комплексы связаны кластерными анионами и одной молекулой эритрола. Молекулы сольватной воды находятся в пространстве между цепочками и связаны сложной системой водородных связей друг с другом (O–H···O связи 2.63 Å), с атомами кислорода эритрола (O–H···O связи 3.01 Å) и атомами азота CN⁻ (O–H···N связи (2.74 Å)). Упаковка в соединении показана на рис. 32.

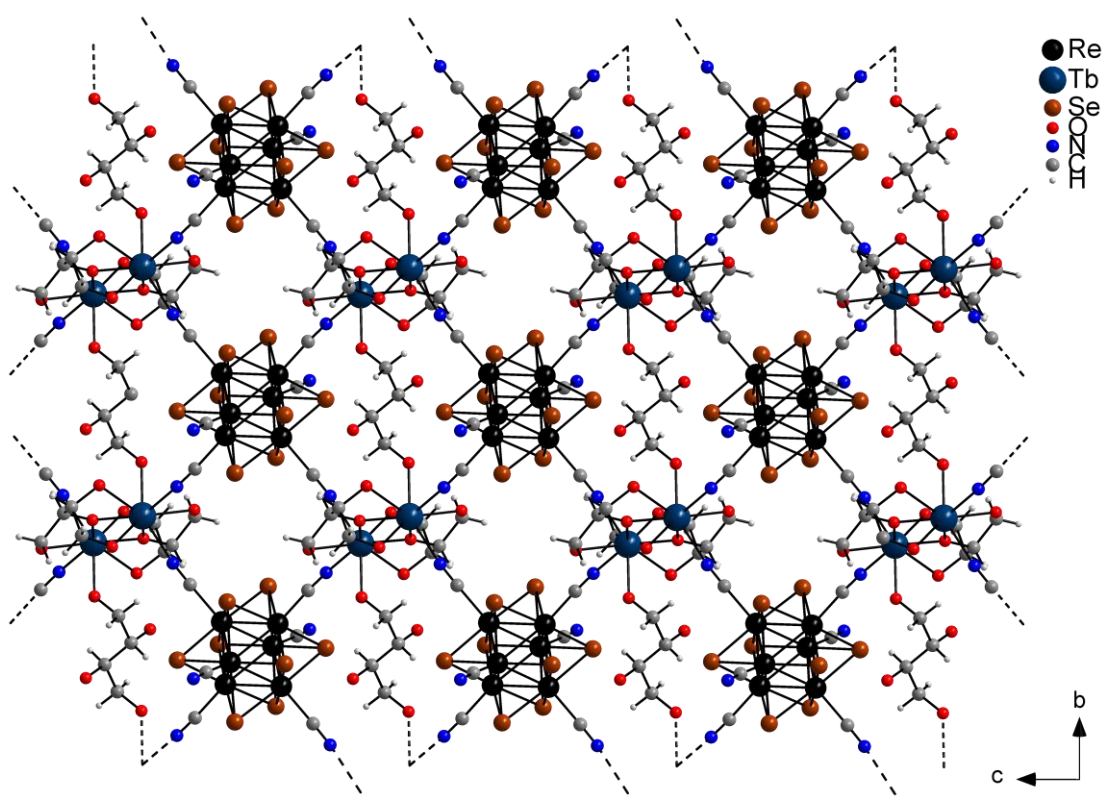


Рис. 32. Упаковка $[\{\text{Tb}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4)\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ вдоль оси a , сольватные молекулы воды не показаны

1.2.2.3. Синтез и строение кластерных комплексов с аква-комплексами лантанидов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_m]^{n+}$ в присутствии 2,2'-бипиридила (bpy)

В работе [93] описан способ получения трехмерного полимера $[\{\text{Nd}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$, который синтезировали наслаиванием раствора $\text{NdCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и bpy в этаноле на заранее приготовленный водный раствор кластерного комплекса. Раствор готовили следующим образом: насыщенную бромом воду

добавляли к водному раствору $K_4[Re_6Se_8(CN)_6] \cdot 3.5H_2O$. Цвет раствора изменялся с оранжевого на зеленый. Полученный раствор помещали в тонкую стеклянную пробирку. Через трое суток в средней части пробирки образовались темно-зеленые кристаллы $[\{Nd(bpy)_2(H_2O)\}\{Re_6Se_8(CN)_6\}]$. В данном соединении координационное окружение атома неодима – искаженная одношапочная тетрагональная антипризма, образованная атомом кислорода H_2O , четырьмя атомами азота двух молекул bpy и четырьмя атомами азота CN^- кластерных анионов, КЧ = 9. Каждый кластерный анион связан с четырьмя различными атомами неодима CN^- -лигандами, расположенными в экваториальной плоскости. Оставшиеся CN^- -лиганды не участвуют в связывании (рис. 33). Отсутствие однозарядных катионов в структуре и цвет кристаллов косвенно подтверждает то, что кластерный анион находится в окисленной форме.

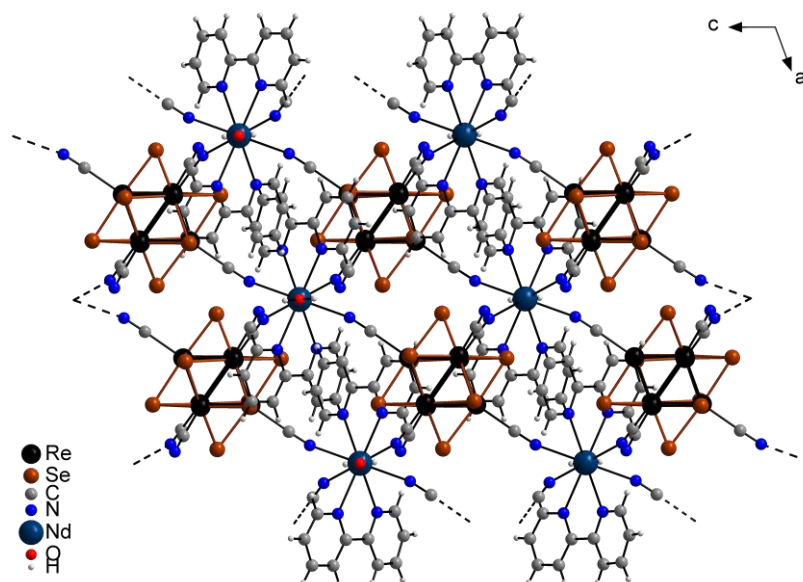


Рис. 33. Упаковка $[\{Nd(bpy)_2(H_2O)\}\{Re_6Se_8(CN)_6\}]$ вдоль оси b

Для синтеза $Pr_4N[\{Nd(bpy)(H_2O)_4\}\{Re_6Se_8(CN)_6\}] \cdot 2H_2O$ [93] смесь водного раствора $K_4[Re_6Se_8(CN)_6] \cdot 3.5H_2O$ с добавлением $NdCl_3 \cdot 6H_2O$, Pr_4NBr и bpy нагревали с обратным холодильником. В результате упаривания сформировались оранжевые кристаллы $Pr_4N[\{Nd(bpy)(H_2O)_4\}\{Re_6Se_8(CN)_6\}] \cdot 2H_2O$. Координационное окружение неодима – сильно искаженная тригональная трехшапочная призма, образованная четырьмя атомами кислорода молекул H_2O , двумя атомами азота молекулы bpy и тремя атомами азота CN^- -лигандов трех разных кластерных анионов, КЧ = 9. Соединение имеет слоистое строение за счет того, что каждый кластерный анион через три CN^- -лиганда, находящихся в *гран*-положении, связан с тремя

атомами неодима. При этом два CN^- участвуют в образовании связей в пределах одного (верхнего или нижнего) уровня, а третий CN^- «сшивает» два уровня в один сдвоенный слой (рис. 34). Молекулы *bpy* направлены внутрь слоя. Между слоями расположены катионы тетра-*n*-пропиламмония, компенсирующие отрицательный заряд слоев. В структуре наблюдается сеть водородных связей, удерживающая молекулы кристаллизационной воды, связанные с неучаствующими в координации к атомам неодима CN^- . Кратчайшее расстояние между атомами азота CN^- и кислорода H_2O $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ связи равно 2.75 Å, а $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ между соседними молекулами H_2O равно 2.60 Å.

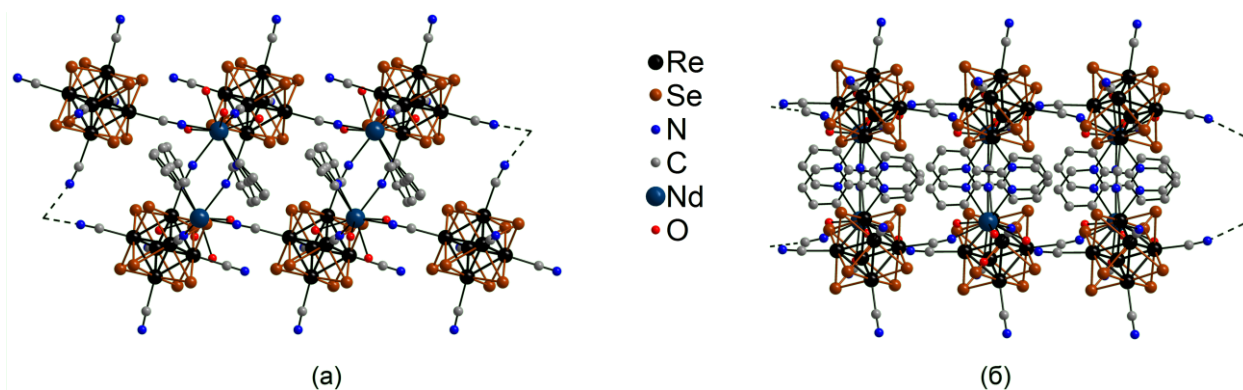


Рис. 34. Упаковка $\text{Pr}_4\text{N}[\{\text{Nd}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вдоль оси *a* (а) и *b* (б), атомы водорода, Pr_4N^+ , сольватные молекулы воды не показаны

Красно-коричневые кристаллы слоистого соединения $[\{\text{Nd}(\text{bpy})(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}]\cdot\text{EtOH}$, получали аккуратным наслаиванием раствора $\text{NdCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и *bpy* в этаноле на водный раствор $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [93]. Координационное окружение атома неодима – искаженная тригональная трехшапочная призма, образованная атомом кислорода молекулы этанола, двумя атомами кислорода молекул H_2O , двумя атомами азота молекулы *bpy* и четырьмя атомами азота CN^- -лигандов трех разных кластерных анионов, КЧ = 9. На верхний и нижний уровень слоя приходится три *oc*- CN^- , а четвертый – связывает верхний и нижний уровень в сдвоенный слой. Электронейтральные слои объединены системой водородных связей ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ 2.70 Å). Молекула кристаллизационного этанола удерживается в межслоевом пространстве за счет водородных связей с атомами азота CN^- (2.82 Å) и кислорода H_2O (2.65 Å) (рис. 35).

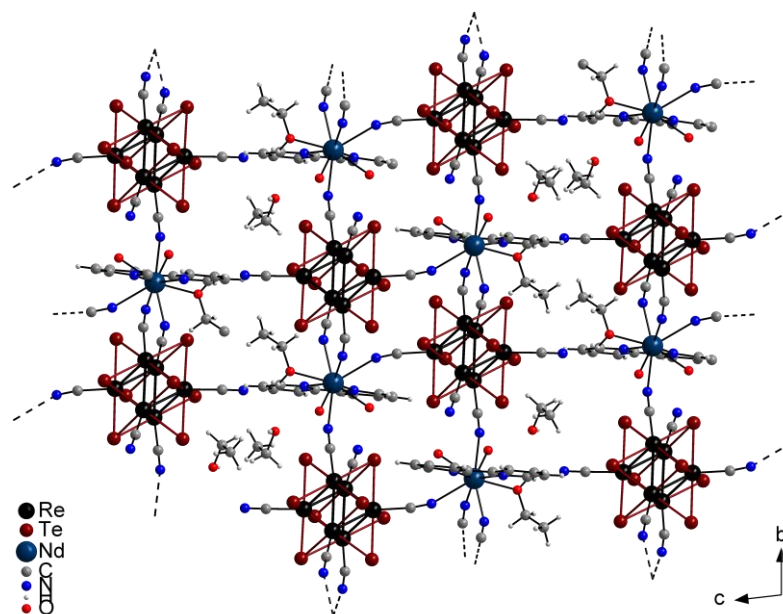


Рис. 35. Фрагмент упаковки $[\{\text{Nd}(\text{bpy})(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}]\cdot\text{EtOH}$ вдоль оси a

1.2.3. Синтез и строение октаэдрических халькоцианидных кластерных комплексов рения с катионами SnMe_3^+

В зависимости от продолжительности нагрева нерастворимого осадка, образующегося при добавлении к водному раствору $(\text{Me}_4\text{N})_4\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\cdot 3.33\text{H}_2\text{O}$ избытка SnMe_3Cl , были получены $[\{(\text{SnMe}_2)_4(\mu_3\text{-O})_2\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$ (длительность синтеза 7 суток) и $[(\text{SnMe}_2)_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\{(\text{SnMe}_3)_2\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$ (длительность синтеза 3-ое суток) [94]. В трехмерном плотноупакованном каркасе $[\{(\text{SnMe}_2)_4(\mu_3\text{-O})_2\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$ координационное окружение атомов олова различно: Sn1 – сильно искаженная тригональная бипирамида, образованная двумя атомами углерода метильных групп и одним атомом μ_3 -кислорода, лежащими в экваториальной плоскости, в аксиальных положениях находятся атом азота CN^- и атом μ_3 -кислорода, КЧ = 5; Sn2 – искаженная тригональная бипирамида, образованная двумя атомами углерода метильных групп и атомом азота CN^- -лиганда кластерного аниона, лежащими в экваториальной плоскости, в аксиальных положениях находятся атом азота CN^- и атом μ_3 -кислорода, КЧ = 5. Два, из четырех, атома олова образуют по одной связи с разными кластерными анионами и два образуют по две связи с кластерными анионами так, что суммарно на катион $[(\text{SnMe}_2)_4(\mu_3\text{-O})_2]^{4+}$ приходится шесть связей. В цепочечном полимере $[(\text{SnMe}_2)_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\{(\text{SnMe}_3)_2\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$ координационное окружение атома олова – тригональная бипирамида, образованная тремя атомами

углерода, лежащими в экваториальной плоскости и двумя атомами азота CN^- кластерного аниона, $KЧ = 5$. Каждый такой атом олова образует пару связей с двумя соседними кластерными анионами. Каждый кластерный анион CN^- -лигандами, расположенными в экваториальной плоскости, координирует четыре атома олова, образуя цепочки. Между цепочками располагаются комплексные катионы $[(SnMe_2)_4(\mu_3-O)_2(\mu_2-OH)_2(H_2O)_2]^{2+}$, компенсирующие отрицательный заряд цепочек. В данном катионе координационное окружение у атомов олова – искаженная тригональная бипирамида, образованная у двух атомов двумя атомами углерода метильных групп и атомом μ_3-O , лежащими в экваториальных позициях, атомами кислорода H_2O и μ_2-OH в вершинах, а у двух других теми же атомами в экваториальных позициях, но с атомами кислорода μ_2-OH и μ_3-O в вершинах.

Цепочечный полимер $[(SnMe_3)_2(OH)]_2\{SnMe_3\}_2\{Re_6S_8(CN)_6\}$ может быть получен различными способами: в результате диффузии $SnMe_3Cl$ в газовой фазе; при упаривании раствора, полученного последовательным добавлением к водному раствору $KCs_3[Re_6S_8(CN)_6]$ водного раствора $SnMe_3Cl$ и раствора аммиака; при кипячении водного раствора $KCs_3[Re_6S_8(CN)_6]$ к которому добавляли избыток $SnMe_3Cl$ [94]. В независимой части данного полимера содержится три атома олова. Координационное окружение $Sn1$ и $Sn2$ – тригональная бипирамида, где углероды метильных групп находятся в экваториальной плоскости, атомы азота CN^- расположены в аксиальных положениях у $Sn1$, а у $Sn2$ – атом азота CN^- и атом кислорода мостиковой OH^- . Координационное окружение $Sn3$ – искаженный тетраэдр, основание которого образовано атомами углерода метильных групп, и в вершине находится атом кислорода мостиковой OH^- . Каждый кластерный анион CN^- -лигандами, расположенными в экваториальной плоскости, координирует четыре атома олова, образуя цепочки. Кроме того, каждый кластерный анион дополнительно координирован фрагментом $[(SnMe_3)_2(OH)]^+$, который образован атомами $Sn1$ и $Sn2$.

Темно-красные кристаллы цепочечного полимерного соединения $Cs[\{Me_3Sn\}_3\{Re_6Se_8(CN)_6\}]$ [95] образуются в результате упаривания водного раствора $Cs_3KRe_6Se_8(CN)_6$, к которому предварительно добавляли раствор $SnMe_3Cl$. При замене исходного кластерного комплекса на $(Me_4N)_4[Re_6Se_8(CN)_6] \cdot 3.33H_2O$ в тех же условиях образуются оранжевые кристаллы соединения

$(\text{Me}_4\text{N})_2[\{\text{SnMe}_3(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$, имеющего ионное строение [94]. Координационное окружение олова в этих соединениях – тригональная бипирамида, образованная атомами углерода, находящимися в экваториальной плоскости, а в аксиальных положениях, в случае полимера расположены атомы азота CN^- , в случае ионного соединения – атом азота CN^- -лиганда и атом кислорода H_2O , КЧ = 5. В цепочечном полимере два соседних кластерных аниона связаны друг с другом тремя мостиками через атомы олова, таким образом соединяясь в цепь (рис. 36).

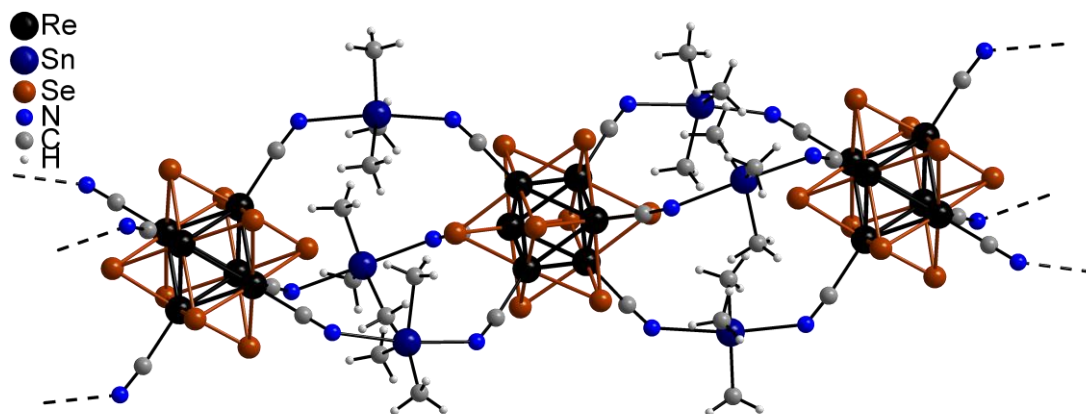


Рис. 36. Фрагмент цепочечного полимера $[\{\text{Me}_3\text{Sn}\}_3\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$

В $(\text{Me}_4\text{N})_2[\{\text{SnMe}_3(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$ кластерный анион *транс*-лигандами координирует два атома олова, образуя комплексный ион, заряд которого компенсируют два катиона тетраметиламмония. При использовании водно-аммиачного раствора $\text{Cs}_3\text{KRe}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6$ в аналогичных условиях образуются оранжевые кристаллы $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3(\text{OH})_2][\{\text{Me}_3\text{Sn}\}_3\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$ [95]. В структуре есть шесть кристаллографически независимых атома олова. Координационное окружение атомов Sn1, Sn2, Sn3, Sn5 – тригональная бипирамида, образованная атомами углерода метильных групп, находящимися в экваториальной плоскости, а в аксиальных положениях для Sn1, Sn2 и Sn3 атомы азота CN^- , а для Sn5 двумя атомами кислорода мостиковых OH^- , КЧ = 5. Координационное окружение атомов Sn4 и Sn6 – искаженный тетраэдр, образованный тремя атомами углерода метильных групп и атомом кислорода мостиковой OH^- , КЧ = 4. Каждый кластерный анион координирует шесть соседних атомов олова, образуя трехмерный каркас (рис. 37). В полостях находятся катионы $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3(\text{OH})_2]^+$, в которых три атома олова (Sn4, Sn5 и Sn6) связаны двумя $\mu_2\text{-OH}^-$ мостиками.

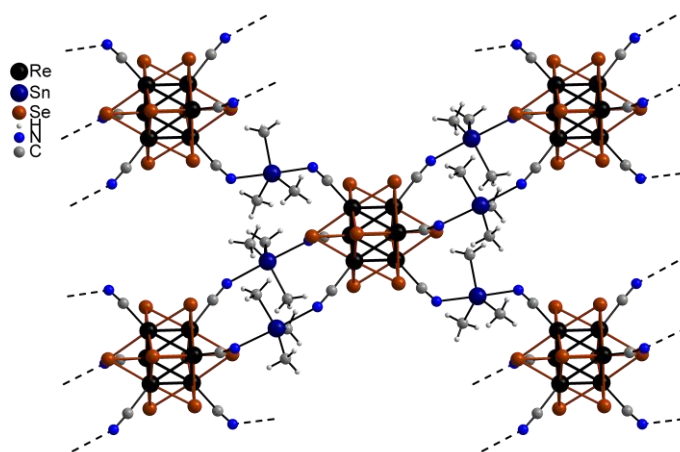


Рис. 37. Структура $[\{Me_3Sn\}_3\{Re_6Se_8(CN)_6\}]$

Выдерживание в течение недели смеси водного раствора $SnMe_3Cl$, подкисленного HCl , и водного раствора $Cs_3KRe_6Se_8(CN)_6$ привело к образованию темно-зеленых игольчатых кристаллов $[\{Me_3Sn(H_2O)\}_2\{Me_3Sn\}\{Re_6Se_8(CN)_6\}] \cdot H_2O$ [95]. Координационное окружение атомов олова – тригональная бипирамида, где атомы углерода метильных групп находятся в экваториальной плоскости, а в аксиальных положениях атомы азота CN^- или атом кислорода H_2O . В соединении кластерный анион находится в окисленной форме. Два *цис*- CN^- лиганда кластерного аниона координируют два атома олова, образуя зигзагообразные цепочки. Дополнительно каждый кластерный анион координируется к двум $[Me_3Sn(H_2O)]^+$ (рис. 38). Молекула кристаллизационной H_2O связана водородной связью с атомом азота некоординированного CN^- -лиганда кластерного аниона (расстояние 2.81 Å).

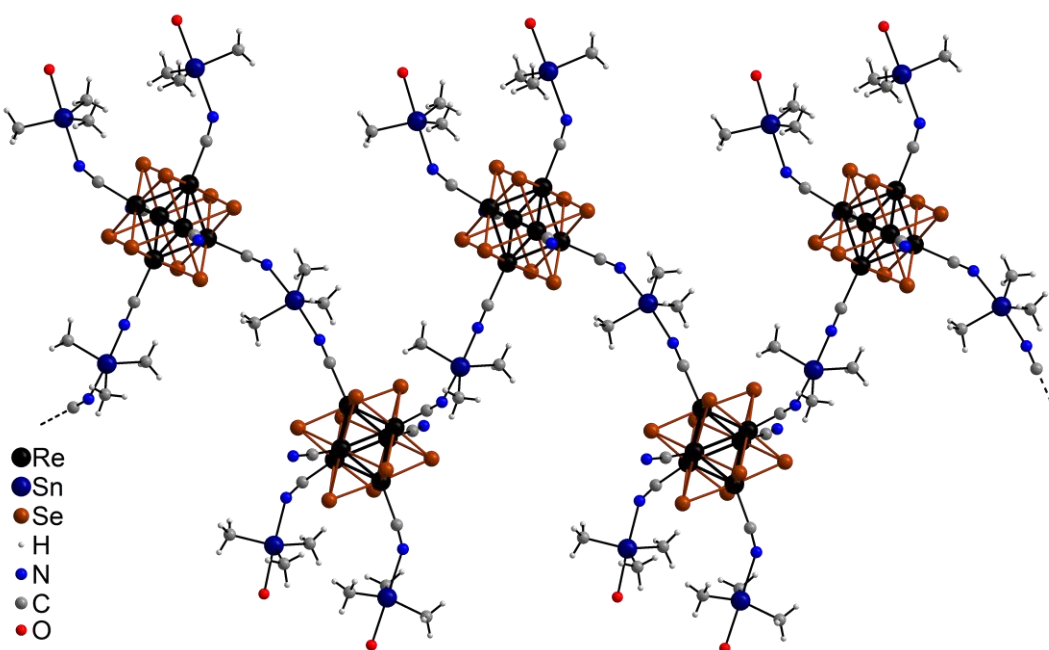


Рис. 38. Фрагмент цепочечного полимера $[\{Me_3Sn(H_2O)\}_2\{Me_3Sn\}\{Re_6Se_8(CN)_6\}]$

При пропускании электрического тока 2 μA через раствор, полученный добавлением к водному раствору $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ водного раствора SnMe_3Cl , образуются зеленые игольчатые кристаллы $[(\text{SnMe}_3)_3\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ [96]. В структуре к каждому кластерному аниону через CN^- координированы по шесть атомов олова, формируя трехмерный каркас. Координационное окружение олова – тригональная бипирамида, образованная атомами углерода, находящимися в экваториальной плоскости и атомами азота CN^- (рис. 39). Плотнупакованная структура состоит из двух взаимопроникающих каркасов.

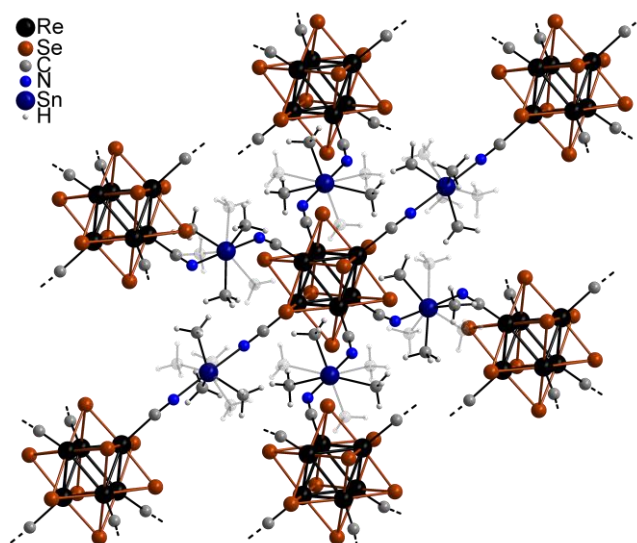


Рис. 39. Строение $[(\text{SnMe}_3)_3\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$

1.2.4. Синтез и строение октаэдрических халькоцианидных кластерных комплексов рения с органическими катионами

Известно несколько примеров получения кластерных халькоцианидных комплексов рения с органическими катионами методом электрокристаллизации. Так в 2003 году электрокристаллизацией в Н-образной ячейке при постоянном токе 0.5 мкА после выдерживания в течение двух недель раствора EDT-TTF-CONHMe в $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_3\text{CN}$ (1:1) и раствора $(\text{PPh}_4)_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ получили блестящие черные кристаллы $[\text{EDT-TTF-CONHMe}]_6[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6](\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$ [97]. В 2005 году этот же коллектив авторов опубликовал работу, в которой сообщается о синтезе $(\text{EDT-TTF-CONH}_2)_6[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ [98]. Для получения этого соединения EDT-TTF-CONH₂ окисляли в присутствии $(\text{PPh}_4)_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ в смеси свежеперегнанного ацетонитрила и тетрагидрофурана (1:1). Электрокристаллизацию выполняли в двухкамерной ячейке с платиновым электродом при постоянном токе. В резуль-

тате образовались октаэдрические черные кристаллы. Кроме того, электрокристаллизацией в двухкамерной ячейке при постоянном токе при комнатной температуре из EDT-TTF и раствора $(PPh_4)_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ в смеси CH_3CN -ТГФ (6:1), содержащего 1,4-бис(иодофенил)бензол после двух недель выдерживания получали черные кристаллы $(EDT-TTF)_8[1,4-bis(iodoethynyl)benzene][Re_6Se_8(CN)_6]$ [99].

В работе [100] обсуждается синтез серии ионных соединений с общей формулой $[C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3]_4[Re_6Q_8(CN)_6]$ ($n=14, 18; Q = Te; n= 16; Q = S, Se, Te$). Данные соединения получали при перемешивании смеси водного раствора $K_4[Re_6Q_8(CN)_6]$ ($Q = S, Se, Te$) с раствором поверхностно-активного вещества (ТТАВr, $C_{14}H_{29}N(CH_3)_3Br$; СТАВr, $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$; ОТАВr, $C_{18}H_{37}N(CH_3)_3Br$) в смеси вода/ацетон (3:2). Пригодные для PCA пластинчатые оранжево-красные кристаллы $[C_{14}H_{29}N(CH_3)_3]_4[Re_6Te_8(CN)_6]$ и $[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ получали медленным упариванием растворов.

Для синтеза $KAT_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ [101] к водному раствору $KCs_3[Re_6S_8(CN)_6]$ добавляли раствор КАТ-Вr в горячем этаноле. Сразу после смешения образуется светло-желтый осадок. Смесь нагревали с обратным холодильником при перемешивании до завершения реакции. Для синтеза $KAT_3[Re_6Se_8(CN)_6]$ к коричнево-оранжевому водному раствору $KCs_3[Re_6S_8(CN)_6]$ добавляли по каплям жидкий бром. Раствор немедленно изменял цвет на зеленый. Раствор перемешивали и добавляли раствор КАТ-Вr в горячем этаноле, что приводило к немедленному образованию светло-зеленого осадка. Смесь нагревали с обратным холодильником при перемешивании до завершения реакции, охлаждали до комнатной температуры и наслаивали дихлорметан. Органическую фазу отделяли, сушили над $MgSO_4$ и упаривали, что приводило к получению зеленого продукта [101].

1.3. Методы синтеза октаэдрических халькогидроксидных кластерных комплексов рения

Первые сведения об октаэдрических халькогидроксидных кластерных комплексах рения относятся к 2005 году [17]. Авторы предложили оригинальный метод деполимеризации кластерных соединений $\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_2$ и $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$, заключающийся в проведении реакции в стеклоуглеродном тигле на воздухе в расплаве KOH при нагревании до 280°C в случае тио-соединения и 200°C в случае селенидного. После перекристаллизации из воды выделили соединения следующего состава: $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Аналогично были получены $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [102]. Интересно отметить, что продукт реакции (нагревание до 280°C) $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$ и KOH , перекристаллизованный из водного раствора CsCl в присутствии HCl , образует $\text{Cs}_{11}(\text{H}_3\text{O})[\text{Re}_6\text{Se}_4\text{O}_4\text{Cl}_6]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, в котором четыре атома кислорода занимают грань куба Se_4O_4 [103]. Позднее реакцией с расплавом CsOH и перекристаллизацией из воды были выделены $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [104].

В работе [26] сообщается о первых примерах координационных полимеров основанных на октаэдрических халькогидроксидных кластерных комплексах рения и катионах щелочноземельных металлов: каркасные $[\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]$ и $[\{\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_8\}\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]$, цепочечные $[\{\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\}\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) (рис. 40). Соединения получены смешением водных растворов хлоридов или нитратов соответствующего металла с $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Этим же способом был получен молекулярный комплекс $[\{\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5\}_2\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [26].

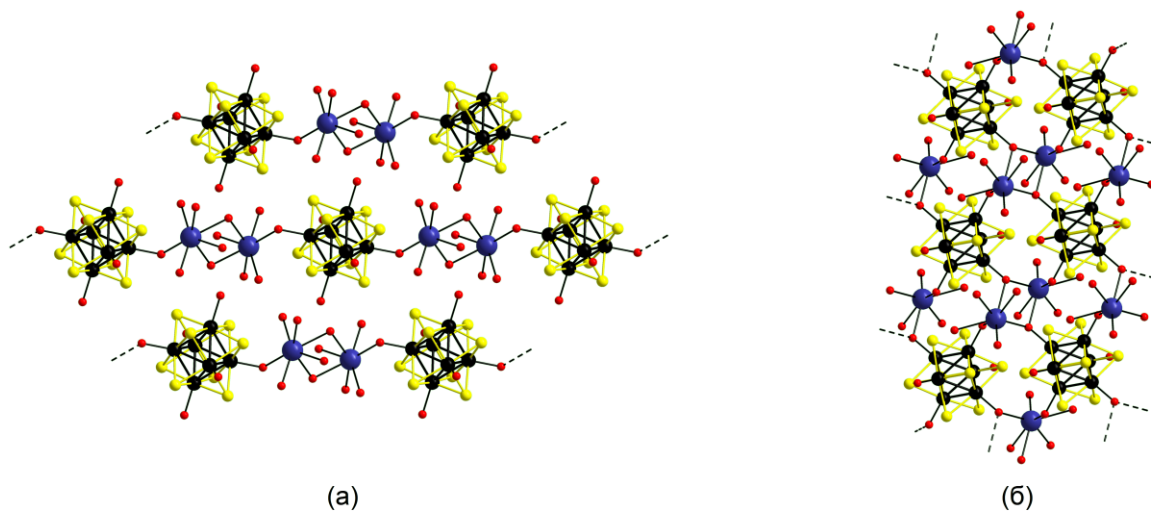


Рис. 40. Структура $[\{\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\}\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]$ (а) и $[\{\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_8\}\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]$ (б)

Бидентатное связывание Cu^{2+} с кластерным анионом $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ через $\mu_3\text{-S}$ и атом O было обнаружено в молекулярном соединении $[\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\}_2\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_4(\mu\text{-OH})_2\}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (рис. 41), которое синтезировали наслаиванием в тонкой пробирке на водный раствор $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ раствора, приготовленного растворением $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в концентрированном аммиачном растворе [27].

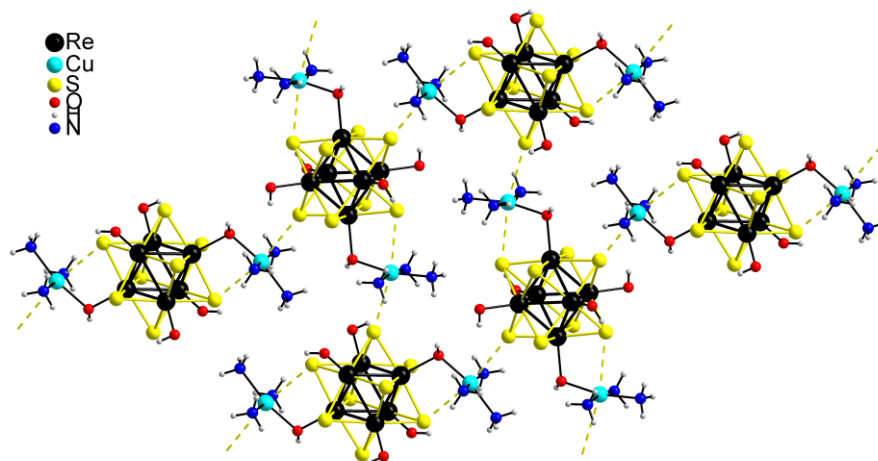


Рис. 41. Строение $[\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\}_2\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_4(\mu\text{-OH})_2\}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, пунктирной линией показаны $\text{Cu}\cdots\text{S}$ взаимодействия, сольватные молекулы воды не показаны

Первые примеры соединений октаэдрических кластерных халькогенидных комплексов рения координированных анионами карбоновых кислот были описаны в работе [19]. Соединения $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{HCOO})_6]$ и $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{HCOO})_6]$ (рис. 42а) получали при упаривании в открытом сосуде при комнатной температуре раствора, полученного после длительного перемешивания мутного желтого раствора $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в концентрированной муравьиной кислоте. Аналогичным образом, используя ледяную уксусную кислоту, получали оранжевые кристаллы $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CH}_3\text{COO})_6]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (рис. 42б) [21].

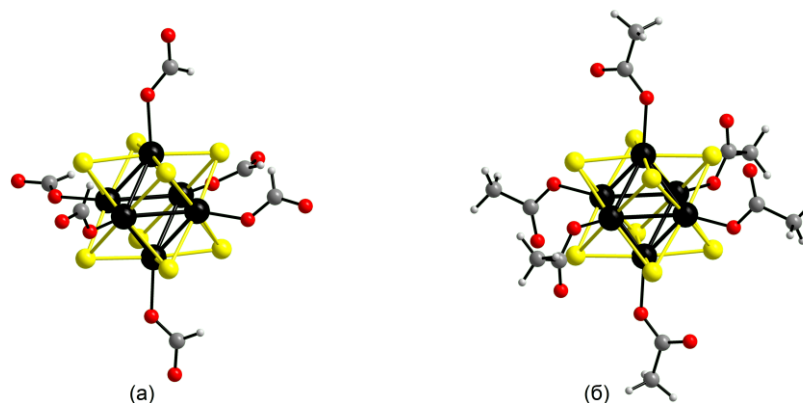


Рис. 42. Строение $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{HCOO})_6]^{4-}$ (а) и $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CH}_3\text{COO})_6]^{4-}$ (б)

В работе [105] обсуждается зависимость состава сформированных соединений от методики синтеза. Синтез $\{C_8N_2H_{22}@Cuc[6]\}\{Re_6S_8(H_2O)_2(OH)_4\} \cdot 18H_2O$ (рис. 43а) выполняли следующим образом: кукурбит[6]урил, 1,8-диаминооктан ($C_8N_2H_{22}$) и $K_4[Re_6S_8(OH)_6] \cdot 8H_2O$ растворяли в воде и по каплям добавляли концентрированной серной кислоты до полного растворения кукурбит[6]урила и оставляли упариваться. В результате образовались желтые призматические кристаллы. При аккуратном наслаивании на водный раствор $K_4[Re_6S_8(OH)_6] \cdot 8H_2O$ раствора, полученного добавлением концентрированной серной кислоты до полного растворения кукурбит[6]урила и 1,8-диаминооктана в водном растворе, образуются желтые игольчатые кристаллы $K_2\{C_8N_2H_{22}@Cuc[6]\}\{Re_6S_8(OH)_6\} \cdot 14H_2O$ (рис. 43б).

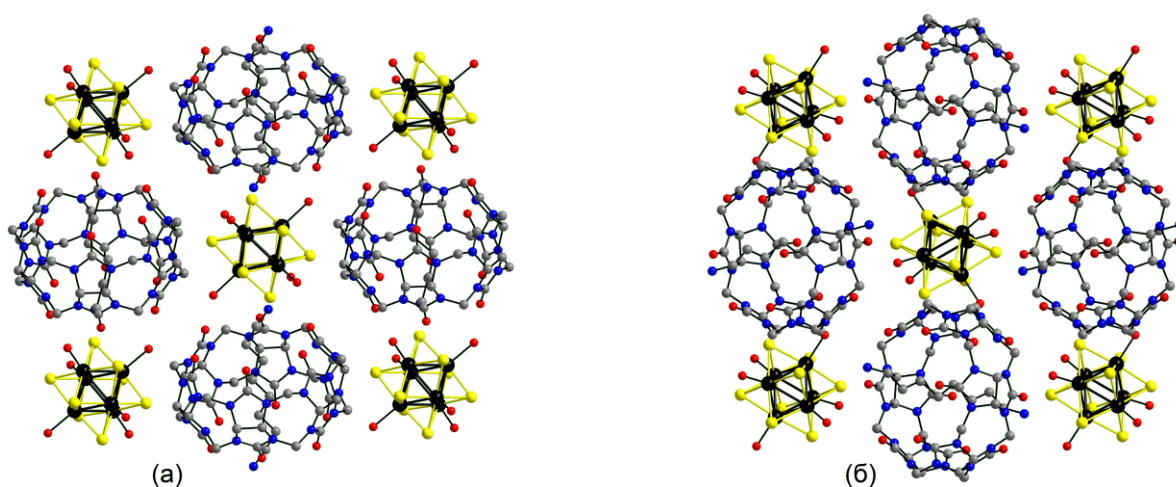


Рис. 43. Упаковка вдоль оси а $\{C_8N_2H_{22}@Cuc[6]\}\{Re_6S_8(H_2O)_2(OH)_4\} \cdot 18H_2O$ (а) и $K_2\{C_8N_2H_{22}@Cuc[6]\}\{Re_6S_8(OH)_6\} \cdot 14H_2O$ (б), молекулы воды и катионы калия не показаны

Полученные октаэдрические халькогидроксидные кластерные комплексы рения демонстрируют принципиальные направления синтеза новых соединений с их участием: замещение и модификация внешних лигандов, получение координационных комплексов с участием щелочноземельных и переходных металлов, объемных органических катионов.

К началу настоящей работы были получены первые примеры смешаннолигандных цианогидроксикомплексов рения состава $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ (Q = S, Se) [28, 29]. Отличительной особенностью этих соединений является наличие двух типов лигандов с различной функциональностью, а именно OH^- и CN^- . Можно ожидать, что способность OH^- -лигандов к замещению на другие неорганические или органические лиганды, обнаруженная для октаэдрических халькогидроксидных кластерных комплексов рения, сохранится и для цианогидроксикомплексов, так же как и способность к координации CN^- -лигандами переходных металлов и комплексов на их основе с образованием сложных соединений различной размерности. При этом можно ожидать и каких-то особенностей по сравнению с кластерными гексагидроксикомплексами или гексацианокомплексами рения. Таким образом, после рассмотрения имеющихся литературных данных, нами было принято решение о проведении исследования этой новой группы октаэдрических кластерных комплексов рения, а именно, смешаннолигандных кластерных цианогидроксикомплексов рения.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные реагенты и материалы, оборудование и методы исследования

Исходные реагенты

Растворители: этанол, ацетонитрил, DMF, диэтиловый эфир имели квалификацию чда и использовались без дополнительной очистки. Порошок металлического рения освобождали от примесей оксидов прокаливанием в токе водорода при 1000 °С. Сера, селен и теллур имели квалификацию осч, бром квалификации чда; гидроксид калия чда; водный раствор аммиака квалификации чда; 3,5-диметилпиразол квалификации ч; 2,2'-бипиридил хч; 4,4'-бипиридил хч. Цианид калия сушили в вакууме, создаваемом масляным насосом, при температуре 400°С в течение 4 часов. Хлорид никеля (II) хч и хлорид меди (II) чда использовались без дополнительной очистки. Цианид меди (I), цианид серебра, гидроксид цезия, хлорид цезия, этилендиамин (чистота 99.5+ %), диэтилентриамин (99 %), триэтилентетраамин гидрат (98 %), 1,2-(4-пиридил)этилен (dpe) были заказаны по каталогу Sigma-Aldrich. $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2$ (Q = S или Se) получали из Re, S или Se и Br_2 в вакуумированной кварцевой ампуле по методикам, описанным в статьях [37, 38, 106]. $\text{K}_4\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ получали по реакции $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2$ с расплавом KOH при температурах 280°С (Q = S) и 200°С (Q = Se) по методике, описанной в статье [17]. $\text{Cs}_{2.75}\text{K}_{1.25}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ получали кипячением водного раствора $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с KCN с последующим добавлением CsOH, как описано в [29]. ReS_2 получали из Re и S по методике, описанной в [107]. $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_9(\text{CN})_4$ получали из ReS_2 , KCN и CsCl нагреванием в кварцевой ампуле при температуре 650°С, как описано в [48]. $\text{Cs}_{1.68}\text{K}_{2.32}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получали кипячением водного раствора $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_9(\text{CN})_4$ с KOH, как описано в [28]. $\text{Cs}_3\text{K}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$ получали из $\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_2$ и KCN в вакуумированной кварцевой ампуле, как описано в [8]. $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ получали при взаимодействии $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$ с KCN по методике, описанной в [108]. $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ получали из Re и Te в вакуумированной кварцевой ампуле при нагревании до 800°С по методике, описанной в [34]. $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получали по реакции $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ с избытком KCN в вакуумированной кварцевой ампуле при 620°С как описано в [39].

Рентгеноструктурные исследования

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на автоматическом дифрактометре Bruker-Nonius X8APEX CCD. Использовалось излучение Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) с графитовым монохроматором. Первичные данные, включающие в себя параметры ячейки, индексы Миллера и интенсивности измеренных отражений, обрабатывали с использованием программного обеспечения, поставляемого с дифрактометром, на котором производилась съемка монокристалла. Учет поглощения проводили по усреднению эквивалентных отражений. Все структуры были расшифрованы прямым методом, используя программы SHELXS [109] (пакет программ SHELXL) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 , используя программы SHELXL [109]. Учет поглощения осуществлен с использованием программы SADABS [109]. Атомы водорода молекул воды в большинстве случаев не были локализованы. Позиции атомов водорода молекул аммиака и органических лигандов рассчитаны геометрически.

Порошковая дифрактометрия

Порошковые дифрактограммы регистрировали на автоматическом дифрактометре фирмы Philips марки PW/1830/1820/1710 с геометрией Брегга-Бретано с использованием медного излучения (Cu K $\alpha_{1;2}$ 1.54060; 1.54439 \AA), графитового монохроматора и “Automatic Divergence Slits” (переменной апертуры детектора, зависящей от дифракционного угла). Напряжение на аноде 40 кВ, сила тока 35 мА. Съемка велась по точкам. Для регистрации дифрактограмм был использован следующий режим съемки: шаг 0.02° ; накопление 1 с, диапазон съемки $5 - 60^\circ$. Для снятых массивов $2\theta - I$ автоматически определяли положения максимумов рефлексов по 2θ . Теоретические дифрактограммы рассчитывали с помощью программ XPOW (версия 4.0) и PCW (версия 2.3).

Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектры в диапазоне 4000–400 см⁻¹ записывали для таблетированных с KBr образцов на Фурье-спектрометре Scimitar IFS2000.

ИК-спектры в диапазоне 600–80 см⁻¹ записывали для образцов в ПЭ на спектрометре Bruker Vertex 80.

Химический анализ

Содержание легких элементов (C, H, N, S) определяли на анализаторе Euro EA3000.

Полуколичественный элементный анализ на тяжелые элементы проводили методом EDS с помощью энергодисперсионного анализатора EX-23000BU на растровом электронном микроскопе JSM-6700F и на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM-3000 с EDS анализатором Bruker Nano.

Электронные спектры поглощения

Электронные спектры поглощения (ЭСП) в диапазоне 200–1100 нм записывали для растворов соединений в соответствующем растворителе на спектрометре Ultrospec 3300 pro.

Спектры люминесценции

Для изучения люминесцентных свойств чистое кристаллическое вещество измельчали в агатовой ступке, и полученный порошок помещали между двумя нефлюоресцирующими стеклянными пластинками. Раствор комплекса был приготовлен с концентрацией, при которой поглощение на длине волны возбуждения (355 нм) составляло ~ 0.1. С целью удаления растворенного кислорода через раствор кластерного комплекса в кювете пропускался аргон в течение 30 мин, после чего стеклянный отвод кюветы был запаян. Образцы возбуждались при комнатной температуре (298 К) импульсным ND:YAG лазером LOTIS TII LS-2137/3 (длительность импульса 6 нс) с длиной волны 355 нм. Скорректированные спектры люминесценции были записаны при комнатной температуре с помощью многоканального фотодетектора Hamamatsu Photonics PMA-12. Затухание эмиссии с целью определения времен жизни было проанализировано посредством стрик-камеры

Hamamatsu Photonics C4334. Абсолютный квантовый выход люминесценции порошкового образца оценивали с помощью комплексной установки для определения абсолютного квантового выхода фотолюминесценции Hamamatsu Photonics C9920-03, которая состоит из ксеноновой лампы как источника возбуждения (использовали длину волны возбуждения, равную 400 нм), фотометрической сферы и многоканального фотодетектора Hamamatsu Photonics PMA-12. Относительный квантовый выход эмиссии ($\Phi_{эм}$) раствора комплекса был рассчитан, при использовании в качестве стандарта ацетонитрильный раствор $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ ($\Phi_{эм} = 0.19$) [110].

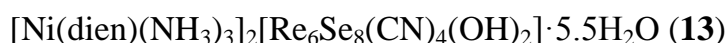
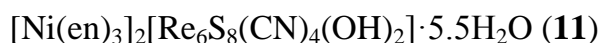
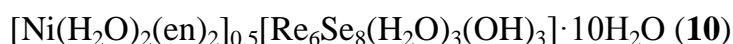
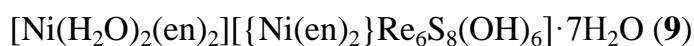
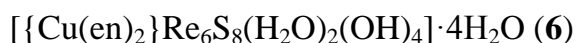
Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ проводили на микротермовесах NETZSCH TG 209 F1 Iris Thermo Microbalance в токе гелия (30 мл/мин) со скоростью нагрева 20 К/мин.

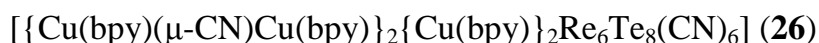
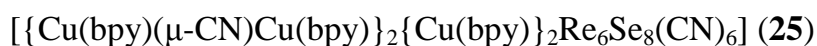
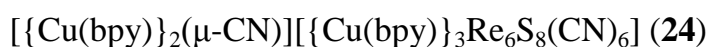
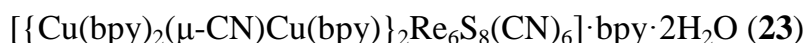
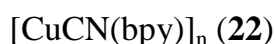
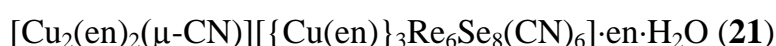
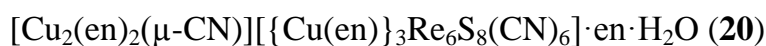
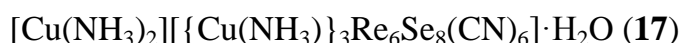
2.2. Список полученных соединений

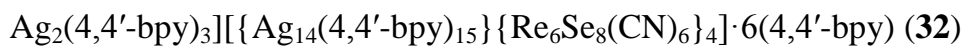
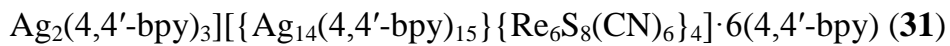
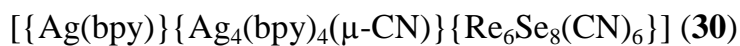
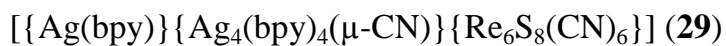
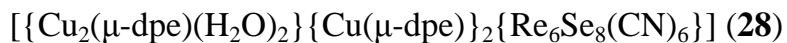
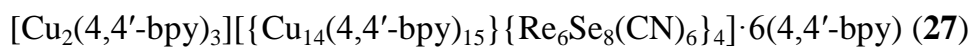


Соединения, полученные с комплексами меди (II) и никеля (II)



Соединения, полученные с комплексами меди (I) и серебра





2.3. Методики синтеза

Синтез $\text{Cs}_{2.67}\text{K}_{1.33}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1). К раствору 1000 мг $\text{K}_4\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (0.563 ммоль) в 20 мл воды добавили 1000 мг KCN (15.357 ммоль). Образовавшийся оранжевый раствор кипятили в течение 2 часов, после чего добавили 1000 мг CsOH (6.670 ммоль). Раствор упаривали при нагревании до объема ~ 5 мл. Через 5 часов после охлаждения до комнатной температуры образовался кристаллический осадок красного цвета. Кристаллы отфильтровывали и сушили на воздухе. Выход 700 мг (63 %).

Найдено, %: C 1.0; H 0.7; N 1.1; S 12.5.

Для $\text{C}_2\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Cs}_{2.67}\text{K}_{1.33}\text{Re}_6\text{S}_8$ вычислено, %: C 1.22; H 0.61; N 1.42; S 13.00.

EDS показал соотношение элементов в образце Cs:K:Re:S = 3.3:1.6:6:7.2.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 415 $\nu(\text{ReS})$, 1590 и 1625 $\delta(\text{HOH})$, 2107 $\nu(\text{CN})$, 3411 $\nu(\text{OH}_{\text{aq}})$.

ЭСП в 0.1 М водном растворе H_2SO_4 : λ_{max} , нм (ϵ , $\text{моль}^{-1}\text{дм}^3\text{см}^{-1}$) = 360 (пл, 1664), 266 (пл, 10177), 238 (пл, 20570). ЭСП в 0.1 М водном растворе KOH: λ_{max} , нм (ϵ , $\text{моль}^{-1}\text{дм}^3\text{см}^{-1}$) = 428 (пл, 455), 352 (пл, 2801), 238 (пл, 34502).

Синтез *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_4(\text{CN})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2). К раствору 240 мг $\text{Cs}_{2.67}\text{K}_{1.33}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.122 ммоль) в 5 мл воды добавили 0.5 мл 1М H_2SO_4 . В результате образовался желтый осадок, который отделили центрифугированием, промыли водой и высушили на фильтре на воздухе.

Найдено, %: C 1.5; H 0.7; N 1.8; S 16.8.

Для $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{Re}_6\text{S}_8$ вычислено, %: C 1.60; H 0.54; N 1.87; S 17.13.

EDS показал отсутствие калия и цезия в образце.

Соединение **2** синтезировали нагреванием смеси 200 мг полученного желтого порошка и 320 мг 3,5- Me_2PzH (3.328 ммоль) до 180°C в запаянной стеклянной ампуле. Изотермическая выдержка составляла 48 часов, после чего ампулу охлаждали до комнатной температуры со скоростью 20 °C/ч. Образовавшиеся на стенках ампулы красные кристаллы отмывали диэтиловым эфиром от избытка 3,5- Me_2PzH . Выход 140 мг (62 % в пересчете на $\text{Cs}_{2.67}\text{K}_{1.33}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Найдено, %: C 14.4; H 2.0; N 7.6; S 13.8.

Для $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{N}_{10}\text{O}_2\text{Re}_6\text{S}_8$ вычислено, %: C 14.31; H 1.96; N 7.59; S 13.89.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 413 $\nu(\text{ReS})$, 1570 и 1598 $\delta(\text{HOH})$, 2105 $\nu(\text{CN})$, 3382 $\nu(\text{OH}_{\text{aq}})$; 3,5-диметилпиразол 618, 807, 1023, 1268, 1570, 1598, 3132, 3289.

ЭСП в ДМФ: λ_{max} , нм (ϵ , $\text{моль}^{-1}\text{дм}^3\text{см}^{-1}$) = 430 (пл, 623), 325 (пл, 11096).

Синтез $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3). Смешали раствор 20 мг $\text{Cs}_{2.67}\text{K}_{1.33}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.011 ммоль) в 5 мл воды с раствором 20 мг $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.117 ммоль) в 5 мл концентрированного водного раствора аммиака (30 %). Полученный раствор оставили упариваться при комнатной температуре. Через неделю образовавшиеся в результате реакции черные кристаллы отфильтровывали и сушили на бумажном фильтре. Выход 13 мг (72 %).

Найдено, %: С 1.2; Н 2.0; N 7.6; S 13.8.

Для $\text{C}_2\text{H}_{32}\text{N}_{10}\text{O}_6\text{Cu}_2\text{Re}_6\text{S}_8$ вычислено, %: С 1.34; Н 1.80; N 7.81; S 14.30.

EDS показал соотношение элементов в образце $\text{Cu}:\text{Re}:\text{S} = 2.2:6:7.8$.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 407 $\nu(\text{ReS})$, 845 $\delta_{\text{rocking}}(\text{CH}_2)$, 1600 $\delta(\text{HOH})$, 2112 $\nu(\text{CN})$, 3152 и 3307 $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$, 3437 $\nu(\text{OH}_{\text{aq}})$.

Синтез $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (4). Раствор 20 мг $\text{Cs}_{2.75}\text{K}_{1.25}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.01 ммоль) в 7 мл воды аккуратно наслоили в стеклянной пробирке на раствор, приготовленный добавлением 0.4 мл TEMED (тетраметилэтилендиамин) (2.67 ммоль) к раствору 50 мг $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.21 ммоль) в 7 мл концентрированного водного раствора аммиака (30 %). Пробирку поместили в холодильник, после выдержки в течении шести недель пригодные для РСА красные призматические кристаллы отбирали непосредственно из реакционной смеси. Выход продукта не определен из-за разрушения кристаллов на воздухе.

Синтез *транс*- $\{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5). Раствор 10 мг $\text{Cs}_{2.75}\text{K}_{1.25}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.004 ммоль) в 2 мл воды аккуратно наслаивали на водно-аммиачный раствор 20 мг $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.084 ммоль) в 2 мл воды с добавлением 0.5 мл концентрированного раствора аммиака (30 %) в стеклянной пробирке с перетяжкой. Через две недели на стенках пробирки образовались темно-красные кристаллы. Выход 2.5 мг (25 %).

EDS показал соотношение элементов в образце $\text{Ni}:\text{Re}:\text{Se} = 2.3:6:7.7$.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 409 $\nu(\text{ReS})$, 1602 $\delta(\text{HOH})$, 2110 $\nu(\text{CN})$, 3349 и 3396 $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$, 3549 $\nu(\text{OH}_{\text{aq}})$.

Синтез $[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{S}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6). Раствор 20 мг $\text{Cu}(\text{en})_2\text{Cl}_2$ (0.080 ммоль) в 3 мл воды наслаивали на раствор 20 мг $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (0.011 ммоль) в 3 мл воды в тонкой стеклянной пробирке. Через неделю образовавшиеся в результате реакции хорошо ограненные зеленовато-желтые кристаллы извлекали из пробирки и высушивали на бумажном фильтре. Выход 6 мг (31 %).

Найдено, %: С 3.0; Н 2.0; N 3.3; S 15.2.

Для $\text{C}_4\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{CuRe}_6\text{S}_8$ вычислено, %: С 2.77; Н 1.90; N 3.23; S 14.80.

EDS показал соотношение элементов в образце $\text{Cu}:\text{Re}:\text{S} = 1.0:6:8.1$.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 404 $\nu(\text{ReS})$, 973 $\delta_{\text{rocking}}(\text{CH}_2)$; 1040 $\nu(\text{OH}_{\text{aq}})$, 1600 $\delta(\text{HOH})$ и $\delta(\text{NH}_2)$, 3229 и 3291 $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$, 3410 $\nu(\text{OH}^-)$.

Синтез $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ (7). На раствор 20 мг $\text{Cs}_{1.68}\text{K}_{2.32}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.01 ммоль) в 5 мл воды аккуратно наслаивали раствор, приготовленный добавлением 0.07 мл (1.05 ммоль) этилендиамина к раствору 65 мг $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.38 ммоль) в 5 мл водного раствора аммиака (30 %) в стеклянной пробирке. В результате реакции образовывался красно-коричневый мелкокристаллический порошок. Порошок отделяли фильтрованием, промывали водой и высушивали на бумажном фильтре. Выход 12 мг (47 %).

Найдено, %: С 7.35; Н 2.30; N 8.45; S 13.10.

Для $\text{C}_{12}\text{H}_{49}\text{N}_{12}\text{O}_{9.5}\text{Cu}_2\text{Re}_6\text{S}_8$ вычислено, %: С 7.15; Н 2.45; N 8.34; S 12.73.

EDS показал соотношение элементов в образце $\text{Cu}:\text{Re}:\text{S} = 1.2:6:7.9$.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 973 $\delta_{\text{rocking}}(\text{CH}_2)$; 1037 $\nu(\text{OH}_{\text{aq}})$, 1577 $\delta(\text{HOH})$ и $\delta(\text{NH}_2)$, 2114 $\nu(\text{CN})$, 3259 и 3292 $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$, 3438 $\nu(\text{OH}^-)$.

Синтез $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (8). Подобно 7 кристаллы комплекса 8 получали наслаиванием на раствор 20 мг $\text{Cs}_{2.75}\text{K}_{1.25}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.01 ммоль) в 5 мл воды раствора, приготовленного добавлением 0.07 мл (1.05 ммоль) этилендиамина к раствору 65 мг $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.38 ммоль) в 5 мл водного раствора аммиака (30 %). Выделили игольчатые красно-коричневые кристаллы. Выход 10 мг (49 %).

Найдено, %: С 6.23; Н 2.10; N 7.12.

Для $\text{C}_{12}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{O}_9\text{Cu}_2\text{Re}_6\text{Se}_8$ вычислено, %: С 6.05; Н 2.03; N 7.06.

EDS показал соотношение элементов в образце $\text{Cu}:\text{Re}:\text{Se} = 1.9:6:7.8$.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 970 $\delta_{\text{rocking}}(\text{CH}_2)$, 1030 $\nu(\text{OH}_{\text{aq}})$, 1573 $\delta(\text{HOH})$ и $\delta(\text{NH}_2)$, 2100 $\nu(\text{CN})$, 3242 и 3293 $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$, 3437 $\nu(\text{OH}^-)$.

Синтез $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2][\{\text{Ni}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (9). Раствор 20 мг $\text{Ni}(\text{en})_2\text{Cl}_2$ (0.08 ммоль) в 3 мл воды наслаивали на раствор 20 мг $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (0.01 ммоль) в 3 мл воды в тонкой стеклянной пробирке. Через неделю образовавшиеся в результате реакции оранжевые кристаллы извлекали из пробирки и высушивали на бумажном фильтре. Выход 5 мг (23 %).

Найдено, %: С 4.6; Н 2.9; N 5.4; S 13.1.

Для $\text{C}_8\text{H}_{56}\text{N}_8\text{O}_{15}\text{Ni}_2\text{Re}_6\text{S}_8$ вычислено, %: С 4.81; Н 2.83; N 5.61; S 12.85.

EDS показал соотношение элементов в образце Ni:Re:S = 1.9:6.0:8.2.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 401 $\nu(\text{ReS})$, 970 $\delta_{\text{rocking}}(\text{CH}_2)$; 1015 $\nu(\text{OH}_{\text{aq}})$, 1602 $\delta(\text{HOH})$ и $\delta(\text{NH}_2)$, 3219 и 3256 $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$, 3503 $\nu(\text{OH}^-)$.

Синтез $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2]_{0.5}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (10). Раствор 20 мг $\text{Ni}(\text{en})_2\text{Cl}_2$ (0.080 ммоль) в 3 мл воды наслаивали на раствор 20 мг $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_6]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (0.009 ммоль) в 3 мл воды в тонкой стеклянной пробирке. На границе раздела растворов сразу же образовывался мелкодисперсный хлопьевидный желтый осадок. Через 3 недели на стенках пробирки над хлопьевидным осадком образовались оранжевые кристаллы. Кристаллы отбирали пипеткой из раствора и высушивали на бумажном фильтре. Выход 3 мг (16 %).

Найдено, %: С 1.0; Н 1.6; N 1.0.

Для $\text{C}_2\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_{16}\text{Ni}_{0.5}\text{Re}_6\text{Se}_8$ вычислено, %: С 1.13; Н 1.76; N 1.32.

EDS показал соотношение элементов в образце Ni:Re:Se = 0.5:6.0:7.9.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 973 $\delta_{\text{rocking}}(\text{CH}_2)$; 1036 $\nu(\text{OH}_{\text{aq}})$, 1592 $\delta(\text{HOH})$ и $\delta(\text{NH}_2)$, 3213 и 3279 $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$, 3416 $\nu(\text{OH}^-)$.

Синтез $[\text{Ni}(\text{en})_3]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ (11). Раствор 20 мг $\text{Cs}_{1.68}\text{K}_{2.32}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.01 ммоль) в 7 мл воды смешали с раствором, приготовленным смешением 130 мг $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.55 ммоль) растворенного в 7 мл концентрированного водного раствора аммиака и 0.14 мл этилендиамина (2.09 ммоль). В результате образовался аморфный осадок, который был отфильтрован. Призматические оранжевые кристаллы, пригодные для РСА были выращены

при испарении фильтрата при комнатной температуре в течение пяти суток. Выход 9 мг (40 %).

Найдено, %: C 9.5; H 2.85; N 10.8.

Для $C_{16}H_{61}N_{16}O_{7.5}Ni_2Re_6S_8$ вычислено, %: C 9.20; H 2.94; N 10.73.

EDS показал соотношение элементов в образце Ni:Re:S = 1.9:6:7.8.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 409 $\nu(ReS)$, 870 $\delta_{rocking}(CH_2)$, 1575 и 1578 $\delta(NH_2)$ и $\delta(НОН)$, 2113 $\nu(CN)$, 3253 и 3261 $\nu_{as}(NH)$, 3463 $\nu(OH_{aq})$.

Синтез $[Ni(en)_3]_2[Re_6Se_8(CN)_4(OH)_2] \cdot 10H_2O$ (12). Пластинчатые тёмно-оранжевые кристаллы **12** были получены аналогично **11**; количества реагентов были те же. Выход 9 мг (41 %).

Найдено, %: C 7.85; H 2.80; N 8.95.

Для $C_{16}H_{72}N_{16}O_{12}Ni_2Re_6Se_8$ вычислено, %: C 7.54; H 2.85; N 8.80.

EDS показал соотношение элементов в образце Ni:Re:Se = 1.8:6:7.7.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 870 $\delta_{rocking}(CH_2)$, 1570 и 1575 $\delta(НОН)$ и $\delta(NH_2)$, 2100 $\nu(CN)$, 3249 и 3255 $\nu_{as}(NH)$, 3466 $\nu(OH_{aq})$.

Синтез $[Ni(dien)(NH_3)_3]_2[Re_6Se_8(CN)_4(OH)_2] \cdot 5.5H_2O$ (13). На раствор 20 мг (0.01 ммоль) $Cs_{2.75}K_{1.25}[Re_6Se_8(CN)_4(OH)_2] \cdot H_2O$ в 5 мл воды аккуратно наслаивали раствор, приготовленный добавлением 0.15 мл (1.38 ммоль) диэтилентриамина к раствору 16 мг (0.07 ммоль) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ в 10 мл водного раствора аммиака (30 %) в стеклянной пробирке. На следующий день образовавшиеся оранжевые кристаллы отделяли фильтрованием и высушивали на бумажном фильтре. Выход 9 мг (44 %).

Найдено, %: C 5.9; H 2.4; N 8.8.

Для $C_{12}H_{57}N_{16}O_{7.5}Ni_2Se_8Re_6$ вычислено, %: C 5.97; H 2.38; N 9.29.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 957 $\delta_{rocking}(CH_2)$, 1039 $\nu(OH_{aq})$, 1590 $\delta(НОН)$ и $\delta(NH_2)$, 2099 $\nu(CN)$, 3266 и 3320 $\nu_{as}(NH)$, 3441 $\nu(OH^-)$.

Синтез $[Ni(trien)(NH_3)_2]_2[Re_6Se_8(CN)_4(OH)_2] \cdot 4.67H_2O$ (14). На раствор 20 мг $Cs_{2.75}K_{1.25}[Re_6Se_8(CN)_4(OH)_2] \cdot H_2O$ (0.01 ммоль) в 5 мл воды в стеклянной пробирке наслаивали раствор, приготовленный добавлением 20 мг триэтилентетраамина (1.37 ммоль) к раствору 16 мг $NiCl_2$ (0.07 ммоль) в 10 мл концентрированного аммиака водного раствора аммиака (30 %). Через двое суток образовавшиеся

оранжевые игольчатые кристаллы отделяли фильтрованием и высушивали на бумажном фильтре. Выход 8 мг (38 %).

Найдено, %: С 7.8; Н 2.5; N 9.0.

Для $C_{16}H_{59.33}N_{16}O_{6.67}Ni_2Se_8Re_6$ вычислено, %: С 7.85; Н 2.44; N 9.15.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 950 $\delta_{rocking}(CH_2)$, 1050 $\nu(OH_{aq})$, 1590 $\delta(НОН)$ и $\delta(NH_2)$, 2099 $\nu(CN)$, 3267 и 3316 $\nu_{as}(NH)$, 3426 $\nu(OH^-)$.

Синтез $Cs_2[Cu_2Re_6S_8(CN)_6] \cdot 3H_2O$ (15). Запаянную стеклянную ампулу, заполненную смесью 100 мг $Cs_{2.67}K_{1.33}[Re_6S_8(CN)_2(OH)_4] \cdot 4H_2O$ (0.051 ммоль), 40 мг CuCN (0.446 ммоль) и 0.5 мл дистиллированной воды, нагревали до 150°C, выдерживали 48 часов, затем охлаждали в течение 24 часов. Состав конечного продукта представлял собой смесь пластинчатых оранжево-красных и игольчатых белых кристаллов. Белые кристаллы – непрореагировавший CuCN. Продукт реакции отмывали водой и водным раствором аммиака на бумажном фильтре и высушивали на воздухе. Выход основного продукта определить не удалось из-за примеси белых кристаллов.

EDS показал соотношение элементов в образце Cs:Cu:Re:Se = 1.6:2:6:6.6.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 409 $\nu(ReS)$, 1075 $\nu(OH_{aq})$, 1598 $\delta(НОН)$, 2114 и 2160 $\nu(CN)$, 3432 $\nu(OH^-)$.

Синтез $(H_3O)_2[Cu\{Cu_2(\mu-CN)\}Re_6Se_8(CN)_6] \cdot 6.5H_2O$ (16). Красные призматические кристаллы **16** были получены аналогично **15**; количество реагентов: 100 мг $Cs_{2.75}K_{1.25}[Re_6Se_8(CN)_4(OH)_2] \cdot H_2O$ (0.043 ммоль), 40 мг CuCN (0.446 ммоль) и 0.4 мл дистиллированной воды. Выход определить не удалось, так как количество кристаллов было незначительным по отношению к общей массе продукта.

Синтез $[Cu(NH_3)_2][(Cu(NH_3))_3Re_6Se_8(CN)_6] \cdot H_2O$ (17). Запаянную стеклянную ампулу, заполненную смесью 100 мг $Cs_{2.75}K_{1.25}[Re_6Se_8(CN)_4(OH)_2] \cdot H_2O$ (0.043 ммоль), 40 мг CuCN (0.446 ммоль), 1 мл концентрированного водного раствора аммиака, нагревали до 150°C, выдерживали 48 часов, затем охлаждали в течение 48 часов. В результате реакции образовались красные кубические кристаллы. Продукт реакции промывали водой и водным раствором аммиака на бумажном фильтре и высушивали на воздухе. Выход 45 мг (46 %).

EDS показал соотношение элементов в образце Cu:Re:S = 6.3:6:7.8.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 1590 $\delta(\text{HOH})$, 2121 и 2147 $\nu(\text{CN})$, 3263 и 3324 $\nu(\text{OH}^-)$.

Синтез $(\text{H}_3\text{O})_3\{\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (18). Запаянную стеклянную ампулу, заполненную смесью 50 мг $\text{Cs}_{2.67}\text{K}_{1.33}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.025 ммоль), 40 мг CuCN (0.446 ммоль), 0.14 мл en (2.09 ммоль) и 0.6 мл дистиллированной воды, нагревали до 150°C, выдерживали 48 часов, затем охлаждали в течение 12 часов. Сразу после вскрытия ампулы прозрачный бесцветный раствор приобрел синюю окраску, обусловленную окислением меди. Кристаллы промывали водой и водным раствором аммиака на бумажном фильтре и высушивали на воздухе. Выход 26 мг (58 %).

EDS показал соотношение элементов в образце K:Cu:Re:Se = 0.7:4:6:7.8.

Синтез $(\text{enH})(\text{enH}_2)\{\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}$ (19). Пластинчатые красные кристаллы **19** были получены аналогично **18**; количество реагентов: 50 мг $\text{Cs}_{2.67}\text{K}_{1.33}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.025 ммоль), 17 мг CuCN (0.190 ммоль), 0.25 мл этилендиамина (3.73 ммоль), 0.5 мл дистиллированной воды. Кристаллы промывали водой на бумажном фильтре и высушивали на воздухе. Выход 27 мг (59 %).

EDS показал соотношение элементов в образце Cu:Re:Se = 1.5:6:7.5.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 983 $\delta_{\text{rocking}}(\text{CH}_2)$, 1577 и 1597 $\delta(\text{NH}_2)$, 2076 и 2091 $\nu(\text{CN})$, 3233 и 3307 $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$.

Синтез $[\text{Cu}_2(\text{en})_2(\mu\text{-CN})][\{\text{Cu}(\text{en})\}_3\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot \text{en}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (20). Красные кристаллы **20** были получены аналогично **18**; количество реагентов: 50 мг $\text{Cs}_{2.67}\text{K}_{1.33}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.025 ммоль), 17 мг CuCN (0.190 ммоль), 0.5 мл этилендиамина (7.46 ммоль), 0.5 мл дистиллированной воды. Кристаллы промывали водой на бумажном фильтре и высушивали на воздухе. Выход 39 мг (68 %).

Найдено, %: C 9.8; H 2.1; N 11.2; S 12.0.

Для $\text{C}_{19}\text{H}_{50}\text{Cu}_5\text{N}_{19}\text{ORe}_6\text{S}_8$ вычислено, %: C 10.13; H 2.24; N 11.82; S 11.39.

EDS показал соотношение элементов в образце Cu:Re:S = 6.2:6:7.2.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 410 $\nu(\text{ReS})$, 987 $\delta_{\text{rocking}}(\text{CH}_2)$, 1583 $\delta(\text{HOH})$ и $\delta(\text{NH}_2)$, 2113 $\nu(\text{CN})$, 3281 и 3336 $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$, 3487 $\nu(\text{OH}_{\text{aq}})$.

Синтез $[\text{Cu}_2(\text{en})_2(\mu\text{-CN})][\{\text{Cu}(\text{en})\}_3\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]\cdot\text{en}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (21). Красные кристаллы **21** были получены аналогично **18**; количество реагентов: 50 мг $\text{Cs}_{2.75}\text{K}_{1.25}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.022 ммоль), 14 мг CuCN (0.156 ммоль), 0.5 мл этилендиамина (7.46 ммоль), 0.5 мл дистиллированной воды. Кристаллы промывали водой на бумажном фильтре и высушивали на воздухе. Выход 28 мг (49 %).

Найдено, %: С 8.5; Н 2.1; N 9.7.

Для $\text{C}_{19}\text{H}_{50}\text{Cu}_5\text{N}_{19}\text{ORe}_6\text{Se}_8$ вычислено, %: С 8.68; Н 1.92; N 10.13.

EDS показал соотношение элементов в образце Ni:Re:Se = 1.8:6:7.7.

ИК-спектр (KBr , cm^{-1}): 983 $\delta_{\text{rocking}}(\text{CH}_2)$, 1581 $\delta(\text{НОН})$ и $\delta(\text{NH}_2)$, 2106 $\nu(\text{CN})$, 3225 и 3320 $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$, 3434 $\nu(\text{OH}_{\text{aq}})$.

Синтез $[\text{CuCN}(\text{bpy})]_n$ (22). Запаянную стеклянную ампулу, заполненную смесью 50 мг $\text{K}_{2.75}\text{Cs}_{1.75}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.026 ммоль), 22 мг bpy (0.141 моль), 19 мг CuCN (0.212 моль) и 0.5 мл дистиллированной воды, нагревали до 150°C , выдерживали 48 часов, затем охлаждали в течение 12 часов. В результате реакции на стенках ампулы на границе раствора образовались темно-красные кристаллы $[\text{CuCN}(\text{bpy})]_n$. Кристаллы, пригодные для РСА, отбирались из реакционной среды вручную.

Синтез $[\{\text{Cu}(\text{bpy})_2(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{bpy})\}_2\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot\text{bpy}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (23). Запаянную стеклянную ампулу, заполненную смесью 50 мг $\text{Cs}_3\text{K}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$ (0.025 ммоль), 23 мг bpy (0.147 ммоль), 13 мг CuCN (0.145 ммоль) и 0.5 мл дистиллированной воды, нагревали до 150°C , выдерживали 48 часов, затем охлаждали в течение 24 часов. Продукт реакции отмывали спиртом, водой и водным раствором аммиака на бумажном фильтре и высушивали на воздухе. В качестве побочного продукта реакции было обнаружено соединение $[\text{CuCN}(\text{bpy})]$ (**22**). Основной проблемой для проведения анализов и определения выхода оказалась невозможность отделить основной продукт от примеси $[\text{CuCN}(\text{bpy})]$ из-за идентичности кристаллов по цвету и форме.

EDS показал соотношение элементов в образце Cu:Re:S = 4.2:6:7.9.

Синтез $[\{\text{Cu}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-CN})][\{\text{Cu}(\text{bpy})\}_3\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$ (**24**). Запаянную стеклянную ампулу, заполненную смесью 50 мг $\text{Cs}_3\text{K}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$ (0.025 ммоль), 23 мг bpy (0.147 ммоль), 13 мг CuCN (0.145 ммоль) и 0.5 мл дегазированной воды, нагревали до 170°C, выдерживали 48 часов, затем охлаждали в течение 24 часов. В результате реакции образовались оранжевые кристаллы и оранжевый порошок (данные РСА совпадают с данными РФА). После вскрытия ампулы продукт реакции промывали водой, спиртом и водным раствором аммиака на бумажном фильтре и высушивали на воздухе. Выход 50 мг (75 %).

Найдено, %: С 25.9; Н 1.5; N 8.9; S 10.2.

Для $\text{C}_{57}\text{H}_{40}\text{N}_{17}\text{Cu}_5\text{Re}_6\text{S}_8$ вычислено, %: С 25.79; Н 1.52; N 8.97; S 9.66.

EDS показал соотношение элементов в образце $\text{Cu}:\text{Re}:\text{S} = 5.3:6:7.8$.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 2117 $\nu(\text{CN})$; 2,2'-бипиридил 650, 893, 1007, 1245, 1310, 1437, 1468, 1570, 1593.

ИК-спектр (PE, cm^{-1}): 416 $\nu(\text{ReS})$.

Синтез $[\{\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{bpy})\}_2\{\text{Cu}(\text{bpy})\}_2\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ (**25**). Красные призматические кристаллы **25** были получены аналогично **24**; количество реагентов: 50 мг $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (0.023 ммоль), 23 мг bpy (0.147 ммоль), 13 мг CuCN (0.145 ммоль) и 0.5 мл дегазированной воды. Выход 56 мг (75 %).

Найдено, %: С 25.1; Н 1.5; N 8.8.

Для $\text{C}_{68}\text{H}_{48}\text{N}_{20}\text{Cu}_6\text{Re}_6\text{Se}_8$ вычислено, %: С 24.93; Н 1.48; N 8.55.

EDS показал соотношение элементов в образце $\text{Cu}:\text{Re}:\text{Se} = 5.8:6:8.1$.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 2108 и 2125 $\nu(\text{CN})$; 2,2'-бипиридил 650, 890, 1006, 1247, 1310, 1439, 1469 1572, 1593.

ИК-спектр (PE, cm^{-1}): 287 $\nu(\text{ReSe})$.

Синтез $[\{\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{bpy})\}_2\{\text{Cu}(\text{bpy})\}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$ (**26**). Черные игольчатые кристаллы **26** были получены аналогично **24**; количество реагентов: 50 мг $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.017 ммоль), 17 мг bpy (0.109 ммоль), 10 мг CuCN (0.111 ммоль) и 0.5 мл дегазированной воды. Выход 48 мг (75 %).

Найдено, %: С 22.65; Н 1.5; N 8.1.

Для $\text{C}_{68}\text{H}_{48}\text{N}_{20}\text{Cu}_6\text{Re}_6\text{Te}_8$ вычислено, %: С 22.29; Н 1.32; N 7.64.

EDS показал соотношение элементов в образце $\text{Cu}:\text{Re}:\text{Te} = 6.1:6:8.1$.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 2109 и 2145 $\nu(\text{CN})$; 2,2'-бипиридил 649, 892, 1007, 1246, 1308, 1439, 1468 1563, 1593.

ИК-спектр (PE, cm^{-1}): 251 $\nu(\text{ReTe})$.

Синтез $[\text{Cu}_2(4,4'\text{-bpy})_3][\{\text{Cu}_{14}(4,4'\text{-bpy})_{15}\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_4] \cdot 6(4,4'\text{-bpy})$ (27).

Запаянную стеклянную ампулу, заполненную смесью 50 мг $\text{Cs}_{2.75}\text{K}_{1.25}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.022 ммоль), 20 мг 4,4'-bpy (0.128 ммоль), 8 мг CuCN (0.089 ммоль) и 1 мл дегазированной воды, нагревали до 150°C , выдерживали 72 часа, затем охлаждали в течение 12 часов. В результате реакции на стенках ампулы образовались красные призматические кристаллы. Выход 23 мг (35 %).

Найдено, %: C 23.0; H 1.35; N 7.8; S 8.7.

Для $\text{C}_{66}\text{H}_{48}\text{N}_{18}\text{Cu}_4\text{Re}_6\text{Se}_8$ вычислено, %: C 25.60; H 1.56; N 8.14.

EDS показал соотношение элементов в образце Cu:Re:S = 5.5:6:7.9.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 411 $\nu(\text{ReS})$, 2121 $\nu(\text{CN})$; 4,4'-бипиридил 647, 809, 1006, 1244, 1309, 1434, 1468, 1572, 1589.

Синтез $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-dpe})(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{Cu}(\mu\text{-dpe})\}_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$ (28). Запаянную стеклянную ампулу, заполненную смесью 50 мг $\text{Cs}_{2.75}\text{K}_{1.25}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.022 ммоль), 16 мг dpe (0.088 ммоль), 8 мг CuCN (0.089 ммоль) и 1 мл дегазированной воды, нагревали до 150°C , выдерживали 72 часов, затем охлаждали в течение 12 часов. В результате реакции на стенках ампулы образовались красные призматические кристаллы. Выход 25 мг (42 %).

Найдено, %: C 19.0; H 1.35; N 6.6.

Для $\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{N}_{12}\text{O}_2\text{Cu}_4\text{Re}_6\text{Se}_8$ вычислено, %: C 18.40; H 1.25; N 6.13.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 411 $\nu(\text{ReS})$, 2121 $\nu(\text{CN})$; dpe 647, 809, 1006, 1244, 1309, 1434, 1468, 1572, 1589.

Синтез $[\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Ag}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-CN})\}\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}]$ (29). Запаянную стеклянную ампулу, заполненную смесью 50 мг $\text{Cs}_{1.68}\text{K}_{2.32}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.027 ммоль), 23 мг bpy (0.147 ммоль), 20 мг AgCN (0.149 ммоль) и 0.4 мл дистиллированной воды, нагревали до 150°C, выдерживали 48 часа, затем охлаждали в течение 12 часов. В результате реакции на стенках образовались красные призматические кристаллы. Выход 46 мг (60 %).

Найдено, %: C 23.0; H 1.35; N 7.8; S 8.7.

Для $\text{C}_{57}\text{H}_{40}\text{N}_{17}\text{Ag}_5\text{Re}_6\text{S}_8$ вычислено, %: C 23.80; H 1.40; N 8.28; S 8.92.

EDS показал соотношение элементов в образце Ag:Re:S = 5.5:6:7.9.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 411 $\nu(\text{ReS})$, 2121 $\nu(\text{CN})$; 2,2'-бипиридил 647, 809, 1006, 1244, 1309, 1434, 1468, 1572, 1589.

Синтез $[\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Ag}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-CN})\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$ (30). Красные призматические кристаллы **30** были получены аналогично **29**; количество реагентов: 50 мг $\text{Cs}_{2.75}\text{K}_{1.25}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.022 ммоль), 22 мг bpy (0.141 ммоль), 19 мг AgCN (0.142 ммоль) и 0.4 мл дистиллированной воды. Выход 46 мг (62 %).

Найдено, %: C 21.1; H 1.4; N 7.3.

Для $\text{C}_{57}\text{H}_{40}\text{N}_{17}\text{Ag}_5\text{Re}_6\text{Se}_8$ вычислено, %: C 21.06; H 1.24; N 7.32.

EDS показал соотношение элементов в образце Ag:Re:S = 5.6:6:7.6.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 2128 $\nu(\text{CN})$; 2,2'-бипиридил 641, 808, 1003, 1244, 1310, 1435, 1469, 1574, 1589.

Синтез $[\text{Ag}_2(4,4'\text{-bpy})_3][\{\text{Ag}_{14}(4,4'\text{-bpy})_{15}\}\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}_4]\cdot 6(4,4'\text{-bpy})$ (31). Запаянную стеклянную ампулу, заполненную смесью 50 мг $\text{Cs}_{1.68}\text{K}_{2.32}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.027 ммоль), 23 мг 4,4'-bpy (0.147 ммоль), 20 мг AgCN (0.149 ммоль) и 0.5 мл дегазированной воды, нагревали до 140°C, выдерживали 72 часа, затем охлаждали в течение 24 часов. В результате реакции на стенках ампулы образовались красные призматические кристаллы. Выход 40 мг (54 %).

Найдено, %: C 22.7; H 1.5; N 8.7; S 9.35.

Для $\text{C}_{264}\text{H}_{192}\text{N}_{72}\text{Ag}_{16}\text{Re}_{24}\text{S}_{32}$ вычислено, %: C 27.34; H 1.67; N 8.70; S 8.85.

EDS показал соотношение элементов в образце Ag:Re:S = 5.5:6:7.9.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 411 $\nu(\text{ReS})$, 2115 $\nu(\text{CN})$; 4,4'-бипиридил 624, 804, 998, 1217, 1317, 1409, 1484, 1530, 1598.

Синтез $[\text{Ag}_2(4,4'\text{-bpy})_3][\{\text{Ag}_{14}(4,4'\text{-bpy})_{15}\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_4]\cdot 6(4,4'\text{-bpy})$ (32).

Красные призматические кристаллы **32** были получены аналогично **31**; количество реагентов: 50 мг $\text{Cs}_{2.75}\text{K}_{1.25}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.022 ммоль), 22 мг 4,4'-bpy (0.141 ммоль), 19 мг AgCN (0.142 ммоль) и 0.5 мл дегазированной воды. Выход 41 мг (60 %).

Найдено, %: С 21.4; Н 1.3; N 7.9.

Для $\text{C}_{264}\text{H}_{192}\text{N}_{72}\text{Ag}_{16}\text{Re}_{24}\text{Se}_{32}$ вычислено, %: С 24.21; Н 1.48; N 7.70.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 411 $\nu(\text{ReS})$, 2119 $\nu(\text{CN})$; 4,4'-бипиридил 621, 804, 999, 1216, 1315, 1409, 1483, 1530, 1597.

Синтез $[\{\text{Ag}(\mu\text{-dpe})\}_4\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}]\cdot\text{dpe}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (33). Запаянную стеклянную ампулу, заполненную смесью 50 мг $\text{Cs}_{2.67}\text{K}_{1.33}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.025 ммоль), 24 мг dpe (0.132 ммоль), 18 мг AgCN (0.134 ммоль) и 0.7 мл дистиллированной воды, нагревали до 140°C, выдерживали 72 часа, затем охлаждали в течение 24 часов. В результате реакции образовались красные игольчатые кристаллы. Выход 40 мг (53 %).

Найдено, %: С 23.5; Н 1.5; N 6.4; S 8.8.

Для $\text{C}_{66}\text{H}_{60}\text{N}_{16}\text{O}_5\text{Ag}_4\text{Re}_6\text{S}_8$ вычислено, %: С 26.76; Н 2.04; N 7.56; S 8.66.

EDS показал соотношение элементов в образце Ag:Re:S = 2.7:6:5.5.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 416 $\nu(\text{ReS})$, 1067 $\nu(\text{OH}_{\text{aq}})$, 1604 $\delta(\text{HOH})$, 2116 $\nu(\text{CN})$; dpe 668, 825, 1021, 1219, 1296, 1425, 1499, 1550, 1604; 3416 $\nu(\text{OH}^-)$.

Синтез $[\{\text{Ag}(\mu\text{-dpe})\}_4\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]\cdot\text{dpe}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (34). Красные игольчатые кристаллы **34** были получены аналогично **33**; количество реагентов: 50 мг $\text{Cs}_{2.75}\text{K}_{1.25}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.022 ммоль), 21 мг dpe (0.115 ммоль), 16 мг AgCN (0.119 ммоль) и 0.7 мл дистиллированной воды. Выход 43 (60 %).

Найдено, %: С 23.4; Н 2.1; N 6.2.

Для $\text{C}_{66}\text{H}_{60}\text{N}_{16}\text{O}_5\text{Ag}_4\text{Re}_6\text{Se}_8$ вычислено, %: С 23.75; Н 1.81; N 6.71.

EDS показал соотношение элементов в образце Ag:Re:Se = 4:6:6.8.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 1067 $\nu(\text{OH}_{\text{aq}})$, 1604 $\delta(\text{HOH})$, 2107 и 2089 $\nu(\text{CN})$; dpe 669, 826, 1005, 1218, 1297, 1424, 1500, 1549, 1604; 3426 $\nu(\text{OH}^-)$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Систематическое изучение октаэдрических кластерных халькогенидных цианокомплексов рения $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (Q = S, Se, Te) привело к получению большого числа новых соединений с различной геометрией и свойствами. Таким образом, было показано, что цианокомплексы являются удобными «строительными блоками» для конструирования новых координационных соединений с заданной геометрией и свойствами, обусловленными, в том числе, и особенностями кластерного ядра [6, 12, 15, 16]. Дальнейшее развитие химии октаэдрических кластерных комплексов рения привело к получению кластерных гидроксокомплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ (Q = S, Se) [17]. В данных кластерных комплексах OH^- -лиганды относительно легко замещаются на другие лиганды, такие как анионы карбоновых кислот или органические молекулы [19-25]. Недавно получены смешаннолигандные кластерные комплексы $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ [28] и $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ [29], которые содержат одновременно и CN^- и OH^- лиганды. Соответственно, можно ожидать, что такие соединения могут проявлять свойства как гидроксокомплексов, так и цианокомплексов. Тиокомплекс получали реакцией деполимеризации $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_9(\text{CN})_4$ [48], что не могло привести к получению соединения с другим соотношением внешних лигандов, кроме $\text{CN} : \text{OH} = 4 : 2$. Селенидный аналог получали реакцией $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ с KCN и CsOH при кипячении в водном растворе. Поскольку смешанные цианогидроксокомплексы рения являются основными объектами исследования, нами была предпринята попытка оптимизации синтеза смешаннолигандного тиокомплекса с использованием реакции $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с KCN и CsOH, как и в случае с селенидным аналогом (синтез $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_9(\text{CN})_4$ требует больших усилий и времени, чем синтез $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Однако, оказалось, что таким образом соединение с кластерным ядром $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ не может быть получено, а образуется новый смешаннолигандный кластерный циано-гидроксокомплекс состава $\text{Cs}_{2.67}\text{K}_{1.33}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1). Варьирование условий реакции (время, соотношение реагентов) не привело к получению кластерного аниона с другим соотношением лигандов. Таким образом, в нашем распоряжении оказалось три соединения, содержащие два типа кластерных анионов, $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ (Q = S, Se) с соотношением $\text{CN} : \text{OH} = 4 : 2$ и $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$ с соотношением $\text{CN} : \text{OH} = 2 : 4$.

Во всех полученных в данной работе соединениях кластерное ядро является типичным для октаэдрических кластеров рения: шесть атомов Re образуют октаэдр, каждая грань которого координируется μ_3 -Q, т.е. каждый шапочный атом халькогена связан с тремя атомами Re. Восемь внутренних лигандов Q образуют куб вокруг кластерного ядра. Дополнительно к каждому атому рения координирован терминальный лиганд L (L = CN^- , OH^- , H_2O , 3.5- Me_2PzH) (рис. 44). Значения длин связей Re–Re, Re–Q, Re–C, Re–O в известных из литературы соединениях приведены в приложении 2. Значения длин связей Re–Re, Re–Q, Re–C, Re–O в полученных соединениях приведены в приложении 3.

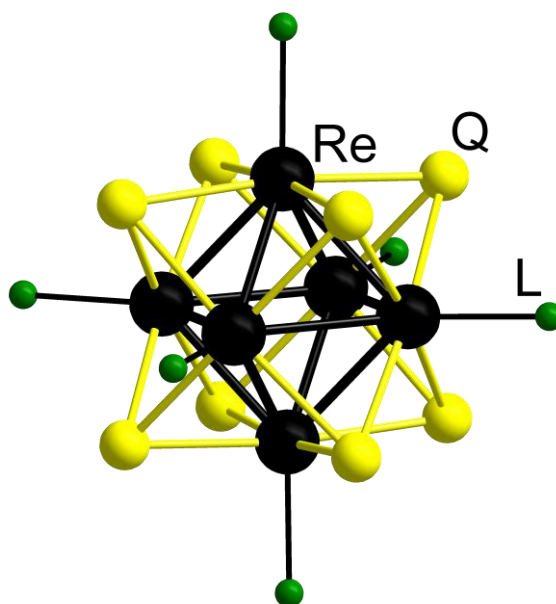


Рис. 44. Строение октаэдрических кластерных комплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{L})_6]^{n-}$

Соединение $\text{Cs}_{2.67}\text{K}_{1.33}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1) кристаллизуется в пр. гр. $Pm \bar{3}m$ (кубическая сингония, тип CsCl) [111]. В независимой части находятся два атома рения и один атом серы, принадлежащие одному кластерному аниону. Две гидроксогруппы имеют полную заселенность и находятся в *транс*-положении. Еще две гидроксогруппы и две цианогруппы разупорядочены по четырем эквивалентным $mm2$ позициям (рис. 45). Строение данного кластерного аниона наиболее близко к строению октаэдрических кластерных халькогенидных цианогидроксокомплексов рения $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ (Q = S, Se), полученных ранее [28, 29]. Катионная часть структуры представлена двумя кристаллографически независимыми катионами Cs^+ , занимающими $3m$ позиции с заселенностью 3/5 и 2/5, и катионами K^+ в $mm2$ и $4mm$ позициях с заселенностью 1/4 и 1/6, соответственно.

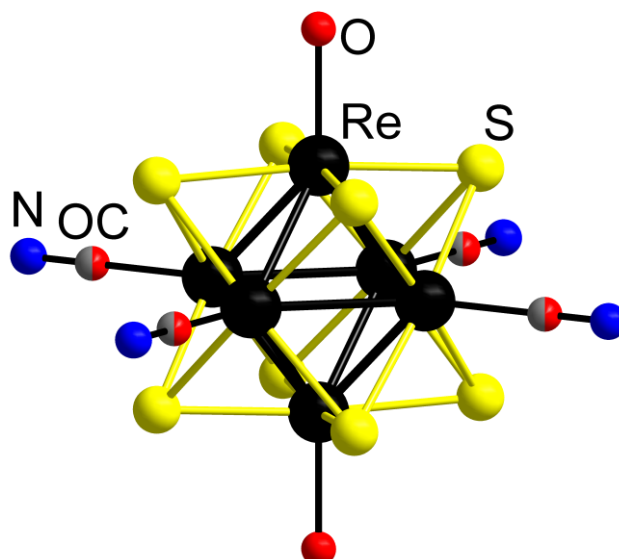


Рис. 45. Структура октаэдрического кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$

Очевидно, что в связи с сильным разупорядочением катионов локализация всех разупорядоченных сольватных молекул воды, принадлежащих к координационному окружению этих катионов, является очень трудной задачей. Там, где это было возможно, частичную заселенность молекул воды моделировали с помощью карты электронной плотности, но полный гидратный состав оценивали на основе элементного анализа.

Термогравиметрический анализ для соединения $\text{Cs}_{2.67}\text{K}_{1.33}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**) показал, что удаление всех молекул воды происходит в одну стадию. Потеря массы начинается с повышения температуры от комнатной и завершается около 100°C , что соответствует потере 4.5 %, это хорошо согласуется с количеством молекул воды в **1** (рис. 46).

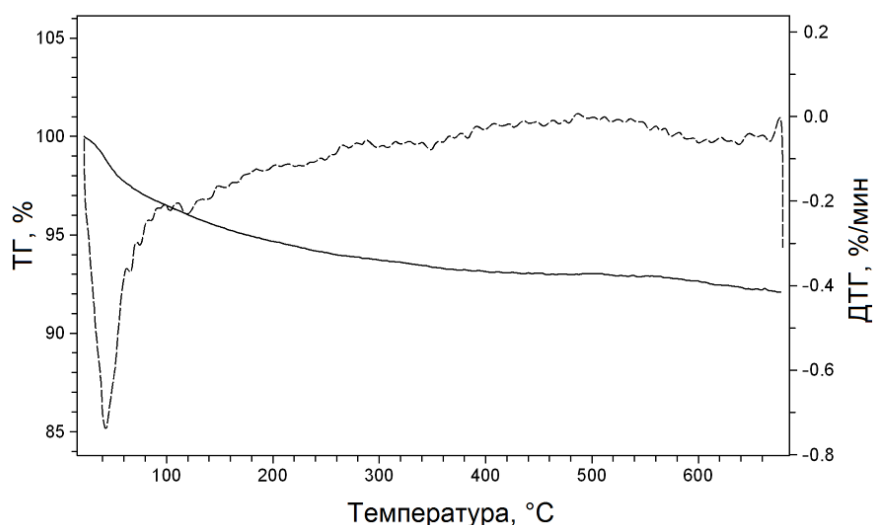


Рис. 46. Кривые ТГ и ДТГ для соединения **1**

Известно, что реакции октаэдрических халькогидроксидных кластерных комплексов рения с органическими молекулами, способными координировать атомы металла, приводят к частичному или полному замещению OH^- -лигандов на эти молекулы [20, 23-25]. Такие реакции замещения можно проводить при повышенной температуре в расплаве органического соединения. В настоящей работе изучали взаимодействие **1** с расплавом 3,5- Me_2PzH . Было установлено, что замещения OH^- -лигандов в **1** на молекулы 3,5- Me_2PzH не происходит. Решение этой проблемы оказалось возможным за счет модификации лигандного окружения исходного кластерного комплекса. При добавлении H_2SO_4 к водному раствору **1** происходит протонирование OH^- -лигандов с образованием нейтрального комплекса $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ в виде желтого осадка (состав подтверждали элементным анализом). Этот осадок легко вступает в реакцию с расплавом 3,5- Me_2PzH , в результате которой был получен молекулярный кластерный комплекс *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_4(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) (рис. 47).

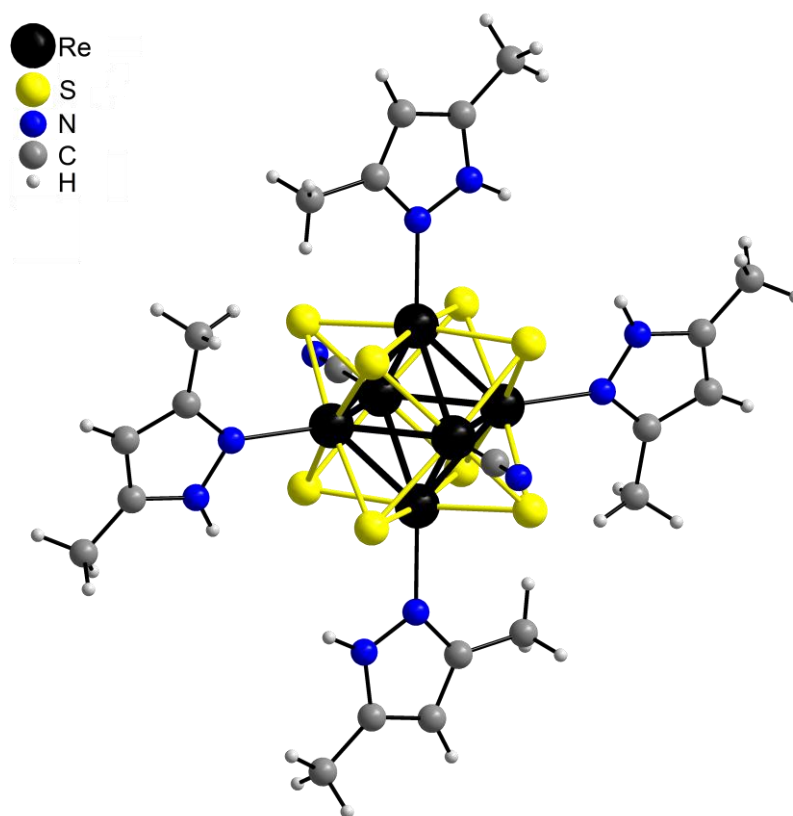


Рис. 47. Строение кластерного комплекса *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_4(\text{CN})_2]$

Соединение **2** служит дополнительным подтверждением геометрии исходного кластерного комплекса, а именно: CN^- -лиганды находятся в *транс*-положении.

Соединение **2** кристаллизуется в пр. гр. $P2_1/n$ (моноклинная сингония) [111]. В независимой части находятся три атома рения, четыре атома серы, две координированные к атомам рения молекулы 3,5- Me_2PzH , CN группа кластерного аниона и молекула воды. Структура построена из нейтрального centrosymmetric кластерного комплекса *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_4(\text{CN})_2]$ и молекул кристаллизационной воды. Структура **2** может быть представлена в виде псевдокубической упаковки типа CsCl в которой кластерные комплексы взаимосвязаны между собой водородными связями $\text{N-H}\cdots\text{O}$ (2.794(10) и 2.814(10) Å) и $\text{O-H}\cdots\text{N}_{\text{CN}}$ (2.792(12) Å) между NH группами 3,5- Me_2PzH и молекулами H_2O , и между молекулами H_2O и CN^- -лигандами.

Термогравиметрический анализ для *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_4(\text{CN})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) выявил потерю массы в две стадии, которые были отнесены к удалению молекул воды и 3,5- Me_2PzH (рис. 48). Общая потеря массы составила 22.6 % при температуре около 650°C. Частичная потеря молекул воды происходит на воздухе при комнатной температуре. ТГ показывает потерю массы 2 % в пределах 50°C, что соответствует полной потере оставшихся молекул воды. В интервале 50–160°C не происходит изменения массы. На первом этапе потеря массы завершается около 380°C и хорошо соотносится с удалением двух молекул 3,5- Me_2PzH (расч. 10.6 %). На втором этапе происходит удаление оставшихся молекул 3,5- Me_2PzH (расч. 10 %), потеря массы завершается около 650°C.

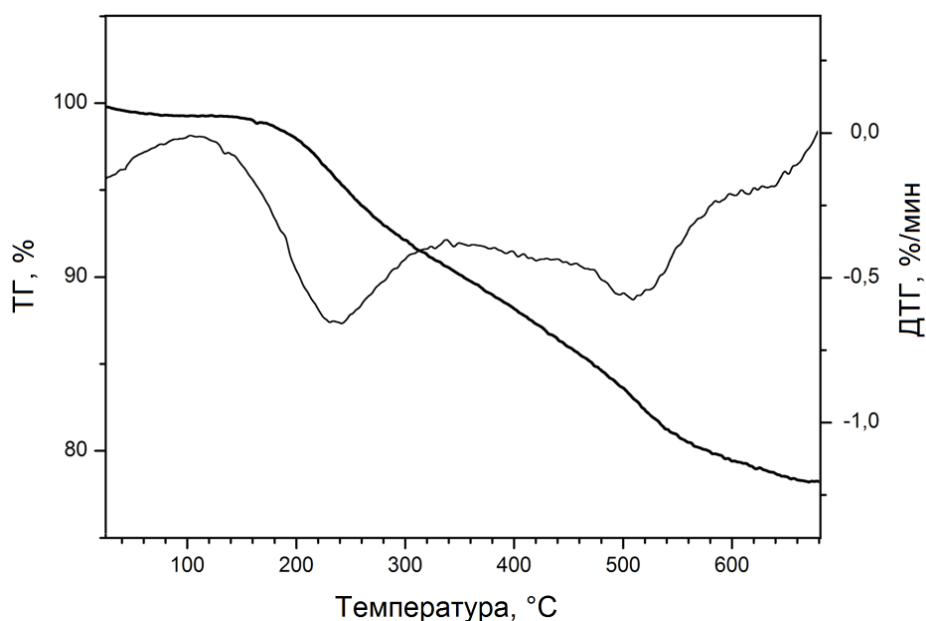


Рис. 48. Кривые ТГ и ДТГ для соединения **2**

3.1. Описание кристаллических структур соединений, полученных с комплексами меди (II) и никеля (II)

Соединение $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3) кристаллизуется в пр. гр. $P \bar{1}$ (триклинная сингония) [111]. Асимметричный блок содержит половину centrosymmetric кластерного аниона, две половины centrosymmetric катиона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и двух молекул кристаллизационной воды с половинной заселенностью. Расстояния $\text{Re}-\text{C}_{\text{CN}}$ равно 2.121(14) Å, расстояние $\text{Re}-\text{O}_{\text{OH}}$ равно 2.057(9) и 2.095(11) Å. В каждом кристаллографически независимом $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ катионе Cu (II) центр находится в плоско-квадратном координационном окружении из четырех атомов азота молекул NH_3 с расстояниями от 1.967(14) до 2.029(13) Å. Координационная сфера Cu (II) катиона дополняется слабыми взаимодействиями с $\mu_3\text{-S}$ атомами, принадлежащими разным кластерным анионам. Соответствующие $\text{Cu} \cdots \text{S}$ расстояния 2.973(4) Å для Cu1 и 2.886(3) Å для Cu2. Эти взаимодействия вместе с водородными связями $\text{N}_{\text{NH}_3}-\text{H} \cdots \text{O}_{\text{OH}}$ (3.012(15)–3.08(2) Å) приводят к образованию слоев параллельных плоскости (-111) (рис. 49).

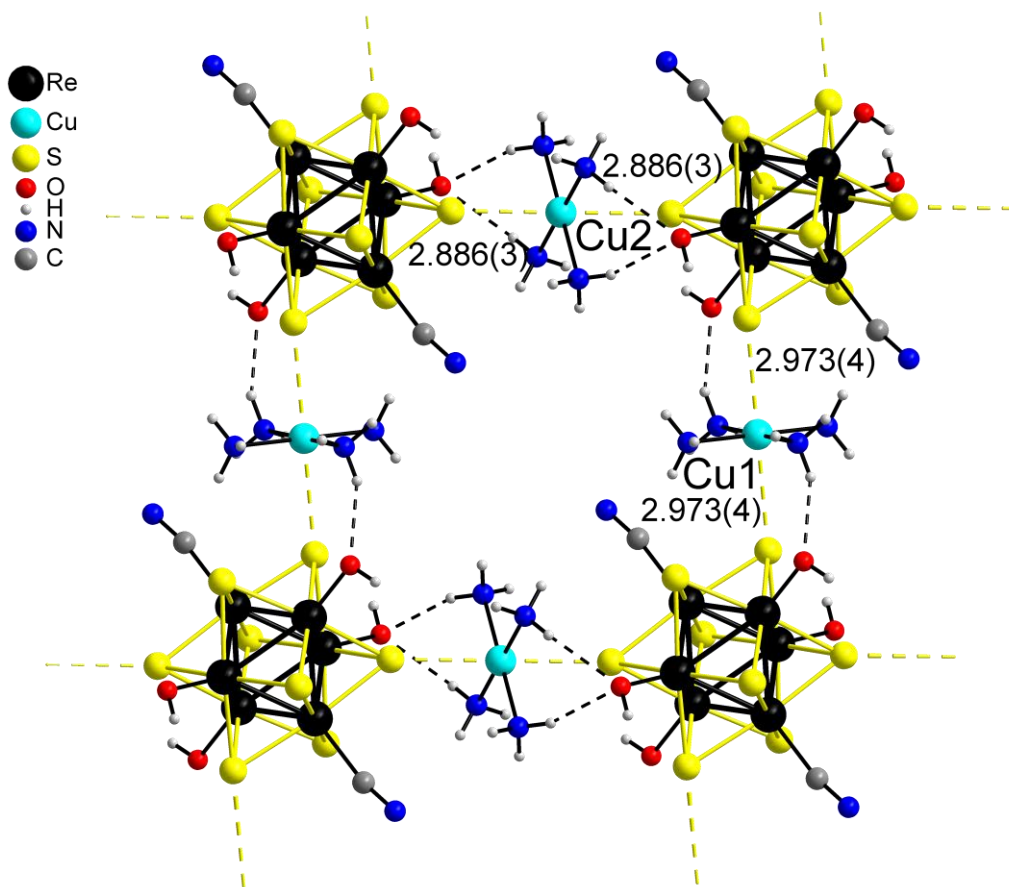


Рис. 49. Фрагмент слоя, сформированного $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$.

Пунктирной линией показаны $\text{Cu} \cdots \text{S}$ взаимодействия и $\text{N}_{\text{NH}_3}-\text{H} \cdots \text{O}_{\text{OH}}$ водородные связи

Соединение $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (4) кристаллизуется в пр. гр. $C2/m$ (моноклинная сингония) [112]. В независимой части находится половина centrosимметричного кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$, половина centrosимметричного катиона $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и молекулы кристаллизационной воды, разупорядоченные по четырем позициям. Две цианогруппы разупорядочены по четырем эквивалентным позициям. Значения длин связей $\text{Re}-\text{C}_{\text{CN}}$ и $\text{Re}-\text{O}_{\text{OH}}$ (2.11(3), 2.107(19) Å, соответственно) согласуются с соответствующими в соединениях, содержащих кластерный анион $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$. Атом Ni катиона $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ находится в октаэдрическом координационном окружении, построенном из атомов N координированных молекул NH_3 (рис. 50). Расстояния Ni–N находятся в интервале 2.11(3)–2.20(2) Å. Кластерные анионы, катионы $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и молекулы кристаллизационной воды объединены сетью водородных связей. Общий вид структуры изображен на рис. 51.

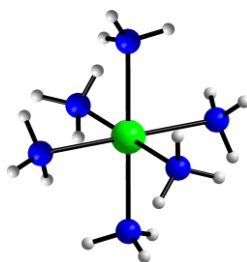


Рис. 50. Строение комплексного катиона $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

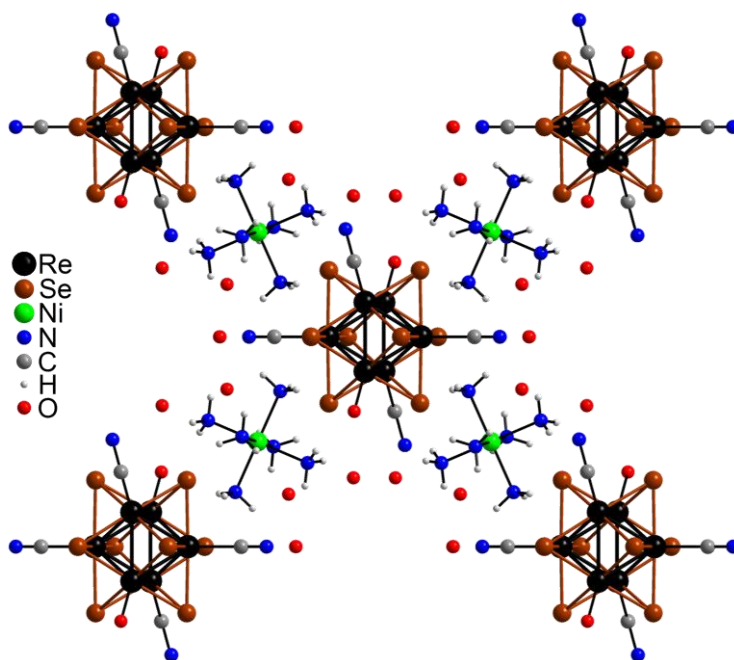


Рис. 51. Общий вид структуры $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ вдоль оси c

Соединение *транс*- $\{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5) кристаллизуется в пр. гр. $P \bar{1}$ (триклинная сингония) [113]. В элементарной ячейке соединения содержатся три кристаллографически независимых атома рения, четыре атома селена и один независимый атом никеля, которые принадлежат одному кластерному аниону. Упаковка структуры вдоль оси *a* показана на рис. 52.

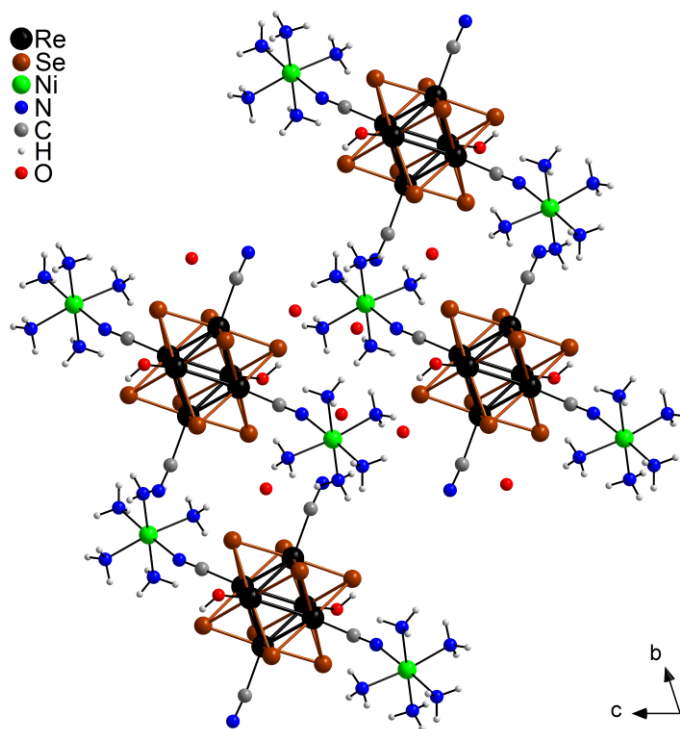


Рис. 52. Упаковка *транс*- $\{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ вдоль оси *a*

Четыре цианогруппы координированы к атомам рения, образующими экваториальную плоскость октаэдра, а две гидроксогруппы находятся в *транс*-положении. Атомы азота двух цианогрупп кластерного аниона, находящихся в *транс*-положении друг относительно друга координированы к атомам никеля, лигандное окружение которого достраивается молекулами аммиака до октаэдрического, образуя centrosymmetric молекулярный комплекс *транс*- $\{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 53).

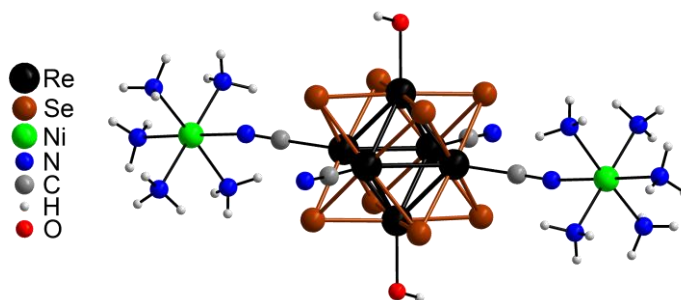


Рис. 53. Структура *транс*- $\{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\}$

Молекулярные комплексы и молекулы кристаллизационной воды объединяет развитая система водородных связей. Кратчайшие расстояния такого типа включают водородные связи между группами NH_3 и CN $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ (3.17 Å), между группами NH_3 и молекулами воды $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ (2.87 Å), между молекулами воды и CN группами $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}(\text{CN})$ (2.81 Å), а также между молекулами воды $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ (2.83 Å).

Соединение $\{[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Re}_6\text{S}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**6**) кристаллизуется в пр. гр. $P2_1/n$ (моноклинная сингония) [114]. В структуре присутствует кластерное ядро, один кристаллографически независимый атом меди, имеющий типичное для Cu^{2+} тетрагонально вытянутое октаэдрическое лигандное окружение. Экваториальная плоскость образована атомами азота молекул этилендиамина; достраивают координационную сферу до октаэдра (4+2) два атома серы, входящие в состав кластерных комплексов. Расстояния $\text{Cu}-\text{N}_{\text{NH}_2}$ 2.010(13) и 2.022(11) Å, $\text{Cu}-\text{S}$ 2.962(4) Å. Следствием координации кластерных комплексов $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{2-}$ через атомы серы к атомам меди является образование нейтральных полимерных цепочек $\{[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Re}_6\text{S}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4\}$ (рис. 54), параллельных оси c .

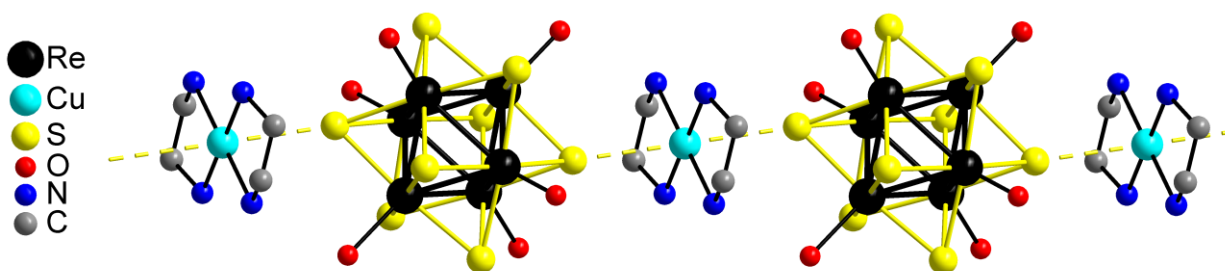


Рис. 54. Фрагмент полимерной цепочки $\{[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Re}_6\text{S}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4\}$.

Атомы водорода не показаны. Пунктирной линией показаны $\text{Cu}\cdots\text{S}$ взаимодействия

Посредством сильных водородных связей между апикальными лигандами OH и H_2O кластерных комплексов ($\text{O}\cdots\text{O}$ 2.49 Å) цепочки связаны в направлении кристаллографических осей a (рис. 55а) и c (рис. 55б). Сольватные молекулы воды образуют водородные связи друг с другом и с апикальными лигандами кластерных комплексов (соответствующие кратчайшие расстояния $\text{O}\cdots\text{O}$ 2.81 и 2.61 Å).

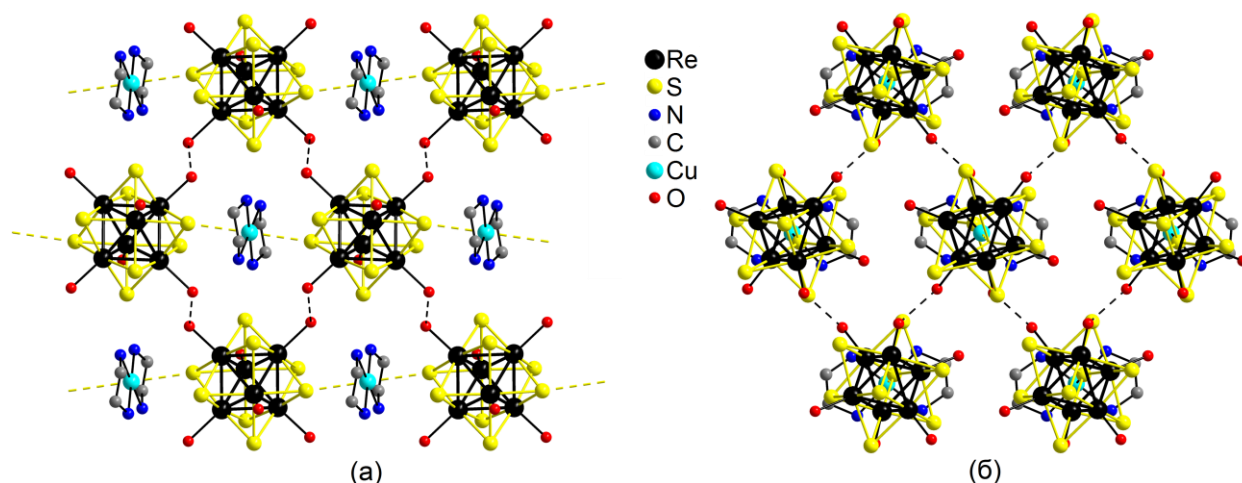


Рис. 55. Фрагмент упаковки в структуре $[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{S}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (вид вдоль осей *a* (а) и *c* (б)). Атомы водорода и сольватные молекулы воды не показаны. Пунктирной линией показаны $\text{Cu}\cdots\text{S}$ взаимодействия и водородные связи

Соединение $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ (7) кристаллизуется в пр. гр. $P\bar{1}$ (триклинная сингония) [115]. В структуре присутствуют кластерное ядро, два кристаллографически независимых атома меди (Cu1 и Cu2), имеющие в своем лигандном окружении по две молекулы этилендиамина, занимающие четыре координационных места в одной плоскости ($\text{Cu}-\text{N}_{\text{en}}$ 2.000(18)–2.052(14) Å). Квадратная координация атомов Cu1 дополняется до искаженно-октаэдрической атомами N цианогрупп кластерных анионов (рис. 56а), в результате чего образуются анионные полимерные цепочки $[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}-\text{CN}-\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_2\}-\text{CN}]^{2-}$, направленные вдоль *b* (рис. 57).

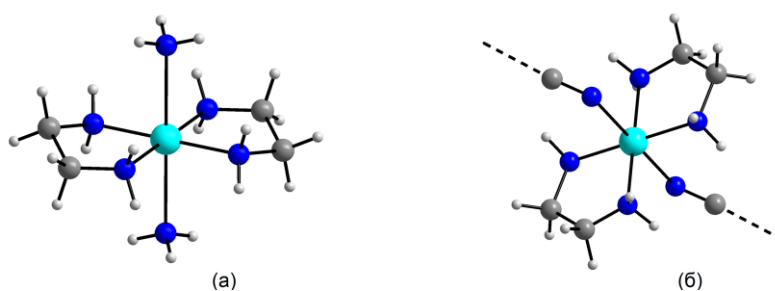


Рис. 56. Лигандное окружение атомов Cu(1) (а) и Cu(2) (б)

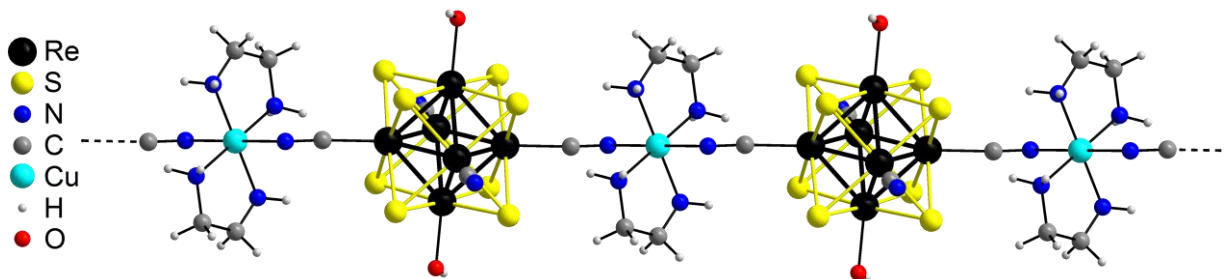


Рис. 57. Фрагмент полимерной цепочки $[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{2-}$

Расстояния Cu–N_{CN} и углы Cu–N_{CN}–Re составляют 2.502(13) Å и 117.0(5)°. Координационное окружение атомов Cu₂ также дополняется до искаженно-октаэдрического атомами O молекул кристаллизационной воды (Cu–O_{H₂O} 2.532(14) Å). Образованные таким образом катионы [Cu(en)₂(H₂O)₂]²⁺ (рис. 56б) компенсируют заряд анионных цепочек [Cu(en)₂Re₆S₈(CN)₄(OH)₂]²⁻. Анионные цепочки, комплексные катионы и молекулы кристаллизационной воды объединяет система водородных связей O–H···O, O–H···N, N–H···O и N–H···N, вовлекающая молекулы воды, гидроксидные и цианидные лиганды кластерных анионов и координированные молекулы этилендиамина (кратчайшие расстояния O···O ~ 2.7, O···N ~ 2.9 и N···N ~ 3.2 Å). Отдельно следует отметить водородные связи O–H···N между концевыми лигандами CN⁻ и OH⁻ ближайших кластерных анионов, в значительной степени способствующие связыванию цепочек между собой (O···N 2.9302(18) Å). Общий вид структуры показан на рис. 58.

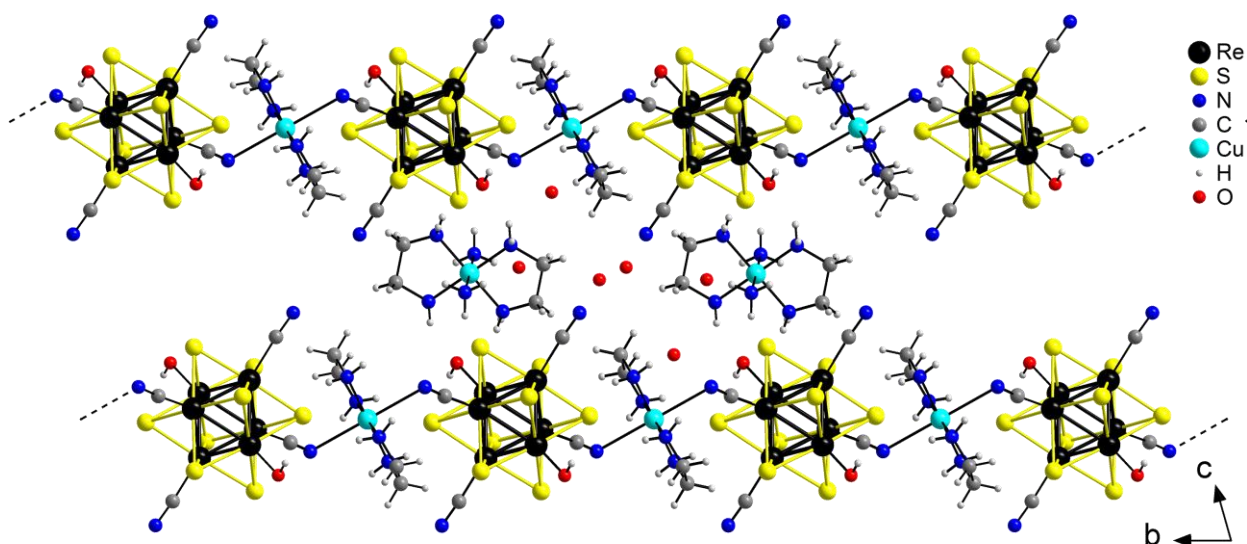


Рис. 58. Общий вид структуры [Cu(en)₂(H₂O)₂][Cu(en)₂Re₆S₈(CN)₄(OH)₂]·5.5H₂O

Соединение [Cu(en)₂(H₂O)₂][Cu(en)₂Re₆Se₈(CN)₄(OH)₂]·5H₂O (8) кристаллизуется в пр. гр. $P\bar{1}$ (триклинная сингония) [115]. Кристаллы **7** и **8** изоструктурны. Расстояния Cu–N_{En} 1.962(15)–2.025(13), Cu–N_{CN} 2.567(13), Cu–O_{H₂O} 2.534(10) Å, угол Cu–N_{CN}–Re 115.4(4)°. Длина водородной связи O–H···N между концевыми лигандами CN⁻ и OH⁻ ближайших кластерных анионов 2.9220(17) Å. Общий вид структуры аналогичен показанному на рис. 58.

Соединение $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2][\{\text{Ni}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (9) кристаллизуется в пр. гр. $P \bar{1}$ (триклинная сингония) [114]. В структуре присутствуют кластерное ядро, два кристаллографически независимых атома никеля (Ni1 и Ni2), которые имеют в своем лигандном окружении две молекулы этилендиамина, лежащие в экваториальной плоскости и занимающие четыре координационных места ($\text{Ni}-\text{N}_{\text{NH}_2}$ 2.052(10)–2.102(9) Å). В *транс*-положениях в полиэдре Ni1 через атомы кислорода координированы группы OH кластерных комплексов (рис. 59а), в результате чего образуются анионные полимерные цепочки $\{\text{OH}-[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_4]-\text{OH}-[\text{Ni}(\text{en})_2]-\text{OH}-[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_4]-\text{OH}\}$ (рис. 60) вдоль направления [110]. Расстояния $\text{Ni1}-\text{O}_{\text{OH}}$ 2.146(7) Å. Координационная сфера атома Ni2 достраивается сольватными молекулами воды ($\text{Ni2}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 2.140(8) Å). Образованные таким образом катионные комплексы $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2]^{2+}$ (рис. 59б) компенсируют заряд полимерных цепочек $\{\text{Ni}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6\}^{2-}$.

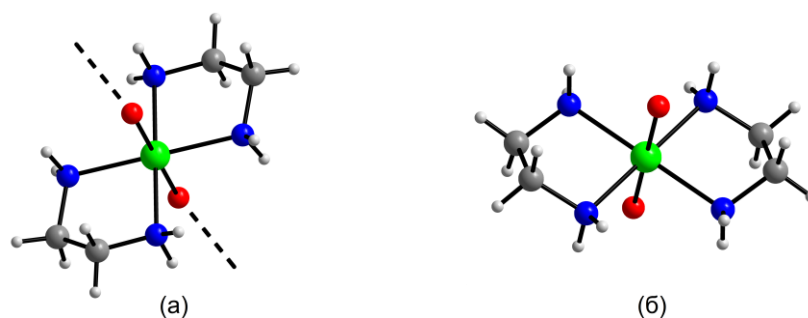


Рис. 59. Лигандное окружение атомов Ni(1) (а) и Ni(2) (б)

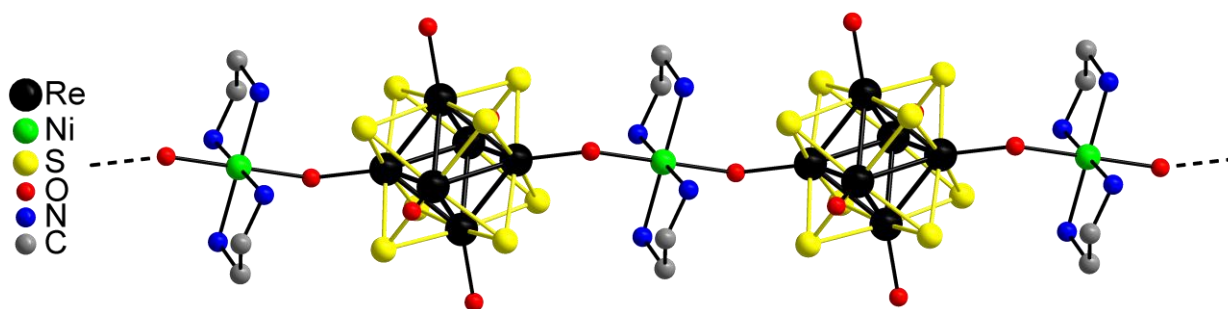


Рис. 60. Фрагмент цепочки $\{[\text{Ni}(\text{en})_2]\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6\}^{2-}$, атомы водорода не показаны

Анионные цепочки, катионные комплексы и сольватные молекулы воды объединяет протяженная система водородных связей $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ между молекулами воды и лигандами OH кластерных анионов и между расположенными рядом сольватными молекулами воды (кратчайшие расстояния $\text{O} \cdots \text{O}$ как между молекулами воды, так и между молекулами воды и лигандами OH равны 2.71 Å). Фрагмент упаковки структуры показан на рис. 61.

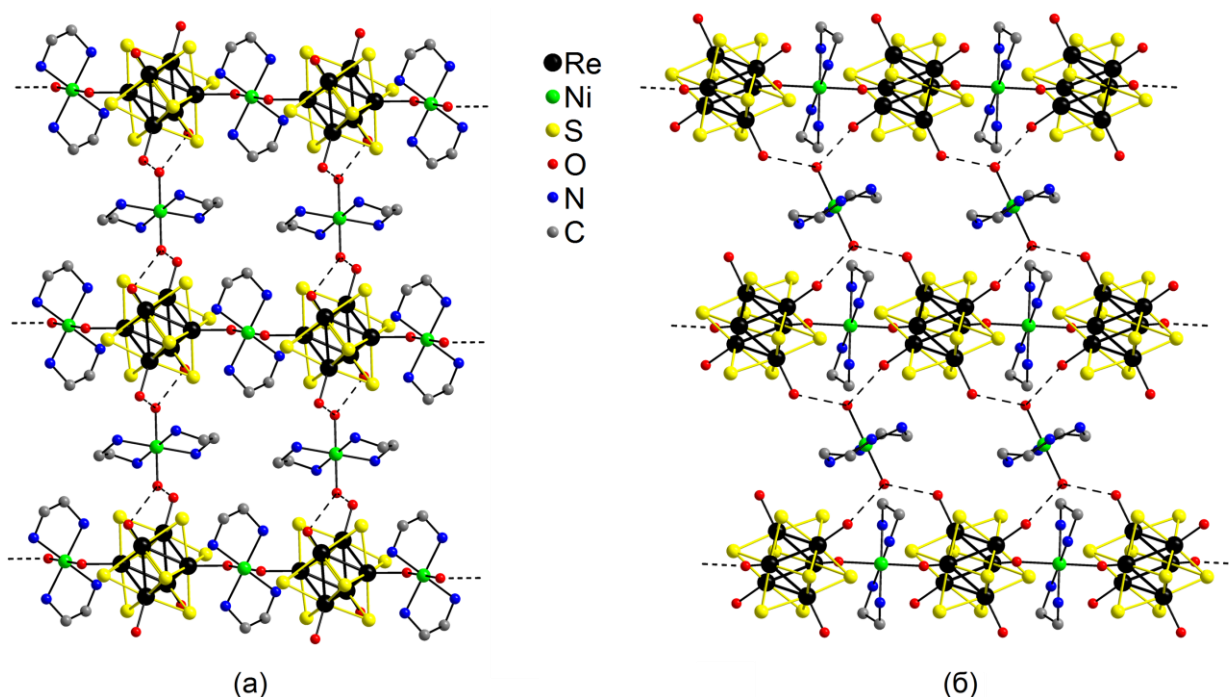


Рис. 61. Фрагмент упаковки в структуре $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2][\{\text{Ni}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (вид вдоль осей a (а) и c (б)), атомы водорода и сольватные молекулы воды не показаны, водородные связи показаны пунктирной линией

Соединение $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2]_{0.5}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (10) кристаллизуется в пр. гр. $P \bar{1}$ (триклинная сингония) [114]. Соединение имеет ионную структуру, представляющую собой упаковку кластерных анионов $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^-$, катионных комплексов $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2]^{2+}$ и сольватных молекул воды. Структуру можно рассматривать как трехмерный каркас, образованный сильными водородными связями между лигандами OH и H_2O соседних кластерных анионов, причем все шесть апикальных лигандов каждого комплекса участвуют в образовании водородных связей (рис. 62). Межкластерные расстояния $\text{O} \cdots \text{O}$ лежат в диапазоне 2.47–2.58 Å. Помимо этого, в протяженную систему водородных связей вовлечены сольватные молекулы воды и катионы $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2]^{2+}$. Кратчайшие расстояния $\text{O} \cdots \text{O}$ 2.71 Å (как между молекулами воды комплекса $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2]^{2+}$ и апикальными лигандами кластера, так и непосредственно между сольватными молекулами воды) и 2.73 Å (между сольватными молекулами воды и лигандами кластера). Атом никеля в комплексном катионе $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2]^{2+}$ имеет октаэдрическое лигандное окружение ($\text{Ni}-\text{N}_{\text{NH}_2}$ 2.062(14) и 2.087(16) Å, $\text{Ni}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 2.146(11) Å).

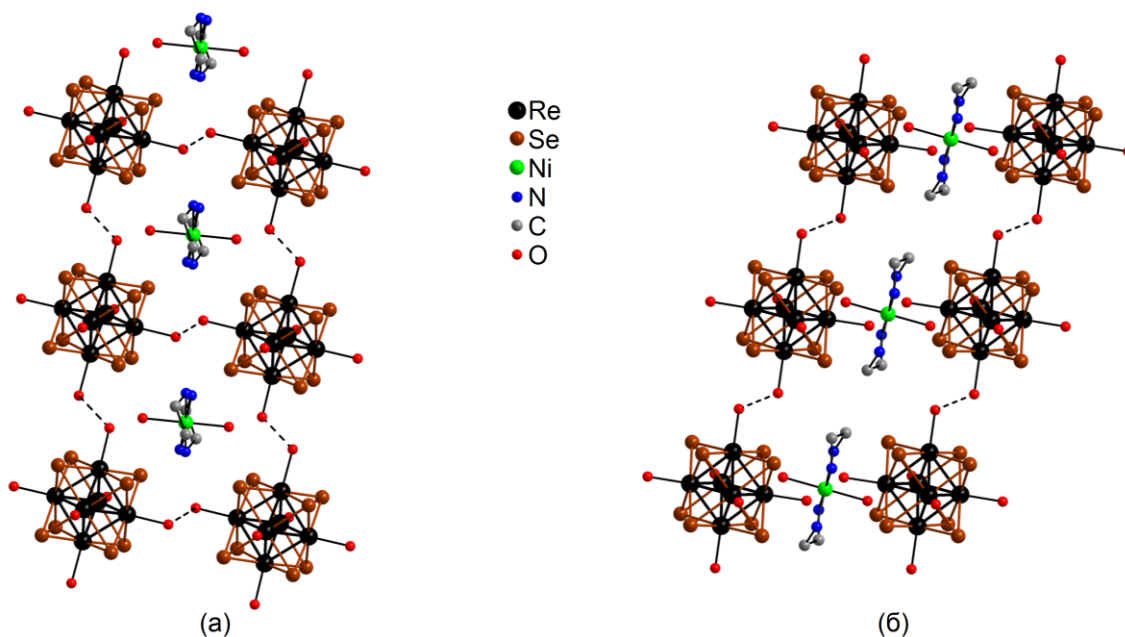


Рис. 62. Фрагмент упаковки в структуре $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2]_{0.5}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (вид вдоль осей а (а) и б (б)), атомы водорода и сольватные молекулы воды не показаны, водородные связи показаны пунктирной линией

Соединение $[\text{Ni}(\text{en})_3]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ (11) кристаллизуется в пр. гр. $C2/c$ (моноклинная сингония) [116]. Асимметричный блок структуры содержит половину centrosymmetric $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ аниона, один катион $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ и 2.75 гидратных молекул воды, разупорядоченных по пяти позициям. Соединение имеет ионное строение. Все атомы, за исключением атома кислорода молекулы воды (который лежит на двойной оси), расположены в общих позициях. Октаэдрическое координационное окружение атома Ni в катионе $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ образовано шестью атомами N трех молекул этилендиамина (рис. 63). Одна молекула этилендиамина разупорядочена по двум позициям с равными заселённостями. Расстояния Ni–N находятся в интервале 2.103(9)–2.157(8) Å, в то время как валентные углы N–Ni–N лежат в диапазонах 81.8(3)–82.4(4)° для хелатных углов, 90.3(3)–94.2(3)° для *cis*-углов и 173.5(4)–174.4(4)° для *trans*-углов.

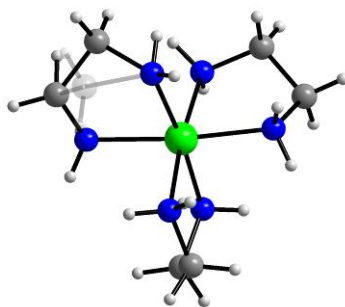


Рис. 63. Строение комплексного катиона $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$

Ключевой особенностью данной структуры является наличие межкластерных водородных связей, где анионы связаны друг с другом через O—H···N—C водородные взаимодействия (расстояние O···N 2.950 (10) Å, угол O—H···N 173.4°), формируя, таким образом, почти линейные цепи вдоль оси *c* (рис. 64).

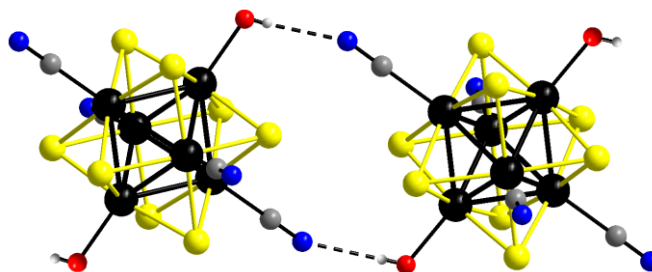


Рис. 64. Фрагмент цепи из кластерных анионов $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$, формируемой O—H···N—C водородными взаимодействиями

В цепочке каждый анион, по-видимому, будет участвовать в четырех водородных связях, действуя в качестве донора и акцептора. Тем не менее, точное положение связывающего атома Н может стать предметом для обсуждения в связи с его геометрическим размещением, была выбрана модель, опирающаяся не только на короткие O···N контакты (на 0.12 Å меньше, чем сумма vdW радиусов), но и энергетическое преимущество в формировании "циклической" Н-связанной структуры, как это имеет место в данном случае. Упаковка структуры показана на рис. 65.

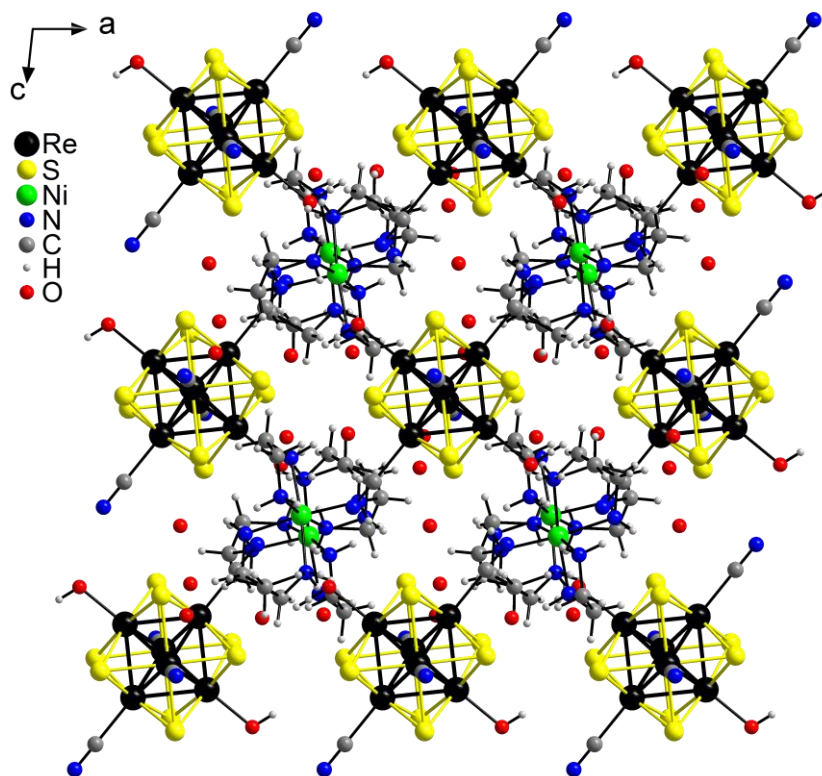


Рис. 65. Упаковка структуры вдоль оси *b*

Цепочечное расположение кластерных анионов приводит к появлению узких каналов вдоль центральной оси (1/2, 1/2, z) с минимальным диаметром около 2 Å. Каналы заполнены разупорядоченными или частично занятыми молекулами воды (около половины молекул на формулу). В кристаллической решетке, противоионы и молекулы воды связаны друг с другом водородными связями, включающими O–H···O, O–H···N, N–H···O и N–H···N взаимодействия со средними расстояниями 2.74, 3.02, 3.11, и 3.19 Å, соответственно.

Соединение $[\text{Ni}(\text{en})_3]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**12**) кристаллизуется в пр. гр. $P \bar{1}$ (триклинная сингония) [116]. Асимметричный блок содержит половину centrosимметричного $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ аниона, один катион $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ и пять сольватных молекул воды, все атомы занимают общие позиции. Упаковка структуры показана на рис. 66.

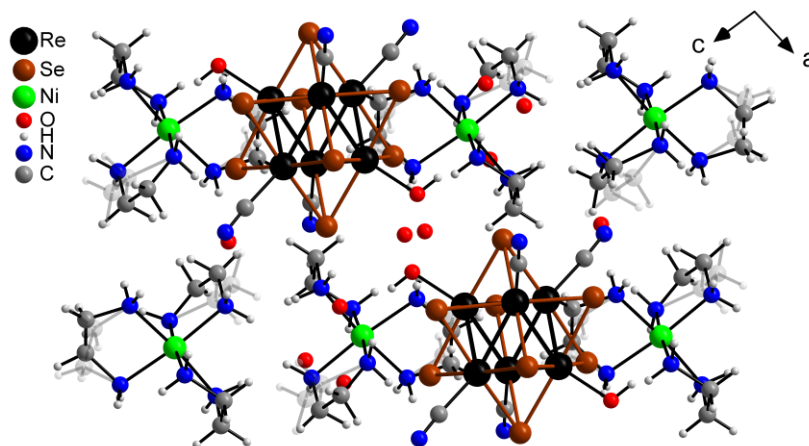


Рис. 66. Упаковка структуры вдоль оси b

Длины связей и углы в кластерном анионе $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ хорошо согласуются с аналогичными в соединениях, содержащих такое же кластерное ядро. Геометрия катиона $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ похожа на описанную в структуре **11**, за исключением сильного разупорядочения молекул этилендиамина. Длина связи Ni–N, хелатные, *cis*- и *trans*-углы связи N–Ni–N варьируются в следующих диапазонах: 2.100(11)–2.142(8) Å, 81.4(4)–81.7(3), 90.5(4)–95.4(4) и 171.3(4)–175.9(4)°, соответственно. Кластерные анионы, катионы $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ и молекулы кристаллизационной воды объединены сетью водородных связей в трехмерный каркас. Расстояния O–H···O, O–H···N, N–H···O и N–H···N взаимодействий равны 2.75, 2.96, 3.19, и 3.27 Å, соответственно. Однако, в отличие от структуры **11**, OH группы кластерных анионов связаны сильными водородными связями только с молекулами кристаллизацион-

ной воды. Кратчайшее расстояние от ОН группы кластерного аниона до CN группы ближайшего кластерного аниона около 4.1 Å, что отвергает способность связывания О–Н···N–С. Возможная причина этого может быть отнесена к большему размеру атомов халькогена, составляющих кластерное ядро, т.е. их влияние на упаковочные эффекты в твердом состоянии.

Соединение [Ni(dien)(NH₃)₃]₂[Re₆Se₈(CN)₄(OH)₂]₂·5.5H₂O (13) кристаллизуется в пр. гр. *P2₁/c* (моноклинная сингония) [117]. В элементарной ячейке содержится половина центросимметричного аниона [Re₆Se₈(CN)₄(OH)₂]⁴⁻, один комплексный катион [Ni(dien)(NH₃)₃]²⁺ и три позиции молекул воды с различной степенью заселенности. В структуре присутствует один кристаллографически независимый атом никеля, имеющий в своем лигандном окружении одну молекулу диэтилентриами-на, занимающую три координационных места (Ni–N_{dien} 2.00(3)–2.109(19) Å). Координационное окружение никеля достраивается до октаэдрического атомами N молекул аммиака с образованием комплексных катионов [Ni(dien)(NH₃)₃]²⁺ (Ni–N_{NH₃} 2.09(3)–2.16(3) Å). Углы N–Ni–N находятся в диапазонах 80.7(8)–91.6(10)° для хелатных углов, 87.6(12)–95.7(9)° для *цис*-углов, 173.1(9)–176.4(9)° для *транс*-углов (рис. 67). Данные комплексные катионы компенсируют заряд кластерных анионов.

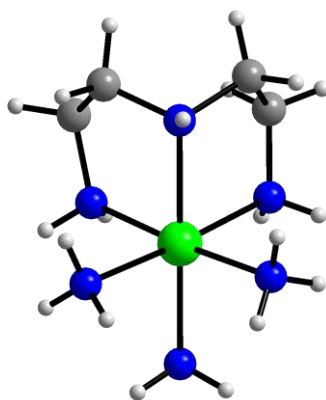


Рис. 67. Строение комплексного катиона [Ni(dien)(NH₃)₃]²⁺

Комплексные катионы, кластерные анионы и молекулы кристаллизационной воды объединяет система водородных связей (ВС) О–Н···О, О–Н···N, N–Н···О и N–Н···N, включающих молекулы воды, ОН и CN лиганды кластерных анионов и координированные молекулы dien и аммиака (кратчайшие расстояния О···О ~2.7, О···N ~2.9 и N···N ~3.3 Å). Общий вид структуры **13** показан на рис. 68.

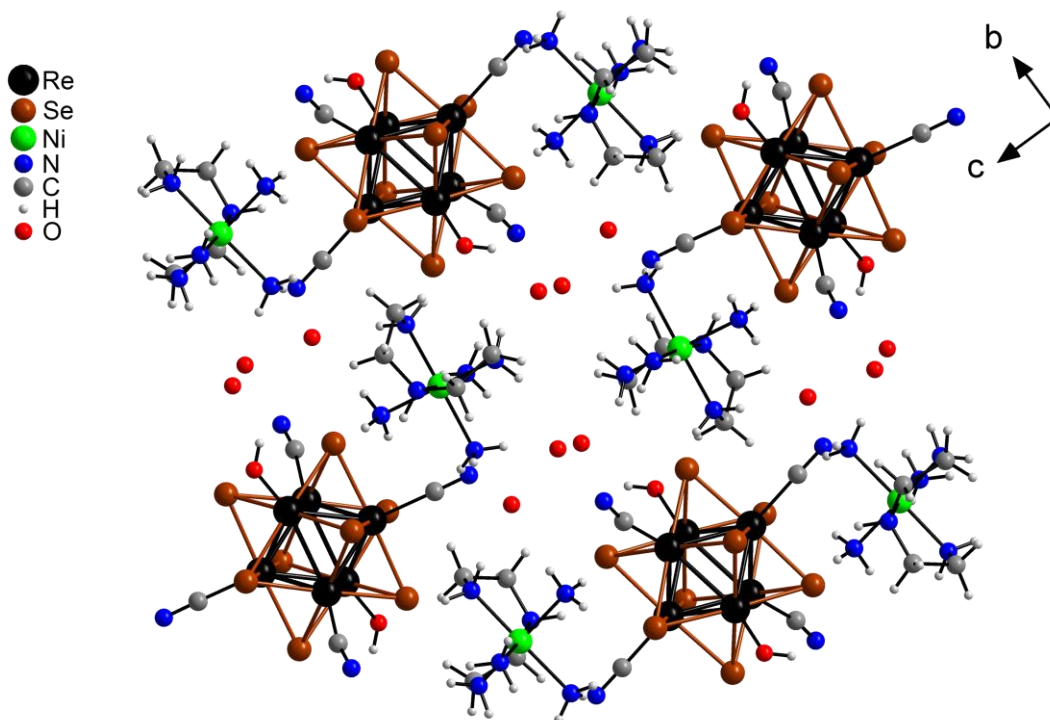


Рис. 68. Упаковка структуры вдоль оси b

Соединение $[\text{Ni}(\text{trien})(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 4.67\text{H}_2\text{O}$ (**14**) изотипно **13**. Они имеют моноклинную структуру с близкими параметрами элементарной ячейки (пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 2$). Независимая часть элементарной ячейки содержит один комплексный катион $[\text{Ni}(\text{trien})(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ (рис. 69), половину centrosимметричного кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ и три позиции молекул воды с различной степенью заселенности, что обуславливает более низкое содержание гидратной воды в составе **14** [117].

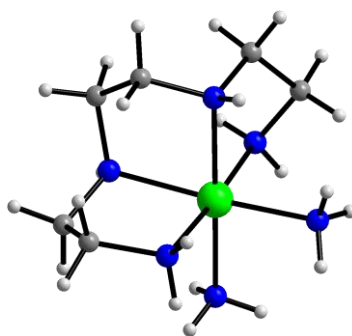


Рис. 69. Строение комплексного катиона $[\text{Ni}(\text{trien})(\text{NH}_3)_2]^{2+}$

Последнее связано, прежде всего, с наличием разупорядочения концевых лигандов CN^- и OH^- кластерного аниона в структуре **14**, приводящее к уменьшению объема ячейки, доступного для заполнения молекулами растворителя, а также с некоторой склонностью данных соединений к дегидратации. Катионная часть **14** представлена

комплексным катионом $[\text{Ni}(\text{trien})(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, содержащим одну молекулу амина занимающую четыре координационных места центрального атома никеля ($\text{Ni}-\text{N}(\text{trien})$ 2.061(18)–2.14(2) Å). Координационное окружение атома никеля достраивается до октаэдрического атомами азота молекул аммиака ($\text{Ni}-\text{N}(\text{NH}_3)$ 2.10(2)–2.134(15) Å). Углы N–Ni–N находятся в диапазонах: 82.0(7)°–85.5(7)° для хелатных углов, 87.5(8)°–96.4(6)° для *цис*-углов, 171.0(7)°–175.4(8)° для *транс*-углов. Упаковка структуры показана на рис. 70. Подобно строению **13** комплексные катионы, кластерные анионы и молекулы кристаллизационной воды объединяет система водородных связей (ВС) O–H···O, O–H···N, N–H···O и N–H···N, включающих молекулы воды, гидроксидные и цианидные лиганды кластерных анионов, координированные молекулы *trien* и аммиака (минимальные расстояния O···O ~ 2.7, O···N ~ 2.9, N···N ~ 3.3 Å).

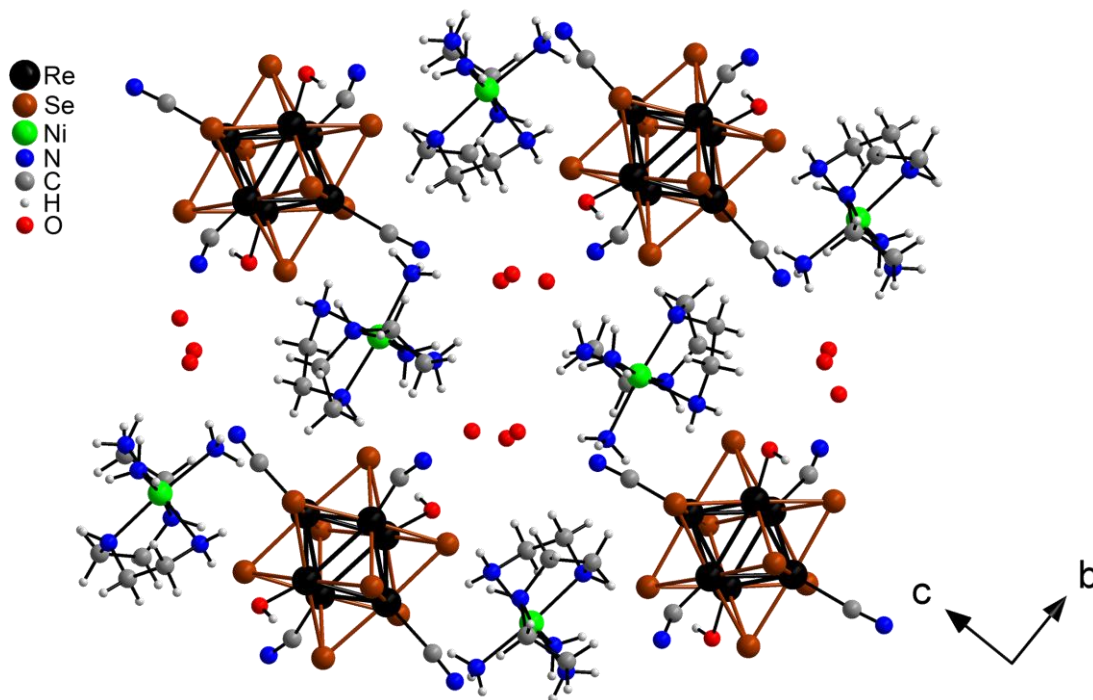


Рис. 70. Упаковка структуры вдоль оси а

Отдельно следует отметить ВС O–H···N–C (O···N 2.9865(5) Å) между лигандами CN^- и OH^- ближайших кластерных анионов в структуре **14**, приводящие к образованию линейных анионных цепочек, параллельных оси а. Данный тип связывания кластерных халькоцианогидроксикомплексов найден для ряда подобных соединений $[\text{Ni}(\text{en})_3]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

3.2. Получение соединений с комплексами меди (II) и никеля (II)

Данная часть исследования посвящена изучению реакций октаэдрических халькогенидных цианогидроксикомплексов рения с соединениями Cu^{2+} и Ni^{2+} . Выбор этих металлов обусловлен хорошей изученностью их поведения в реакциях с октаэдрическими халькогенидными кластерными цианокомплексами рения $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). При исследовании взаимодействия водного раствора $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6]^{4-}$, $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_6]^{4-}$, $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$, $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ или $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ с водными растворами Cu^{2+} или Ni^{2+} было обнаружено, что простое смешение растворов приводит к мгновенному выпадению аморфного осадка, диффузия растворов также не принесла положительных результатов.

В настоящей работе исследовано взаимодействие анионных октаэдрических халькоцианогидроксикомплексов рения $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$, $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ или $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ с аммиачными растворами, содержащими CuCl_2 или NiCl_2 и с такими же растворами, дополнительно содержащими этилендиамин (en), диэтилен триаммин (dien) или триэтилен тетрамин (trien). Как ранее было показано на цианидных комплексах, использование аммиачных растворов позволяет достаточно эффективно замедлять реакции, что предотвращает быстрое выпадение осадка и позволяет получать монокристаллы, пригодные для исследования методом РСА. Однако в некоторых случаях этого оказывается недостаточно и приходится прибегать к дополнительным усилиям для замедления реакции. В данном случае, для получения монокристаллов, пригодных для РСА, были использованы два подхода: смешение водных растворов в присутствии конкурирующего лиганда или наслаивание водно-аммиачных растворов в тонкой пробирке. Второй подход может быть реализован в двух вариантах: наслаивание раствора кластерного комплекса на раствор соли переходного металла или наоборот. При этом, если первый вариант привел к получению монокристаллов, то второй приводит к образованию осадка и мелкодисперсных сростков кристаллов и наоборот. Типичная методика наслаивания состояла в следующем: в тонкую пробирку с внутренним диаметром 0.5–0.7 см и длиной ~15 см пипеткой заливали первый раствор, на который сверху медленно из пипетки наслаивали другой раствор. После этого пробирку плотно закрывали пленкой и оставляли при комнатной температуре. Иногда для замедления

диффузии среднюю часть пробирки сужают (подобно песочным часам) путем растяжения нагретой в пламени газовой горелки пробирки.

Первым способом были получены ионные соединения:
[Cu(NH₃)₄]₂[Re₆S₈(CN)₂(OH)₄]·2H₂O (**3**) (рис. 49 стр. 93),
[Ni(en)₃]₂[Re₆S₈(CN)₄(OH)₂]·5.5H₂O (**11**) (рис. 65 стр. 102),
[Ni(en)₃]₂[Re₆Se₈(CN)₄(OH)₂]·10H₂O (**12**) (рис. 66 стр. 103).

Методика получения монокристаллов данных соединений состояла в смешении водного раствора кластерного комплекса с водно-аммиачным раствором, содержащим Cu²⁺ или Ni²⁺ с en. Сразу после смешения образовывался нерастворимый осадок (при проверке оказывался рентгеноаморфным), который отфильтровывали. После этого полученный раствор оставляли упариваться при комнатной температуре. В течение нескольких дней на дне и стенках стакана образовывались кристаллы. Для октаэдрических халькоцианидных кластерных комплексов рения не было получено соединений с [Cu(NH₃)_m]²⁺, но ожидалось, что при реакции [Re₆S₈(CN)₂(OH)₄]⁴⁻ с водно-аммиачным раствором Cu²⁺ атомы меди будут координироваться к кластерному ядру через CN⁻. В полученном в данной работе соединении **3** координационная сфера атома меди в катионе [Cu(NH₃)₄]²⁺ дополняется слабыми взаимодействиями с μ₃-S атомами, принадлежащими разным кластерным анионам, а координации к CN⁻ не происходит. Эти взаимодействия вместе с водородными связями N_{NH₃}-H···O_{OH} приводят к образованию полимерных слоев. Ранее было описано соединение [Ni(NH₃)₄(en)]₂[Re₆Te₈(CN)₆]·2H₂O (рис. 9 стр. 33), полученное при смешении аммиачных растворов Ni(en)₂Cl₂ и Cs₄[Re₆Te₈(CN)₆]·2H₂O [74]. Полимеры зигзагообразного цепочечного строения [Ni(NH₃)₂(en)₂]₂[{Ni(NH₃)₄}Re₆Q₈(CN)₆]Cl₂·2H₂O (Q = Se, Te) (рис. 11 стр. 37) получали наслаиванием на раствор NiCl₂·6H₂O в глицерине, к которому добавляли en, водно-аммиачного раствора соответствующей кластерной соли [75]. Диффузией водного раствора NiCl₂·6H₂O, содержащего большой избыток en, в глицериновый раствор Cs₄[Re₆Te₈(CN)₆]·2H₂O получали [Ni(en)₃]₂[Re₆Te₈(CN)₆]·10H₂O [74]. Глицериновые растворы использовались для увеличения вязкости растворов и, как следствие, уменьшения скорости диффузии. В случае изучаемых в данной работе соединений необходимости использовать глицериновые растворы не возникало.

Для сравнения нами были проведено исследование подобных реакций с октаэдрическими халькогидроксидными кластерными комплексами рения $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ или $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ и Ni^{2+} с en, поскольку ранее такие исследования не проводились. Простое смешение реакционных растворов привело к образованию аморфного осадка. Поэтому для получения монокристаллов использовали второй подход. Полимерные соединения состава $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2][\{\text{Ni}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**9**) (рис. 61 стр. 100), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2]_{0.5}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**10**) (рис. 62 стр. 101) получали наслаиванием водного раствора $\text{Ni}(\text{en})_2\text{Cl}_2$ на водный раствор $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ или $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_6]^{4-}$. Использование готового комплекса $\text{Ni}(\text{en})_2\text{Cl}_2$ обусловлено тем, что в случае участия в реакции водного раствора $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, содержащего большой избыток en, происходит образование хлопьевидного нерастворимого осадка. Особенностью описываемых соединений является различие зарядов кластерных анионов. Если в структуре **9** кластерный комплекс имеет такой же заряд, как и в исходной калиевой соли (4–), то в структуре **10**, вследствие частичного протонирования апикальных OH^- -лигандов, кластерный анион имеет заряд 1–. Ранее было показано, что октаэдрические халькогидроксидные кластерные комплексы рения $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ существуют в чистом виде в водном растворе лишь в щелочной среде, а при понижении pH раствора происходит постепенное протонирование OH^- -лигандов, приводящее при переходе в сильноокислую среду (посредством целенаправленного подкисления раствора) к образованию соответствующих гексааквакомплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [118]. Частичное протонирование наблюдалось при выдерживании водных растворов на воздухе без добавления кислоты, вследствие чего кристаллизовались малорастворимые соединения $\text{K}_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ и $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ (Q = S, Se). Данный факт объяснялся понижением pH раствора из-за поглощения раствора содержащегося в воздухе углекислого газа. Цепочки $\{\text{Ni}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6\}^{2-}$ (рис. 60 стр. 99) в структуре **9** подобны по строению линейным цианомостиковым полимерам $\{\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\}\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6\}^{2-}$ (Q = Se, Te) (рис. 11 стр. 37) [75], но отличаются от них изогнутой формой.

Наслаиванием водного раствора $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ на водно-аммиачный раствор Ni^{2+} получали $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**4**) (рис. 51 стр. 94) и *транс*- $\{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**5**) (рис. 52 стр. 95). Для получения ионного соединения **4** пробирку с раствором оставляли в холодильнике для дополнительного замедления реакции. Кроме этого в систему вводили TEMED (тетраметилэтилендиамин), который не вошел в структуру. Молекулярное соединение **5**, синтезированное в пробирке с перетяжкой, является изотипным с ранее полученным $[\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (наслаиванием на раствор $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в глицерине водно-аммиачного раствора $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [72].

Наслаиванием водно-аммиачного раствора CuCl_2 с en или NiCl_2 с dien/trien на водный раствор $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ или $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ получали цепочечные полимеры $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ (**7**) (рис. 58 стр. 98) и $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**8**) и ионные комплексы $[\text{Ni}(\text{dien})(\text{NH}_3)_3]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ (**13**) (рис. 68 стр. 105) и $[\text{Ni}(\text{trien})(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 4.67\text{H}_2\text{O}$ (**14**) (рис. 70 стр. 106). Для сравнения исследовали ранее не изученную систему $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]^{4-} - [\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$. Соединение $[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{S}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**6**) (рис. 55 стр. 97) получали наслаиванием водного раствора $\text{Cu}(\text{en})_2\text{Cl}_2$ (использовался готовый комплекс) на водный раствор $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ или $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_6]^{4-}$. При этом в случае **6** в результате реакции происходило протонирование двух OH^- -лигандов, приводящее к изменению заряда кластерного аниона (2-). В системе $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_6]^{4-} - \text{Cu}(\text{en})_2\text{Cl}_2$ кристаллы получить не удалось: образуется лишь мелкодисперсный рентгеноаморфный осадок. Как правило, координационные полимеры на основе кластерных комплексов образуются за счет связывания кластеров с катионами переходного металла через мостиковые апикальные лиганды, но в структуре **6** реализуется не встречавшееся ранее в химии октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов образование слоистого полимера через координацию катиона переходного металла (Cu^{2+}) атомами халькогена, входящего в состав кластерного ядра (расстояние $\text{Cu}-\text{S}(\mu_3\text{-S})$ 2.962(4) Å). За счет такой координации $\{\text{Cu}(\text{en})_2\}^{2+}$ происходит формирование нейтральных полимерных цепочек $[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{S}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ (рис. 54 стр. 96). Упариванием при комнатной температуре раствора, полученного добавлением к водному раствору $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$ водно-аммиачного раствора $\text{Cu}(\text{en})_2\text{Cl}_2$, полу-

чали кристаллы молекулярного $[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 13 стр. 39) [73]. Реакцией водного раствора $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ с водным раствором $\text{Cu}(\text{en})_2\text{Cl}_2$ методом встречной диффузии в геле в U-образной трубке получен зигзагообразный цепочечный полимер $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}(\text{en})_2\}\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рис. 12 стр. 38) [76], строение которого подобно строению **7** и **8**. Главным отличием указанного соединения от **7** и **8**, как видно из его состава, является наличие катионного фрагмента $\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}(\text{en})_2\}^{2+}$, координированного к кластерному аниону через атом азота амбидентатного CN^- -лиганда. С другой стороны, в аналогичной системе $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6]^{4-} - [\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ не образуются соединения, в которых наблюдалась бы координация OH^- -лигандов кластерного аниона к ионам Cu^{2+} (например, в соединении **6** полимерная цепь формируется за счет координации Cu^{2+} атомами S, входящих в состав кластерного ядра). Это дает основание полагать, что образование анионных цепочек $[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{2-}$, наряду с изолированными катионами $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ в соединениях **7** и **8**, обусловлено составом координационной сферы кластерного аниона, а именно: наличием OH^- -лигандов, препятствующих координации Cu^{2+} к кластерному ядру, как, например, в соединении $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}(\text{en})_2\}\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Основываясь на полученных результатах, можно сделать вывод о том, что смешаннолигандные октаэдрические халькогенидные кластерные цианогидроксикомплексы рения дают возможность синтеза соединений, отличающихся по строению от соединений на основе халькоцианидных и халькогидроксидных кластерных комплексов рения.

3.3. Термогравиметрический анализ соединений, полученных с комплексами меди (II) и никеля (II)

Термогравиметрический анализ, проведенный на порошковых образцах соединений $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ (**7**) и $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**8**), показал потерю массы в три стадии, которые были приписаны удалению молекул воды и en (рис. 71). Потеря массы завершается около 670°C для **7** (20 %) и 650°C для **8** (16 %). На первом этапе потеря массы завершается около 107°C для **7** (1 %) и 103°C для **8** (4 %). На втором этапе происходит удаление остальных молекул воды и en, которое заканчивается около 255°C для **7** (9 %) и 220°C для **8** (4 %). Третий этап наименее выражен и соответствует удалению en.

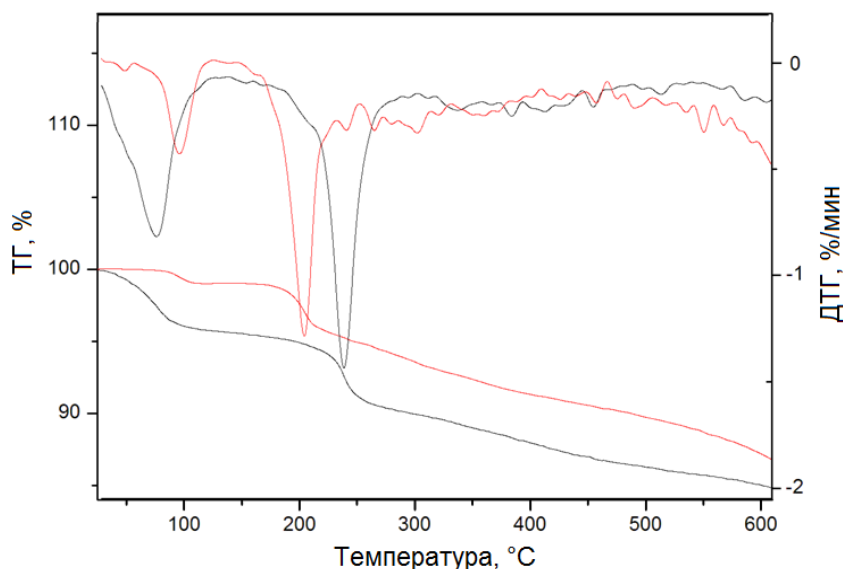


Рис. 71. Кривые ТГ и ДТГ для соединений **7** (красные линии) и **8** (синие линии)

Термогравиметрическим анализ порошковых образцов соединений $[\text{Ni}(\text{en})_3]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ (**11**) и $[\text{Ni}(\text{en})_3]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**12**) показал потерю массы, которая была отнесена к удалению воды и en (рис. 72). Расчетная потеря массы для обоих соединений составляет 22 % и наблюдается при температуре около 500°C . На первом этапе потеря массы завершается около 80°C для **11** (5 % – соответствует удалению 5.5 молекул воды) и около 180°C для **12** (7 % – соответствует удалению 10 молекул воды). В случае **12**, удаление молекул en происходит с постоянной скоростью, что отражено очень гладким профилем

кривой ДТГ до $\sim 650^\circ\text{C}$. При дальнейшем нагревании, оба соединения показывают полное разложение кластерных ядер. Обращает на себя внимание тот факт, что температура удаления воды существенно различается, разница достигает 100°C . Это может быть объяснено особенностями описанных кристаллических структур. В случае **11**, около половины молекул воды распределены по каналам между структурными блоками, кластерными анионами и катионами $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, и не участвует в сильной ассоциации с ОН-группами кластерных анионов, как это имеет место в случае соединения **12**.

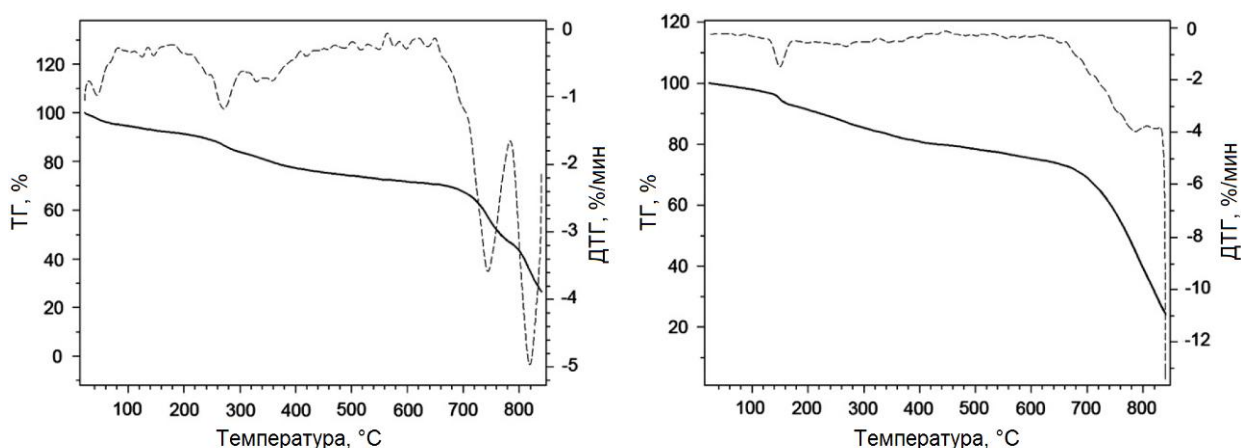


Рис. 72. Кривые ТГ и ДТГ для соединений **11** (слева) и **12** (справа)

Процесс термического разложения порошковых образцов соединений $[\text{Ni}(\text{dien})(\text{NH}_3)_3]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ (**13**), $[\text{Ni}(\text{trien})(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 4.67\text{H}_2\text{O}$ (**14**) происходит в три этапа, отвечающих удалению молекул воды, аммиака, dien (для **13**) и trien (для **14**), и разложению кластерных ядер (рис. 73).

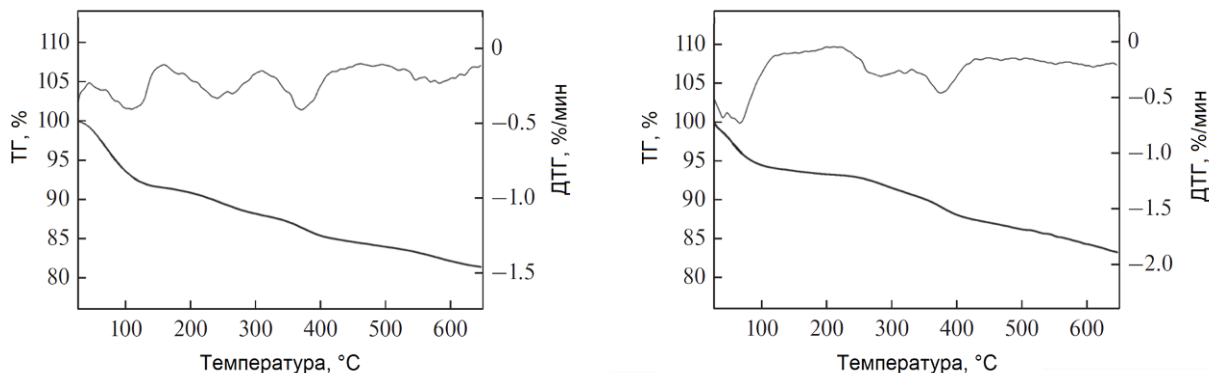


Рис. 73. Кривые ТГ и ДТГ для соединений **13** (слева) и **14** (справа)

Разложение образцов начинается практически одновременно с началом нагрева. На первом этапе удаление молекул воды и аммиака завершается при 150°C для **13** (расч. 8%) и 120°C для **14** (расч. 6%). Потеря массы 7% в интервале 200–420°C соответствует потере молекул dien (расч. 8.5 %). Потеря массы 9% в интервале 220–430°C соответствует потере молекул trien (расч. 12 %). Дальнейшее нагревание вызывает разрушение кластерных ядер. Наличие межкластерных взаимодействий O–H···N–C приводит к образованию упорядоченных ассоциатов (цепочек или их фрагментов), состоящих из кластерных анионов, что, по-видимому, снижает прочность и разветвленность сетки ВС. При этом потеря всех молекул воды и аммиака происходит при более низкой температуре. Так, удаление молекул воды и аммиака в соединении **14** завершается при температуре ниже, чем в **13**. С другой стороны, для соединения **12**, характеризующегося полным отсутствием связывающих взаимодействий между соседними кластерными анионами, дегидратация закономерно наблюдается при значительно более высокой температуре (180°C).

3.4. Описание кристаллических структур соединений, полученных с комплексами меди (I) и серебра (I)

Соединение $\text{Cs}_2[\text{Cu}_2\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (15) кристаллизуется в пр. гр. $R\bar{3}m$ (ромбическая сингония) [119]. В элементарной ячейке содержится половина centrosимметричного кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, координированный к этому кластерному аниону катион Cu^+ , две молекулы H_2O с заселенностью 1 и 0.5 и два катиона Cs^+ , компенсирующих отрицательный заряд каркасного полимера. Данное соединение представляет собой два взаимопроникающих каркаса в полосах которых находятся катионы Cs^+ и молекулы H_2O (рис. 74).

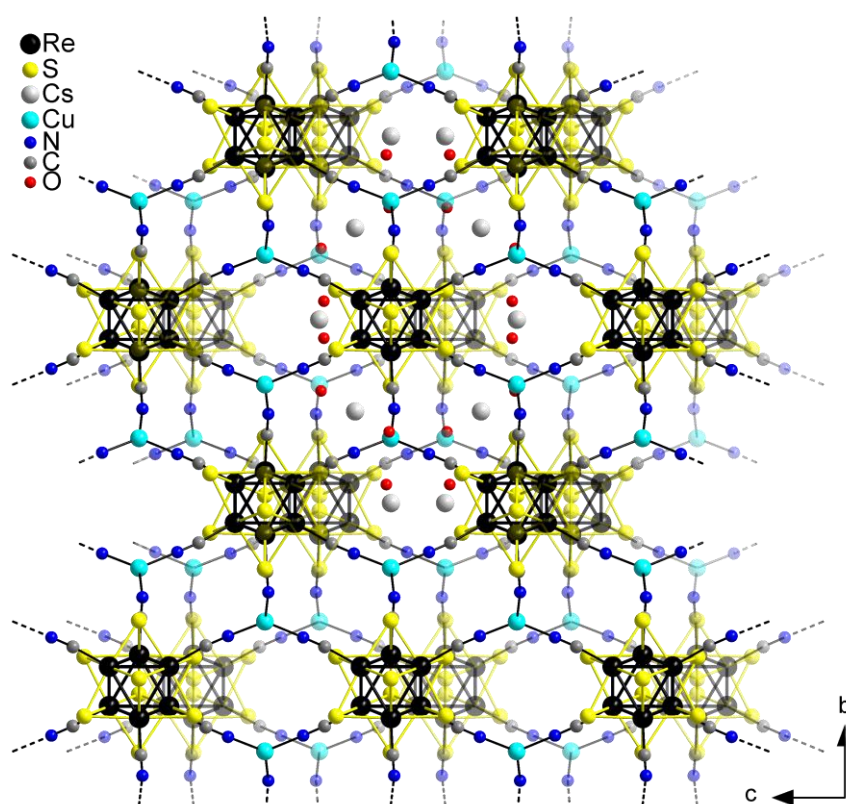


Рис. 74. Упаковка $\text{Cs}_2[\text{Cu}_2\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ вдоль оси a , прозрачным показан взаимопроникающий каркас, молекулы H_2O и катионы Cs^+ показаны для одной элементарной ячейки

В данном полимере все шесть CN групп кластерных анионов $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ вовлечены в координацию к атомам меди. Катионы Cu^+ связаны с тремя соседними кластерными анионами (рис. 75), таким образом, координационная сфера атомов меди – треугольная. Расстояния $\text{Cu}-\text{N}_{\text{CN}}$ в интервале 1.910(7)–1.933(7) Å. В свою очередь, каждый кластерный анион связан с восемью соседними кластерными анионами через катион меди и с еще двумя в экваториальной плоскости каждый через два катиона меди.

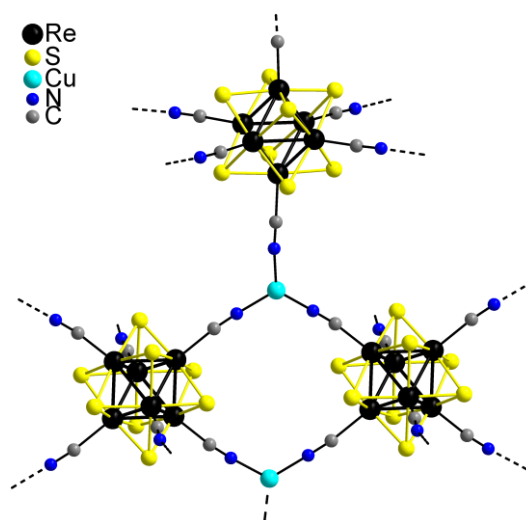


Рис. 75. Фрагмент $[\text{Cu}_2\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{2-}$

Соединение $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Cu}\{\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})\}\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]\cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (16) кристаллизуется в пр. гр. $C2/m$ (моноклинная сингония) [120]. В элементарной ячейке содержится половина centrosимметричного кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, три координированных катиона Cu^+ , два из которых разупорядочены по двум близлежащим положениям, разупорядоченные молекулы H_2O и катионы H_3O^+ , компенсирующие отрицательный заряд каркаса. Координационное окружение $\text{Cu}1$ линейное, состоит из двух CN лигандов соседних кластерных анионов. Расстояние $\text{Cu}1\text{-CN}$ равно $1.8364(10)$ Å. Координационное окружение разупорядоченных близлежащих $\text{Cu}2$ и $\text{Cu}3$ – треугольное и состоит из двух CN лигандов кластерных анионов, мостикового CN лиганда, соединяющего соседние $\text{Cu}2$ и $\text{Cu}3$ (Рис 76).

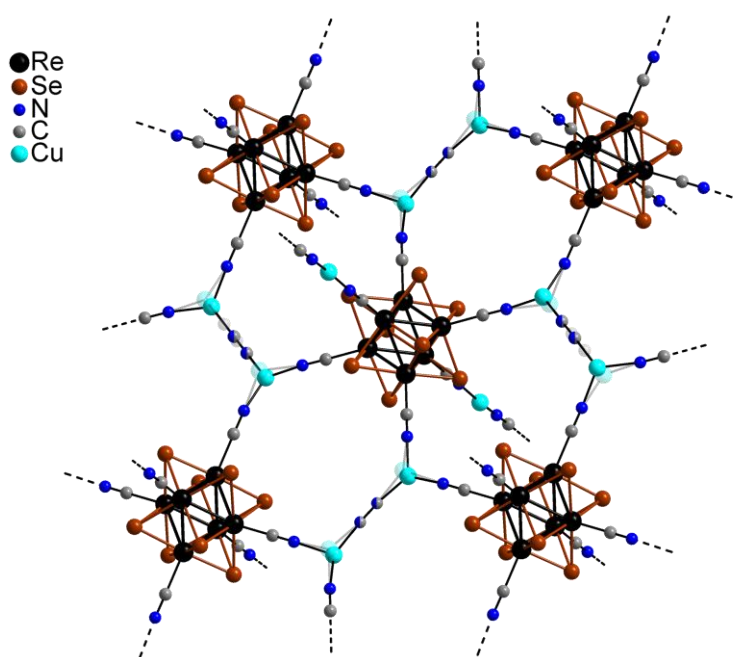


Рис. 76. Фрагмент $[\text{Cu}\{\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})\}\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{2-}$

Расстояния Cu2–CN и Cu3–CN равны 1.8832(1)–1.9257(10) Å. Кластерные анионы и $\{\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})\}^+$ образуют слой, который объединяется в каркас катионами Cu1. В структуре есть два таких каркаса, которые взаимопроникают (Рис 77). В полостях взаимопроникающих каркасов находятся молекулы H_2O и катионы H_3O^+ .

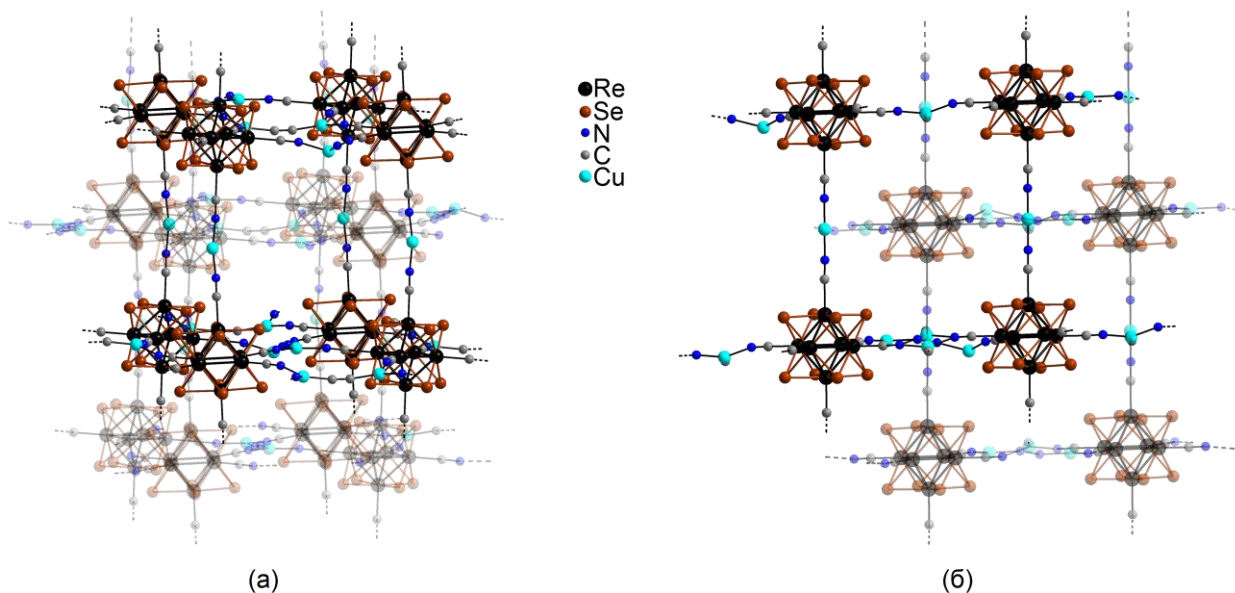


Рис. 77. Фрагмент упаковки в структуре $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Cu}\{\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})\}\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (общий вид (а) и вдоль оси b (б)). Молекулы H_2O и H_3O^+ не показаны

Соединение $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2][\{\text{Cu}(\text{NH}_3)\}_3\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (17) кристаллизуется в пр. гр. $P6_3/m$ (моноклинная сингония) [120]. В элементарной ячейке содержится один кристаллографически независимый атом Re, два атома Se и CN группа, принадлежащие кластерному аниону $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$. Кроме этого, в элементарной ячейке присутствует молекула H_2O , катион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, компенсирующий отрицательный заряд полимерных цепочек $[\{\text{Cu}(\text{NH}_3)\}_3\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^-$ (Рис 78).

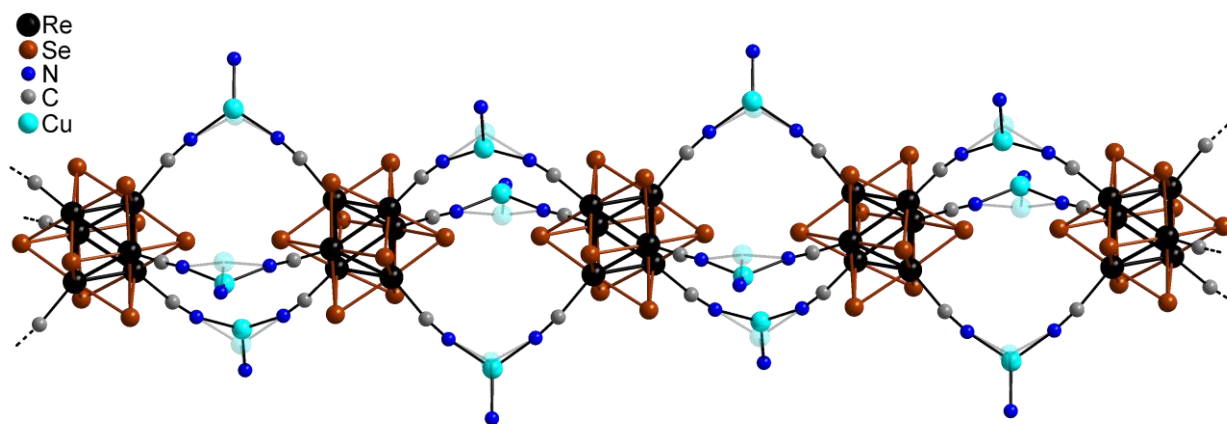


Рис. 78. Фрагмент полимерной цепи $[\{\text{Cu}(\text{NH}_3)\}_3\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^-$

Цепочки формируются за счет мостиковых $\{\text{Cu}(\text{NH}_3)\}^+$, атомы Cu которых разупорядочены по двум положениям. К каждому из разупорядоченных атомов координированы две CN группы соседних кластерных анионов и одна NH_3 группа, таким образом, координационное число атомов Cu – три. Расстояние $\text{Cu}-\text{N}_{\text{NH}_3}$ равно 1.9822(8) и 2.0977(6) Å, $\text{Cu}-\text{N}_{\text{CN}}$ – 1.9763(2) и 1.9802(2) Å. Три таких атома соединяют два соседних кластерных аниона в цепь (каждый кластерный анион соединен с двумя соседними в прямолинейную цепь шестью мостиковыми $\{\text{Cu}(\text{NH}_3)\}^+$). В каналах между цепями находятся $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ и молекулы H_2O (Рис 79).

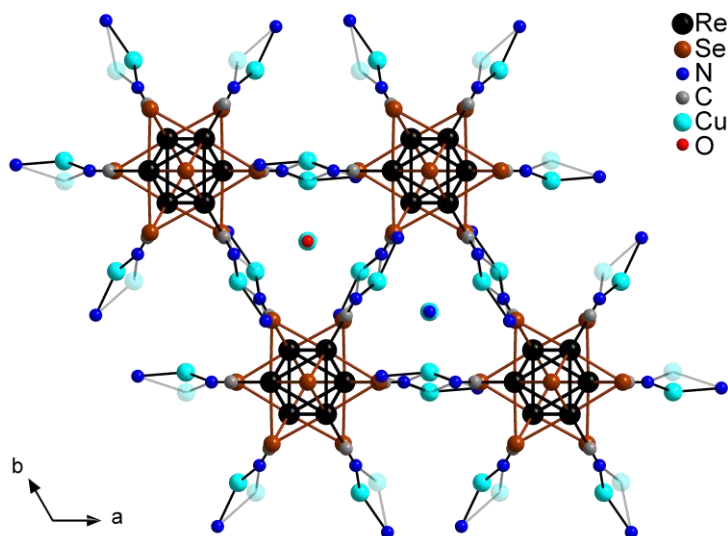


Рис. 79. Упаковка $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2][\{\text{Cu}(\text{NH}_3)\}_3\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ вдоль оси *c*

Соединение $(\text{H}_3\text{O})_3[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})\}\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (18) кристаллизуется в пр. гр. *Pa-3* (кубическая сингония) [120]. В элементарной ячейке содержится один кристаллографически независимый атом Re, два атома S и CN группа, принадлежащие кластерному аниону $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$. К кластерному аниону через CN^- координирован атом Cu, к которому, в свою очередь координирована половина CN группы. Кроме этого, в элементарной ячейке присутствует разупорядоченные по двум позициям молекулы H_2O и H_3O^+ . В данном каркасном полимере все шесть CN групп кластерных анионов $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ вовлечены в координацию к атомам меди. К каждому атому Cu координированы три CN группы кластерного аниона и одна – мостиковая, которая соединяет с соседним атомом Cu. Таким образом, атомы Cu находятся в тетраэдрическом координационном окружении, состоящем из четырех CN^- -лигандов (рис. 80). Расстояния $\text{Cu}-\text{CN}$ равны 1.967(15)–2.010(7) Å.

В структуре присутствуют полости и пересекающиеся в трех направлениях каналы. Полости и каналы заполнены молекулами H_2O и H_3O^+ (рис. 81).

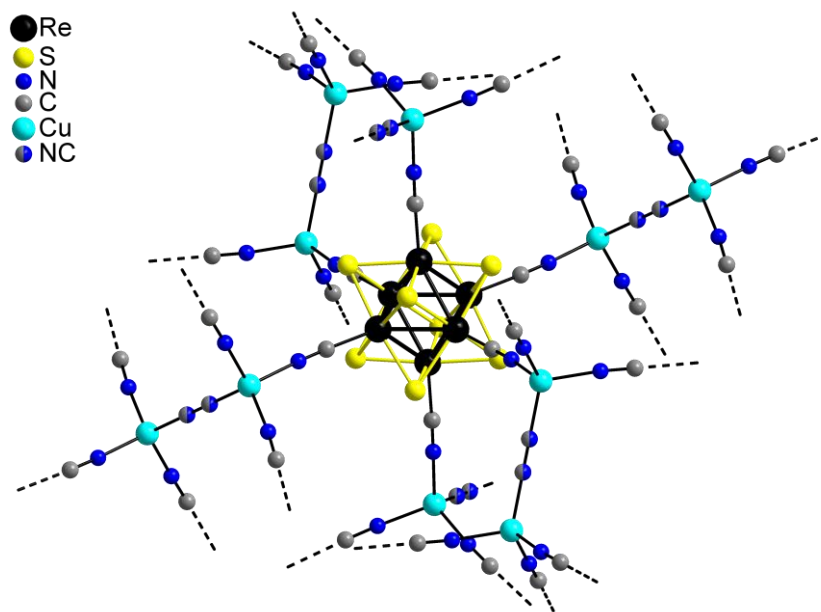


Рис. 80. Фрагмент $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})\}\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{3-}$

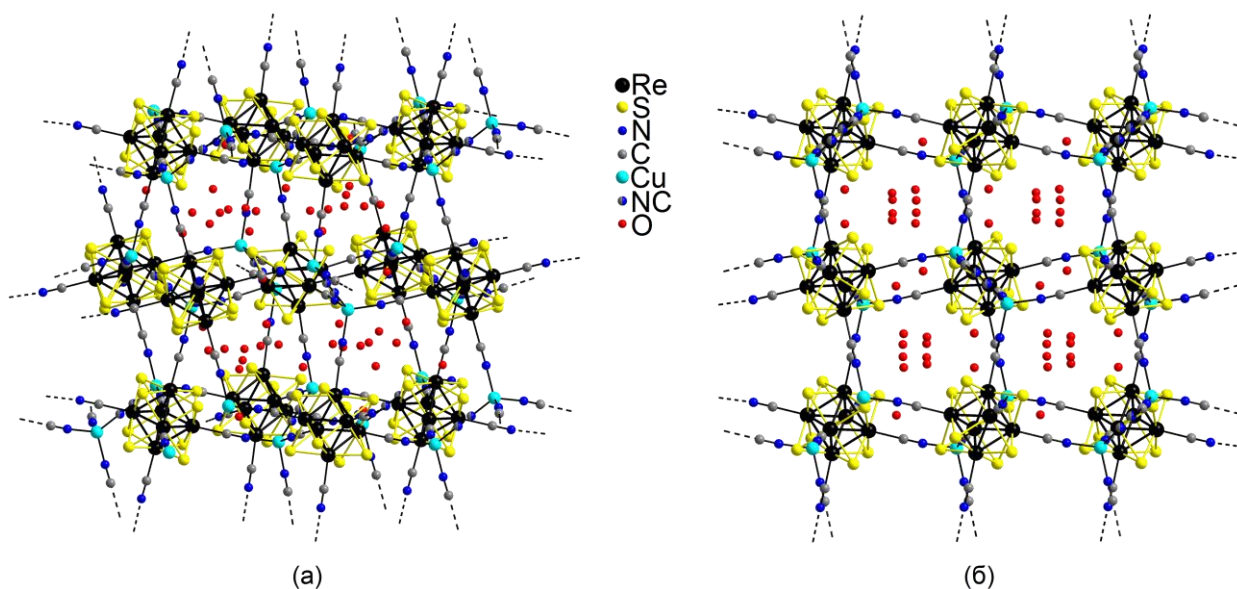


Рис. 81. Фрагмент упаковки в структуре $(\text{H}_3\text{O})_3[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})\}\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (общий вид (а) и вдоль оси с (б)), атомы водорода не показаны

Соединение $(\text{enH})(\text{enH}_2)[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})\}\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$ (**19**) кристаллизуется в пр. гр. $Pa\text{-}3$ (кубическая сингония) и является изотипным с **18** [112]. Отличие заключается в меньшем на 5 \AA^3 объеме элементарной ячейки и заполнении пор протонированными молекулами en, компенсирующими отрицательный заряд каркаса.

Соединение $[\text{Cu}_2(\text{en})_2(\mu\text{-CN})][\{\text{Cu}(\text{en})\}_3\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot\text{en}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (20) кристаллизуется в пр. гр. $P2_1/c$ (моноклинная сингония) [112]. В элементарной ячейке содержится катионный комплекс $[\text{Cu}_2(\text{en})_2(\mu\text{-CN})]^+$, анионный комплекс $[\{\text{Cu}(\text{en})\}_3\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^-$, молекулы en и H_2O (рис. 82).

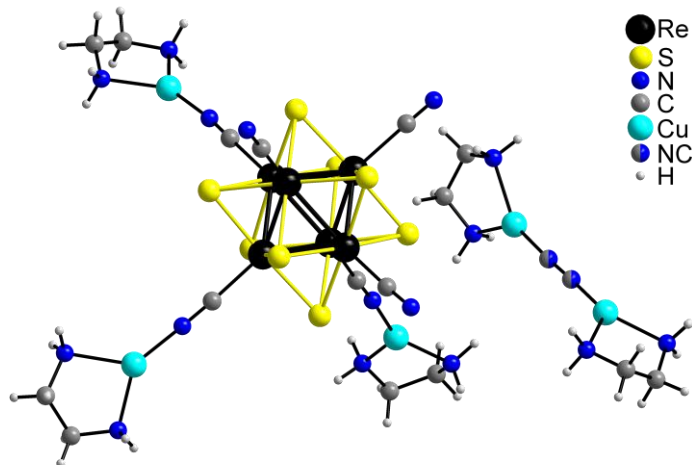


Рис. 82. Структура катионного комплекса $[\text{Cu}_2(\text{en})_2(\mu\text{-CN})]^+$ и анионного комплекса $[\{\text{Cu}(\text{en})\}_3\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^-$

В данном соединении все атомы Cu находятся в треугольном координационном окружении, состоящем из двух атомов N хелатно координированной молекулы этилендиамина и одного CN^- -лиганда. Расстояния $\text{Cu}-\text{N}_{\text{CN}}$ находятся в интервале 1.831(2)–1.875(2) Å, $\text{Cu}-\text{N}_{\text{en}}$ – 1.834(2)–2.102(2) Å. Фрагмент упаковки показан на рис. 83.

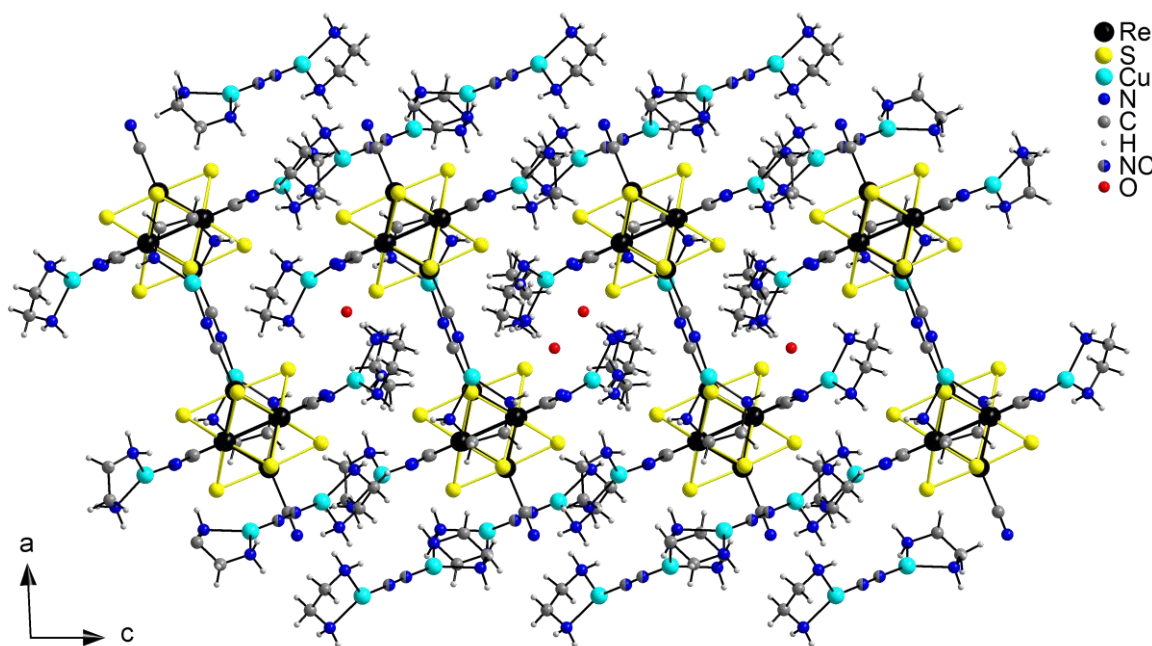


Рис. 83. Упаковка $[\text{Cu}_2(\text{en})_2(\mu\text{-CN})][\{\text{Cu}(\text{en})\}_3\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot\text{en}\cdot\text{H}_2\text{O}$ вдоль оси b

Соединение $[\text{Cu}_2(\text{en})_2(\mu\text{-CN})][\{\text{Cu}(\text{en})\}_3\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]\cdot\text{en}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (21) кристаллизуется в пр. гр. $P2_1/c$ (моноклинная сингония) [112]. Данное соединение изоструктурно соединению **20**. Расстояния $\text{Cu}-\text{N}_{\text{CN}}$ находятся в интервале 1.827(2)–1.873(2) Å, $\text{Cu}-\text{N}_{\text{en}} - 1.833(2)$ –2.116(2) Å.

Соединение $[\text{CuCN}(\text{bpy})]_n$ (22) кристаллизуется в пр. гр. $C2/c$ (моноклинная сингония) [121]. В элементарной ячейке содержится один кристаллографически независимый атом Cu, находящийся в тетраэдрическом окружении, образованном атомами C и N двух кристаллографически независимых амбидентатных цианидных лигандов ($\text{Cu}-\text{C}/\text{N}$ 1.9259(15), 1.9265(16) Å) и атомами N координированной молекулы bpy ($\text{Cu}-\text{N}_{\text{bpy}}$ 2.1034(14), 2.1451(14) Å). Все атомы находятся в общих позициях. Молекула bpy имеет незначительное искажение, обусловленное поворотом пиридиловых фрагментов друг относительно друга на угол $\sim 13.9^\circ$. Цианидные лиганды выполняют мостиковую функцию, связывая фрагменты $\{\text{Cu}(\text{bpy})\}$ в зигзагообразные цепочки. Общий вид структуры **22** показан на рис. 84.

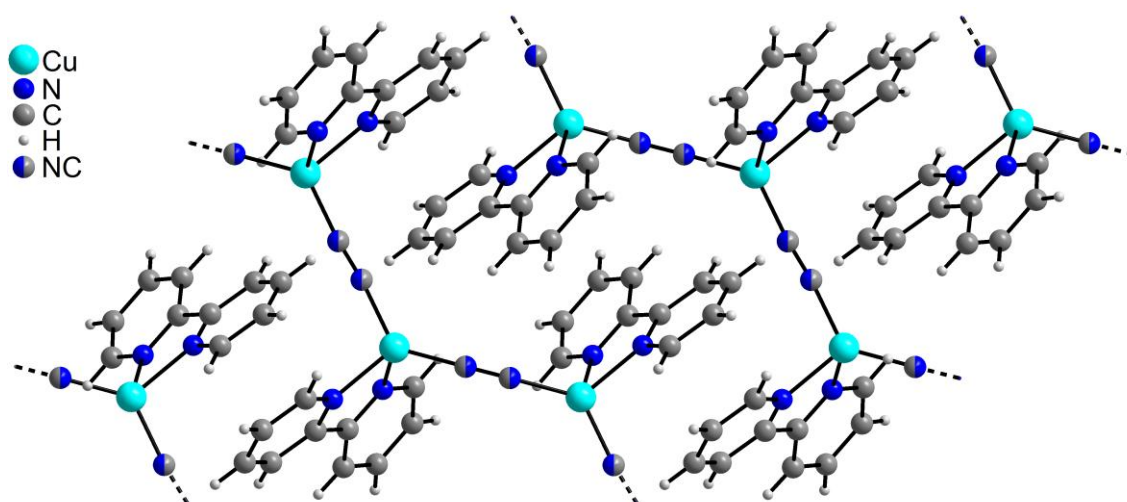


Рис. 84. Общий вид структуры $[\text{CuCN}(\text{bpy})]_n$

Расстояния $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ в пределах цепочки равны 4.9015(6) и 5.0033(4) Å, угол $\text{Cu}-\text{Cu}-\text{Cu}$ составляет $131.678(6)^\circ$. Значения длин связей сравнимы с данными для ряда подобных комплексов [122-126]. Цепочки укладываются вдоль направления [101], при этом наблюдается $\pi\cdots\pi$ стэкинговое взаимодействие между пиридиловыми фрагментами молекул bpy (наименьшее расстояние между центрами колец ~ 3.8 Å). Можно также предположить наличие $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ взаимодействий с расстояниями $\text{H}\cdots\pi \sim 3.4$ Å.

Соединение $[\{\text{Cu}(\text{bpy})_2(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{bpy})\}_2\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot \text{bpy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**23**) кристаллизуется в пр. гр. $P2_1/c$ (моноклинная сингония) [127]. Соединение **23** имеет молекулярную структуру. Асимметричный блок содержит половину центросимметричного кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, один смешанно-валентный катионный комплекс $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\mu\text{-CN})\text{Cu}^{\text{I}}(\text{bpy})\}^{2+}$, половину центросимметричной молекулы кристаллизационного bpy, молекулу кристаллизационной воды. Структура данного комплекса показана на рис. 85.

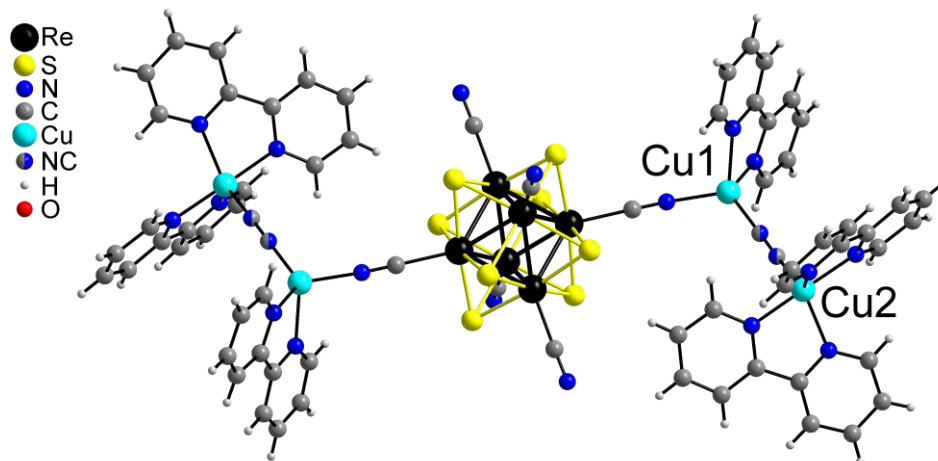


Рис. 85. Структура молекулярного комплекса $[\{\text{Cu}(\text{bpy})_2(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{bpy})\}_2\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$

Катионный комплекс $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\mu\text{-CN})\text{Cu}^{\text{I}}(\text{bpy})\}^{2+}$ включает два иона меди Cu1 и Cu2, степень окисления которых +1 и +2, соответственно. Эти ионы практически линейно соединены мостиковыми CN лигандами (углы Cu1–N/C–N/C и Cu2–N/C–N/C равны $174.1(4)$ и $169.6(4)^\circ$, соответственно). Практически невозможно определить точную позицию атомов C и N в мостиковом лиганде, поэтому обе позиции этих атомов расположили с половинной заселенностью каждым типом атомов и обозначили как “N/C”. В катионных комплексах $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\mu\text{-CN})\text{Cu}^{\text{I}}(\text{bpy})\}^{2+}$, катион Cu^+ находится в тетраэдрическом координационном окружении состоящем из атомов N одной бидентатно координированной молекулы bpy (расстояния Cu–N $2.086(3)$ и $2.100(3)$ Å) и атомов N/C двух CN лигандов, один из которых служит мостиковым между атомами меди (расстояние Cu–N/C $1.909(4)$ Å), в то время как другой принадлежит кластерному аниону $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ (расстояние Cu–N $1.971(3)$ Å). Катион Cu^{2+} находится в тригонально-бипирамидальном координационном окружении, состоящем из четырех атомов азота двух бидентатно координированных молекул bpy (расстояние Cu–N $1.987(3)$ – $2.093(3)$ Å) и одного атома N/C

мостикового CN лиганда (расстояние Cu–N/C 1.974(3) Å). Две из шести CN групп кластерного аниона вовлечены в координацию с димерным фрагментом, который делает весь молекулярный комплекс $[\{Cu(bpy)_2(\mu-CN)Cu(bpy)\}_2Re_6S_8(CN)_6]$ нейтральным. Оставшиеся четыре CN группы образуют водородные связи с молекулами кристаллизационной воды (расстояние $O\cdots N \sim 2.95$ Å) через которые формируются 1D цепи вдоль направления [100] (рис. 86). Протяженные $\pi\cdots\pi$ стекинг взаимодействия между ароматическими кольцами bpy лигандов играют значительную роль в стабилизации кристаллической решетки. Анализ литературных данных показал, что смешанновалентные катионные фрагменты $\{Cu^{II}(bpy)_2(\mu-CN)Cu^I(bpy)\}^{2+}$, включающие Cu^I и Cu^{II} , представлены несколькими публикациями [126, 128-130], но не описаны ранее как противоионы для комплексных кластерных анионов. Сравнительно недавно сообщалось о наиболее близких по строению комплексах такого типа $\{Cu^{II}(bpy)_2(\mu-CN)Cu^I(bpy)(\mu-CN)Cu^{II}(bpy)_2\}^{3+}$ и $\{Cu^{II}(dmbpy)_2(\mu-CN)Cu^I(dmbpy)(\mu-CN)Cu^{II}(dmbpy)_2\}^{3+}$ [126, 130]. Фрагменты $\{(\mu-CN)Cu^{II}(bpy)_2\}^+$ и $\{(\mu-CN)Cu^{II}(dmbpy)_2\}^+$ в этих комплексах можно рассматривать как кластерный анион в **23**, в то время как оставшиеся катионные фрагменты $\{Cu^{II}(bpy)_2(\mu-CN)Cu^I(bpy)\}^+$ и $\{Cu^{II}(dmbpy)_2(\mu-CN)Cu^I(dmbpy)\}^+$ имеют такое же строение, как и в **23**.

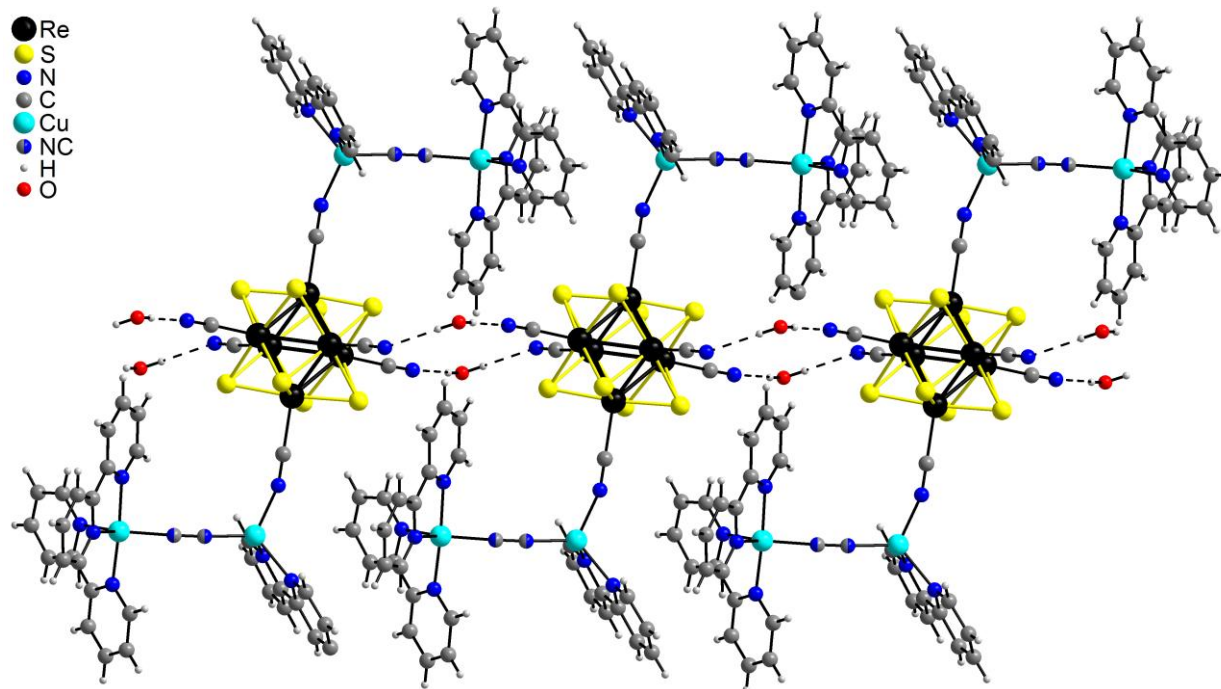


Рис. 86. Фрагмент цепи, образованной водородными связями

Соединение $[\{\text{Cu}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-CN})][\{\text{Cu}(\text{bpy})\}_3\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$ (24) кристаллизуется в пр. гр. *R3cn* (ромбическая сингония) [127]. В элементарной ячейке содержится половина centrosимметричного кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, полтора катионных фрагмента $\{\text{Cu}(\text{bpy})\}^+$ и половина centrosимметричного катиона $[\{\text{Cu}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-CN})]^+$. Структура является 3D каркасным полимером в котором все шесть CN групп кластерных анионов $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ вовлечены в координацию к атомам меди катионов $\{\text{Cu}(\text{bpy})\}^+$. Данные катионы являются мостиковыми между двумя соседними кластерными анионами (рис. 87).

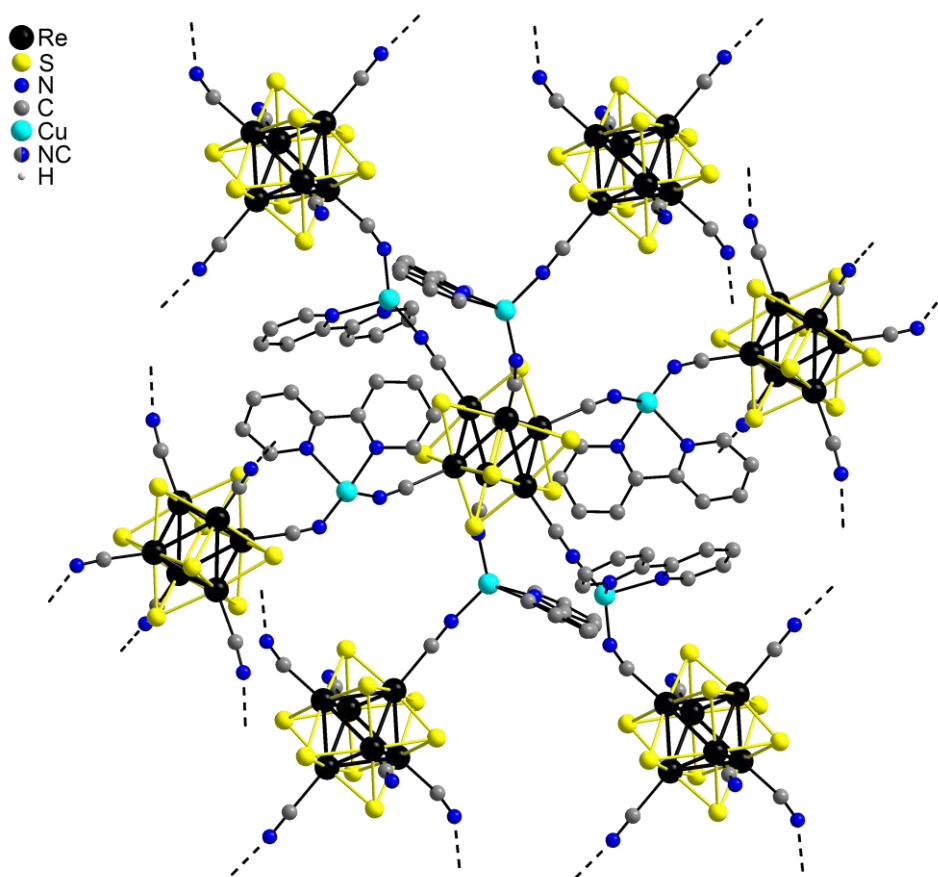


Рис. 87. Фрагмент 3D каркаса, образованный $[\{\text{Cu}(\text{bpy})\}_3\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^-$ анионами, атомы водорода не показаны

Координационная сфера атомов меди катионов $\{\text{Cu}(\text{bpy})\}^+$ представляет искаженный тетраэдр с расстояниями $\text{Cu}-\text{N}_{\text{bpy}}$ в интервале 2.106(3)–2.138(3) Å, что немного больше чем расстояния $\text{Cu}-\text{N}_{\text{CN}}$ (1.936(3)–1.946(3) Å). Мостики $-\text{CN}-\text{Cu}-\text{CN}-$ дают начало образованию анионного каркаса с общей формулой $[\{\text{Cu}(\text{bpy})\}_3\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^-$, в котором полости заняты дискретными димерными катионами $[\{\text{Cu}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-CN})]^+$ (рис. 88).

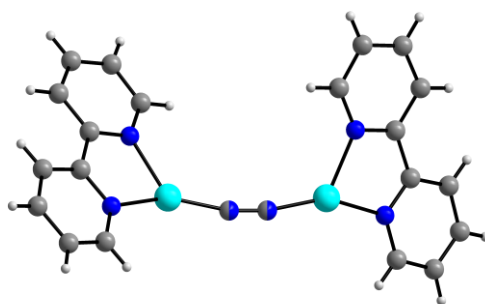


Рис. 88. Структура димерного катиона $[\{Cu(bpy)\}_2(\mu-CN)]^+$ в **24**

В этих катионах симметрично связанные (осью второго порядка) ионы Cu^I находятся в искаженном тригональном координационном окружении, включающем в себя два атома N координированной молекулы bpy (расстояния Cu–N 1.992(4) и 2.080(5) Å) и один атом N/C мостикового CN^- (Cu–N/C 1.848(4) Å) [122, 131].

Соединение $[\{Cu(bpy)(\mu-CN)Cu(bpy)\}_2\{Cu(bpy)\}_2Re_6Se_8(CN)_6]$ (25**)** кристаллизуется в пр. гр. $P \bar{1}$ (триклинная сингония) [127]. В элементарной ячейке содержится одна формульная единица. В структуре каждый кластерный анион $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$ соединен с двумя катионными димерами $\{Cu(bpy)(\mu-CN)Cu(bpy)\}^+$ и взаимосвязан мостиковыми катионами $\{Cu(bpy)\}^+$ (рис. 89).

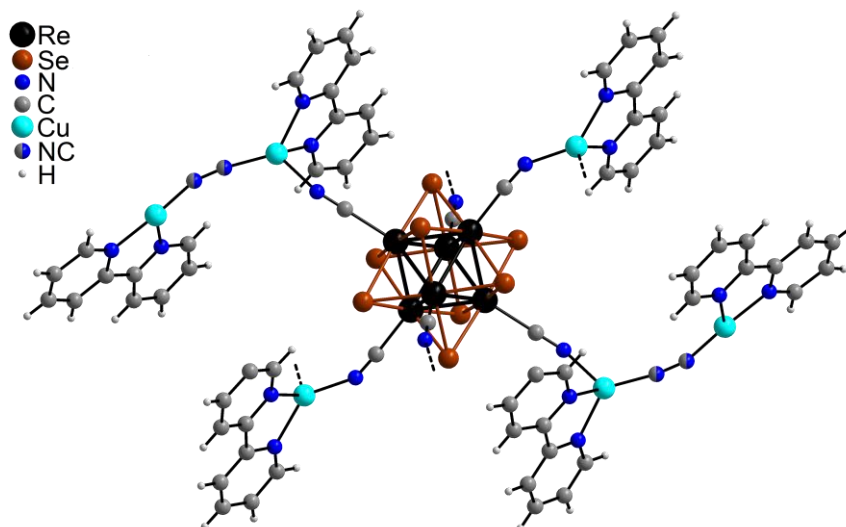


Рис. 89. Фрагмент $[\{Cu(bpy)(\mu-CN)Cu(bpy)\}_2\{Cu(bpy)\}_2Re_6Se_8(CN)_6]$

Четыре CN группы кластерного аниона участвуют в координации к ионам $Cu(I)$, которые образуют четыре $-CN-Cu-CN-$ мостика со смежными кластерными анионами. Катионный димер $\{Cu(bpy)(\mu-CN)Cu(bpy)\}^+$ состоит из двух ионов $Cu(I)$, находящихся в различном координационном окружении: один в искаженном тригональном, другой в искаженном тетраэдрическом, оба соединены вместе мос-

тиковой CN группой. Длина связи Cu–N/C в димере 1.844(4) и 1.881(4) Å, в то время как расстояние Cu–N_{bpy} находится в интервале 1.967(3)–2.118(4) Å. Катион {Cu(bpy)}⁺ связывает ближайшие кластерные анионы. Ион Cu(I) в катионе {Cu(bpy)}⁺ находится в тетраэдрическом координационном окружении, образованном атомами N молекул bpy и двух CN лигандов. Расстояния Cu–N/C в катионе {Cu(bpy)}⁺ равны 1.964(3) Å и 1.968(3) Å, Cu–N_{bpy} равны 2.065(3) и 2.098(4) Å. 1D полимерные цепи построены вдоль направления [100] (рис. 90). Все лиганды bpy ориентированы строго параллельно, что приводит к фактическому связыванию смежных цепей через систему π···π стекнинг взаимодействий.

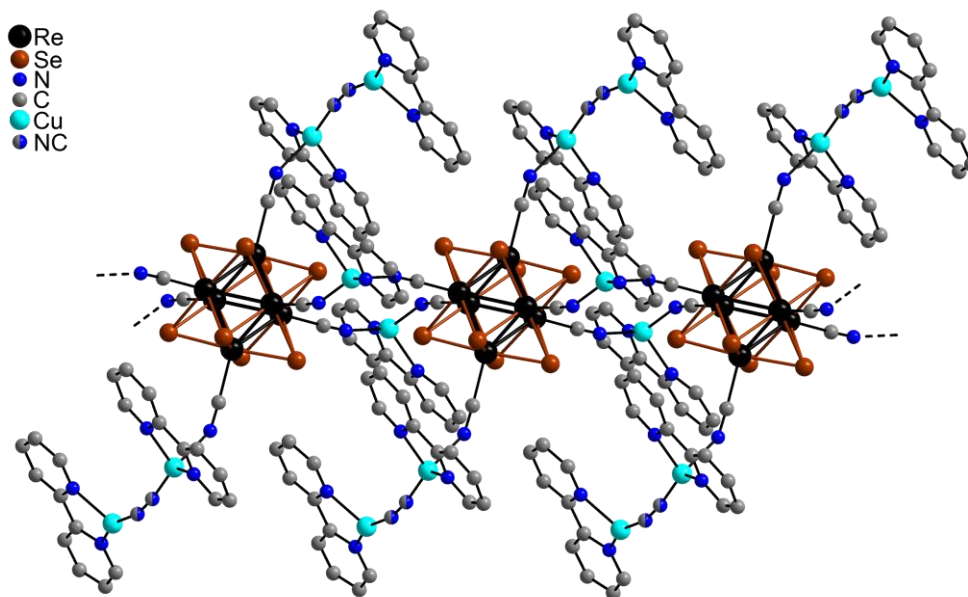


Рис. 90. Фрагмент полимерной цепи в **25**, атомы водорода не показаны

Соединение $[\{\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{bpy})\}_2\{\text{Cu}(\text{bpy})\}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$ (**26**) кристаллизуется в пр. гр. $P\bar{1}$ (триклинная сингония) [127]. Соединение **26** изоструктурно **25**. Длина связи Cu–N/C в димере $\{\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{bpy})\}^+$ 1.849(9) и 1.875(10) Å, в то время как расстояние Cu–N_{bpy} находится в интервале 1.972(7)–2.109(8) Å. Расстояния Cu–N/C в катионе $\{\text{Cu}(\text{bpy})\}^+$ равны 1.955(7) Å и 1.961(7) Å, Cu–N_{bpy} равны 2.077(7) и 2.093(7) Å. Фрагмент полимерной цепи в **26** аналогичен приведенному на рис. 90 для структуры **25**.

Соединение $[\text{Cu}_2(4,4'\text{-bpy})_3][\{\text{Cu}_{14}(4,4'\text{-bpy})_{15}\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_4]\cdot 6(4,4'\text{-bpy})$ (**27**) кристаллизуется в пр. гр. $P4_32$ (кубическая сингония) [132]. В элементарной ячейке содержится две половины centrosymmetric кластерного аниона

$[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, катионы $\{\text{Cu}(\mu\text{-bpy})\}^+$, фрагмент катионного полимера $[\text{Cu}_2(\mu\text{-bpy})_3]^{2+}$ (рис. 91) и два фрагмента кристаллизационной молекулы bpy.

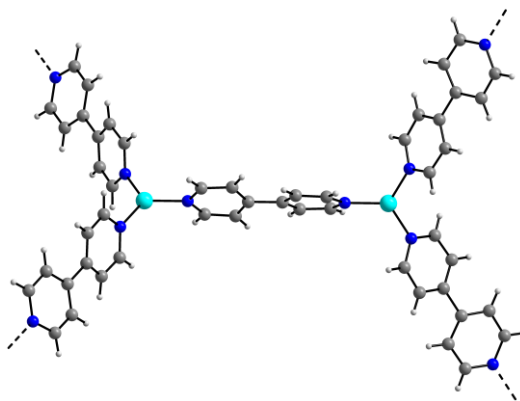


Рис. 91. Фрагмент катионного полимера $[\text{Cu}_2(\mu\text{-bpy})_3]^{0.5+}$

В структуре наблюдается взаимопроникновение катионного полимера $[\text{Cu}_2(\mu\text{-bpy})_3]^{2+}$ и анионного кластерного полимера $[\{\text{Cu}_{14}(\mu\text{-bpy})_{15}\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_4]^{2-}$. В катионном полимере $[\text{Cu}_2(\mu\text{-bpy})_3]^{2+}$ к каждому атому меди координированы три мостиковых лиганда $\mu\text{-bpy}$. В анионном полимере все шесть CN групп кластерных анионов $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ вовлечены в координацию к атомам меди, находящимся в тетраэдрическом координационном окружении (расстояния Cu-N_{bpy} равны 2.136(11)–2.202(12) Å, Cu-N_{CN} 1.96(2)–2.013(19) Å). Данные катионы являются мостиковыми между соседними кластерными анионами (рис. 92) и ионами Cu(I) находящимися в тригональном координационном окружении из атомов азота лигандов $\mu\text{-bpy}$ (расстояние Cu-N_{bpy} равно 2.217(10) Å). В полостях каркасов находятся молекулы bpy.

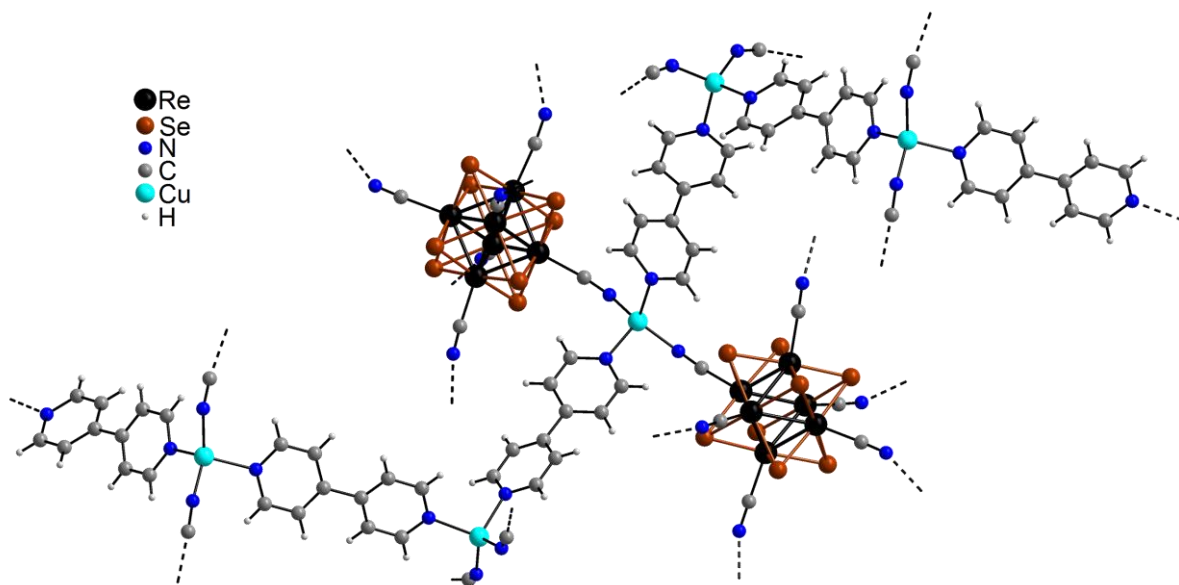


Рис. 92. Фрагмент анионного каркасного полимера $[\{\text{Cu}_{14}(\mu\text{-bpy})_{15}\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_4]^{2-}$

Соединение $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-dpe})(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{Cu}(\mu\text{-dpe})\}_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$ (28) кристаллизуется в пр. гр. $P2_1/n$ (моноклинная сингония) [132]. В элементарной ячейке содержится половина centrosymmetric кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, половина катионных фрагментов $\{\text{Cu}_2(\text{dpe})(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$ и $\{\text{Cu}(\text{dpe})\}^+$, молекула кристаллизационной воды. В структуре два кристаллографически независимых атома меди. Тетраэдрическое координационное окружение Cu1 состоит из трех CN групп кластерных анионов $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ и мостиковой молекулы dpe (рис. 93). Расстояние $\text{Cu}-\text{N}_{\text{CN}}$ равно 1.937(4)–1.998(4) Å, $\text{Cu}-\text{N}_{\text{dpe}} - 2.153(5)$ Å.

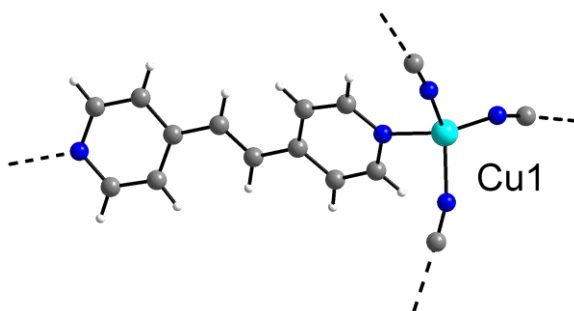


Рис. 93. Координационное окружение Cu1 катионного фрагмента $\{\text{Cu}(\text{dpe})\}^+$

Тригональное координационное окружение Cu2 состоит из координированной молекулы воды (2.571(6) Å) и двух мостиковых молекул dpe (1.975(6)–2.007(5) Å), соединяющих с Cu2 с соседним Cu2 с одной стороны и Cu1 с другой (рис. 94).

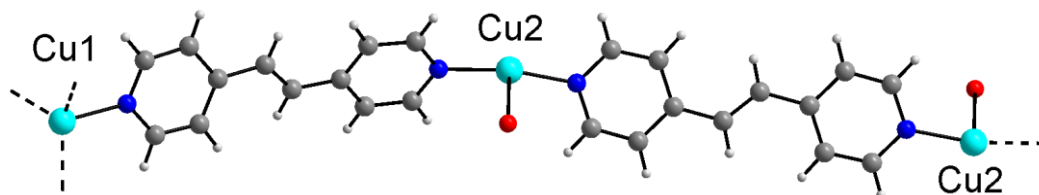


Рис. 94. Координационное окружение Cu2 катионного фрагмента $\{\text{Cu}_2(\text{dpe})(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$

Каждый кластерный анион соединен с десятью соседними кластерными анионами через Cu1 (каждый через два Cu1) (рис. 95). Цепочечные фрагменты $\{\text{Cu}_2(\text{dpe})(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$, соединяющие через dpe атомы Cu1, не являются линейными, а имеют волнообразный характер (рис. 94). Структура является плотноупакованной. Фрагмент упаковки показан на рис. 96.

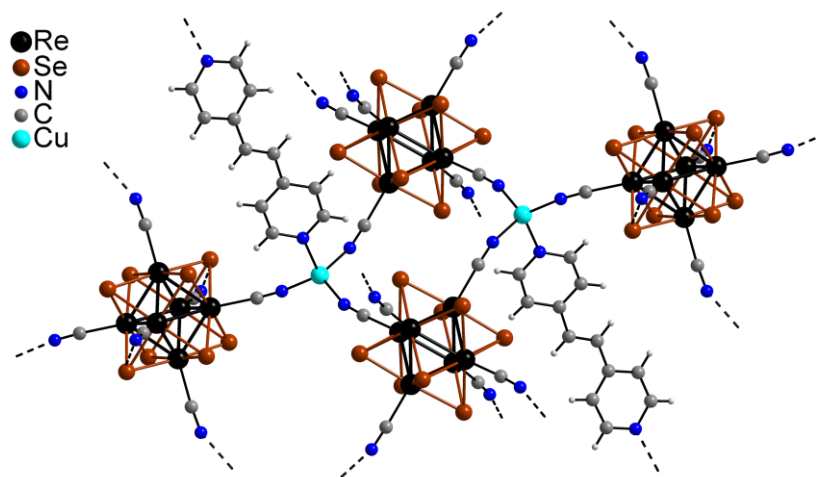


Рис. 95. Фрагмент полимера $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-dpe})(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{Cu}(\mu\text{-dpe})\}_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$

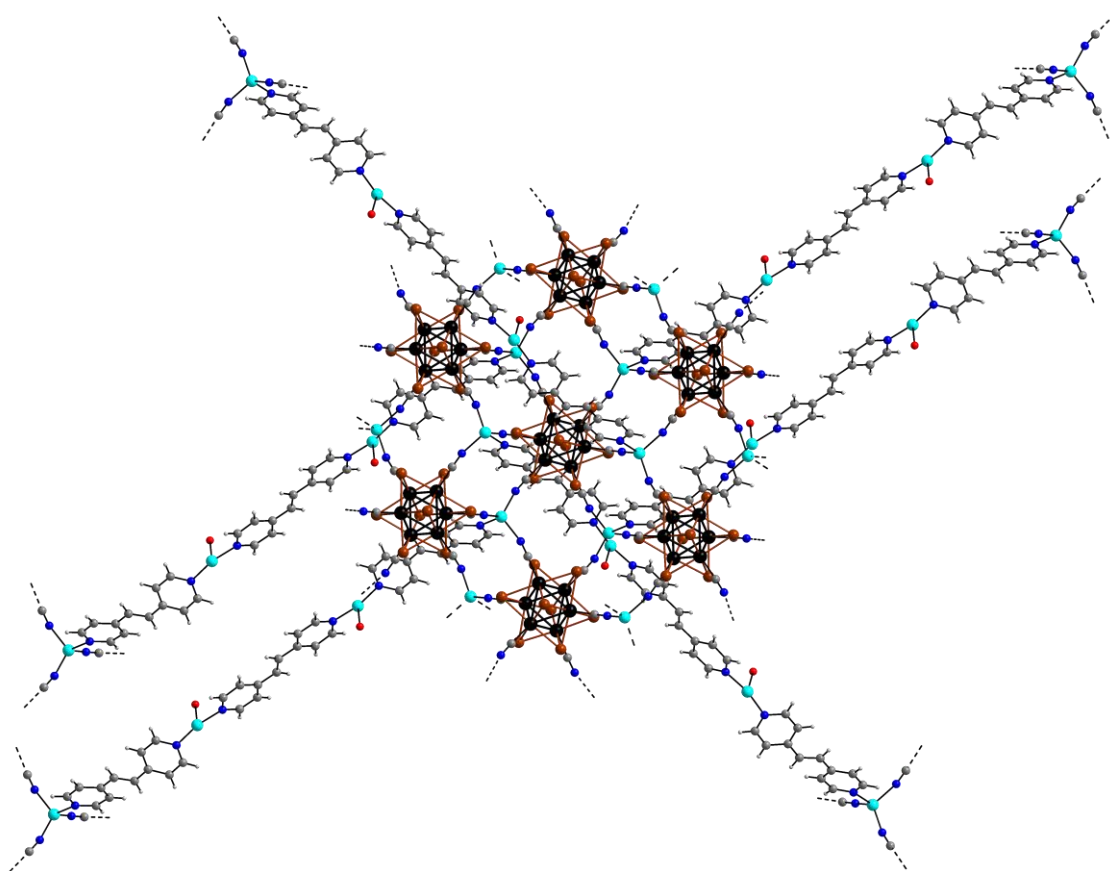


Рис. 96. Фрагмент упаковки кластерного координационного полимера $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-dpe})(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{Cu}(\mu\text{-dpe})\}_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$ вдоль оси c

Соединение $[\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Ag}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-CN})\}\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}]$ (29) кристаллизуется в пр. гр. $R\text{scn}$ (ромбическая сингония) [133]. В элементарной ячейке содержится половина centrosymmetric кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, полтора катиона $\{\text{Ag}(\text{bpy})\}^+$ и катион $\{\text{Ag}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-CN})\}^{3+}$. Структура является 3D каркасным полимером в котором все шесть CN групп кластерных анионов $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ вовлечены в координацию к атомам серебра катионов $\{\text{Ag}(\text{bpy})\}^+$ и

$\{\text{Ag}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-CN})\}^{3+}$ (рис. 97). В катионе $\{\text{Ag}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-CN})\}^{3+}$ два атома серебра соединены $\mu\text{-CN}^-$ мостиком и другими атомами серебра CN^- кластерного аниона, кроме того наблюдаются короткие контакты $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ (3.2829(10) Å).

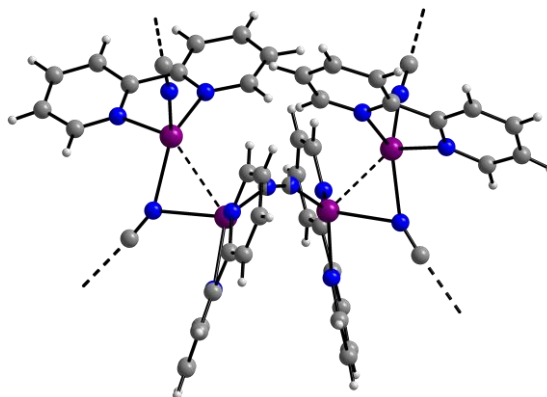


Рис. 97. Катионный фрагмент $\{\text{Ag}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-CN})\}^{3+}$

Данные катионы являются мостиковыми между соседними кластерными анионами (рис. 98), причем $\{\text{Ag}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-CN})\}^{3+}$ катион связывает кластерные анионы в экваториальной плоскости. Координационная сфера атомов серебра катионов $\{\text{Ag}(\text{bpy})\}^+$ и $\{\text{Ag}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-CN})\}^{3+}$ представляет искаженный тетраэдр с расстояниями $\text{Ag}-\text{N}_{\text{bpy}}$ в интервале 2.245(19)–2.420(11) Å, что немного длиннее чем расстояния $\text{Ag}-\text{N}_{\text{CN}}$ 2.179(11)–2.591(9) Å. Длина связи $\text{Ag}-\text{N}/\text{C}$ в катионе $\{\text{Ag}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-CN})\}^{3+}$ 2.110(11) Å. Координированная молекула bre в этом катионе разупорядочена по двум позициям. Мостики $-\text{CN}-\text{Ag}-\text{CN}-$ дают начало образованию нейтрального каркаса с формулой $[\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Ag}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-CN})\}\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}]$ (рис. 99).

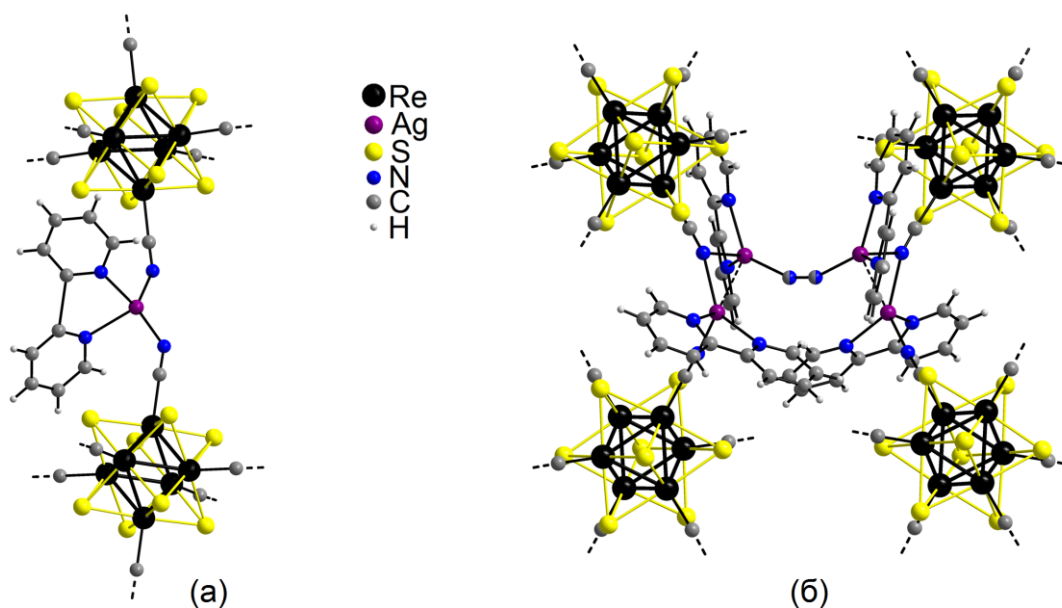


Рис. 98. Фрагмент координационного полимера, в котором кластерные анионы соединены катионами $\{\text{Ag}(\text{bpy})\}^+$ (а) и $\{\text{Ag}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-CN})\}^{3+}$ (б)

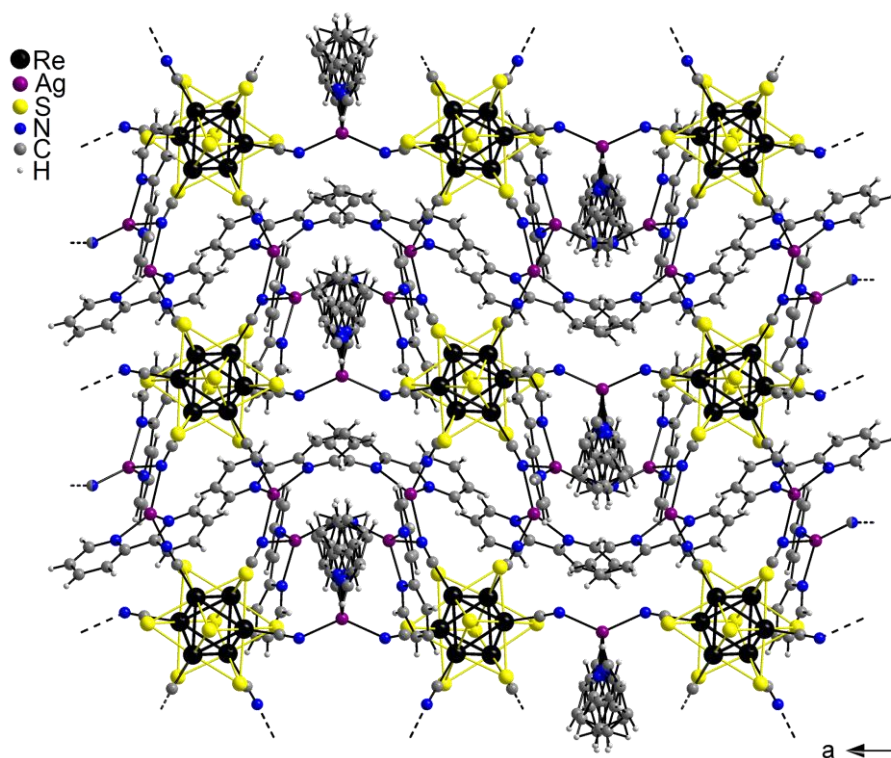


Рис. 99. Упаковка $[\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Ag}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-CN})\}\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}]$ вдоль оси b

Соединение $[\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Ag}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-CN})\}\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}]$ (30) кристаллизуется в пр. гр. $R\text{c}sp$ (ромбическая сингония) [133]. Соединение **30** изоструктурно **29**. Длина связи $\text{Ag}-\text{N}/\text{C}$ в катионе $\{\text{Ag}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-CN})\}^{3+}$ 2.112(6) Å, в то время как расстояние $\text{Ag}-\text{N}_{\text{bpy}}$ находится в интервале 2.248(9)–2.418(6) Å. Расстояние $\text{Ag}-\text{N}_{\text{CN}}$ равно 2.178(6)–2.578(5) Å. Упаковка каркаса **30** аналогична приведенной на рис. 99 для структуры **29**.

Соединение $[\text{Ag}_2(4,4'\text{-bpy})_3][\{\text{Ag}_{14}(4,4'\text{-bpy})_{15}\}\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}_4]\cdot 6(4,4'\text{-bpy})$ (31) кристаллизуется в пр. гр. $P4_32$ (кубическая сингония). Соединение **31** изоструктурно **27**. Строение полимерного фрагмента аналогично приведенному на рис. 91.

Соединение $[\text{Ag}_2(4,4'\text{-bpy})_3][\{\text{Ag}_{14}(4,4'\text{-bpy})_{15}\}\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}_4]\cdot 6(4,4'\text{-bpy})$ (32) кристаллизуется в пр. гр. $P4_32$ (кубическая сингония). Соединение **31** изоструктурно **27**. Строение полимерного фрагмента аналогично приведенному на рис. 92.

Соединение $[\{\text{Ag}(\mu\text{-dpe})\}_4\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}]\cdot \text{dpe}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (33) кристаллизуется в пр. гр. $P\bar{1}$ (триклинная сингония) [133]. В элементарной ячейке содержится половина centrosymmetric кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, катион $\{\text{Ag}(\mu\text{-dpe})\}^+$, молекула dpe и пять молекул кристаллизационной воды с заселенностью 0.5. В структуре каждый кластерный анион $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ взаимосвязан мостиковыми катионами $\{\text{Ag}(\text{dpe})\}^+$ в полимерные цепи (рис. 100).

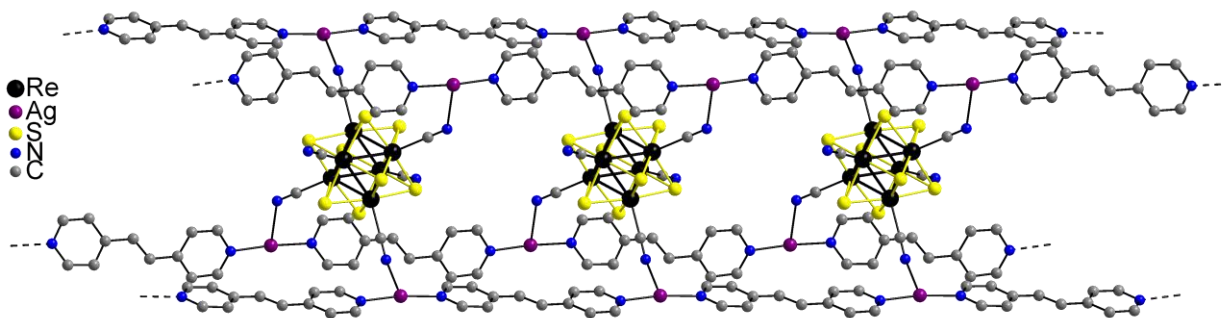


Рис. 100. Фрагмент цепочечного полимера $[\{Ag(\mu\text{-dpe})\}_4\{Re_6S_8(CN)_6\}]$,
атомы водорода не показаны

Четыре CN группы кластерного аниона участвуют в координации к ионам Ag(I), которые образуют четыре $-\text{CN}-\text{Ag}-\text{dpe}-\text{Ag}-\text{CN}-$ мостика со смежными кластерными анионами. Две CN группы в *транс*-положении не участвуют в координации. Атомы Ag в катионах $\{Ag(\text{dpe})\}^+$ находятся в тригональном координационном окружении, образованном атомами N двух молекул dpe (расстояние $\text{Ag}-\text{N}_{\text{dpe}}$ 2.171(5)–2.183(5) Å) и атомом N одной CN группы кластерного аниона (расстояние $\text{Ag}-\text{N}_{\text{CN}}$ равно 2.520(6) Å). В структуре присутствуют взаимодействия $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ (3.3728(13) Å) и $\text{Ag}\cdots\text{S}$ (3.5366(15) и 3.3780(2) Å) (рис. 101).

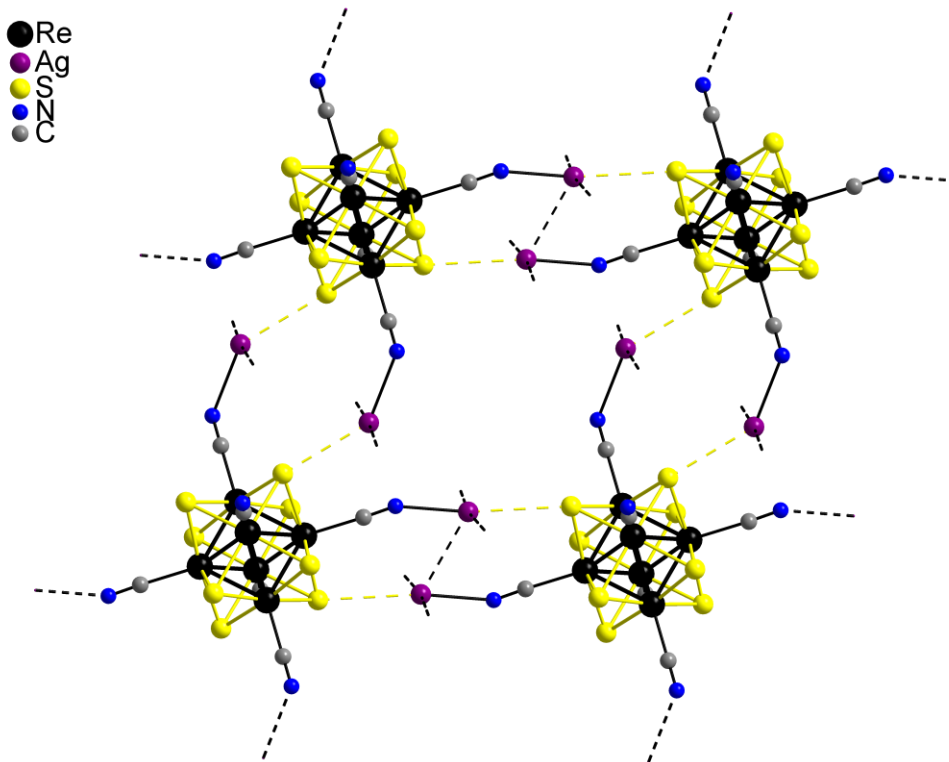


Рис. 101. Общий вид структуры $[\{Ag(\mu\text{-dpe})\}_4\{Re_6S_8(CN)_6\}]\cdot\text{dpe}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$,
пунктирной линией показаны $\text{Ag}\cdots\text{S}$ и $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ взаимодействия, молекулы dpe и воды не показаны

1D полимерные цепи расположены вдоль направления [001] (рис. 102). Все лиганды dre ориентированы строго параллельно, что приводит к фактическому связыванию смежных цепей через систему $\pi \cdots \pi$ стекинг взаимодействий.

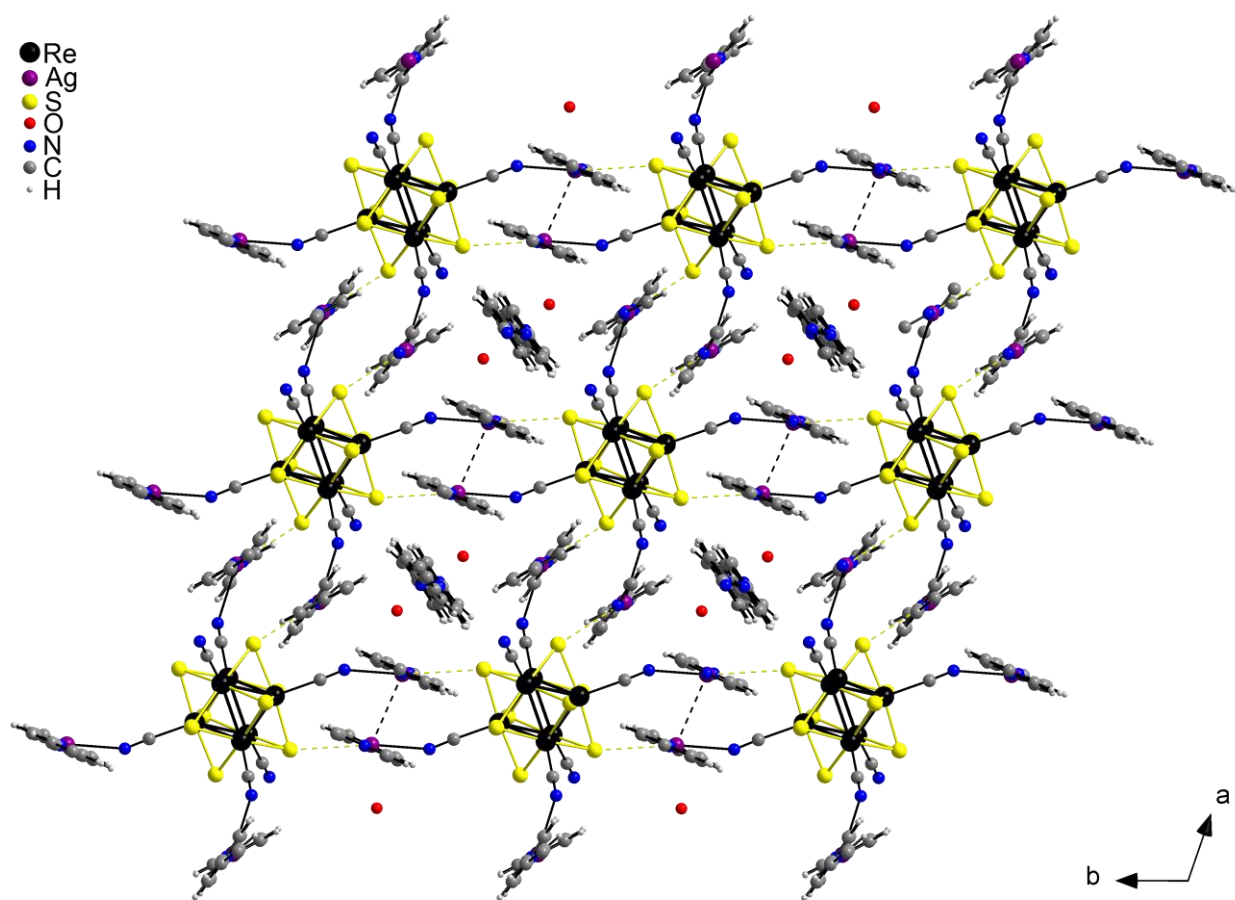


Рис. 102. Упаковка $[\{Ag(\mu\text{-dre})\}_4\{Re_6S_8(CN)_6\}]\cdot dre\cdot 5H_2O$ вдоль оси c

Соединение $[\{Ag(\mu\text{-dre})\}_4\{Re_6Se_8(CN)_6\}]\cdot dre\cdot 5H_2O$ (**34**) кристаллизуется в пр. гр. $P\bar{1}$ (триклинная сингония) [133]. Соединение **33** изоструктурно **34**. Длина связи $Ag-N_{dre}$ равна 2.171(4) и 2.188(4) Å, $Ag-N_{CN}$ равно N1 2.491(5) и 2.625(5) Å. Кратчайшие расстояния $Ag\cdots Ag$ равно 3.3818(7) Å, $Ag\cdots Se$ 3.4273(9) и 3.5535(8) Å. Строение полимерных цепей **33** аналогично строению **34**, изображенному на рис. 100. Упаковка каркаса аналогична приведенной на рис. 102.

3.5. Получение соединений с комплексами меди (I) и серебра (I)

В настоящей работе были впервые изучены реакции октаэдрических халькогенидных кластерных циано- и цианогидроксокомплексов рения с комплексами меди (I) и серебра (I). Поскольку традиционные методики синтеза, использованные нами при изучении реакций с Cu^{2+} и Ni^{2+} в данном случае оказались неприемлемы, нами для получения соединений с комплексами меди (I) и серебра (I) использовался другой метод, а именно: гидротермальный синтез. Типичная процедура этого метода состоит в следующем: стеклянную запаянную ампулу, заполненную реагентами, нагревали и выдерживали при заданной температуре. Отличие в проведении синтезов заключается в разных температурно-временных режимах и атмосфере. Выбор данного метода синтеза обусловлен нерастворимостью CuCN и AgCN в воде в стандартных условиях. Варьирование соотношения реагентов, введение дополнительных реагентов – потенциальных лигандов нередко приводит к получению соединений с различным строением и составом. Использование CuCN и AgCN в качестве исходных реагентов обусловлено ограниченным набором КЧ, характерных для Cu^+ и Ag^+ (2, 3, 4), что позволяет надеяться на получение новых типов координационных соединений.

Экспериментально было установлено, что оптимальная температура синтеза в этих реакциях $\sim 150^\circ\text{C}$. Это связано с тем, что при повышении температуры возможно разрушение стеклянной ампулы, а при понижении требуется большее время для синтеза и уменьшается выход кристаллического продукта реакции. В таких условиях были получены каркасные полимеры $\text{Cs}_2[\text{Cu}_2\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**15**), $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Cu}\{\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})\}\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (**16**) (рис. 74 стр. 115, рис. 77 стр. 117, соответственно). Часть CuCN в реакцию не вступает, что мешает определять выход продукта. В результате проведенных синтезов было показано, что в ходе реакции происходит полное замещение всех OH^- -лигандов на CN^- . Введение в реакционную смесь концентрированного водного раствора аммиака ожидаемо приводит к блокированию координационных мест атома меди, что, в свою очередь, приводит к снижению размерности образующегося соединения (цепочечный полимер $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2][(\text{Cu}(\text{NH}_3)_3)\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**17**) (рис. 78 стр. 117). При введении в реакцию en в зависимости от его концентрации были получены

каркасные полимеры $(\text{H}_3\text{O})_3[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})\}\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**18**) (рис. 81 стр. 119) (*en* не вошел в структуру), $(\text{enH})(\text{enH}_2)[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})\}\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$ (**19**) (*en* находится в полостях каркаса) и молекулярные соединения $[\text{Cu}_2(\text{en})_2(\mu\text{-CN})][\{\text{Cu}(\text{en})\}_3\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]\cdot \text{en}\cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Q} = \text{S} - \mathbf{20}$, $\text{Q} = \text{Se} - \mathbf{21}$) (рис. 83 стр. 120).

Кроме того, в качестве противоиона в данной работе использовали комплексы Cu (I) и Ag (I) с бипиридилными лигандами. Использование *bpy*, как хелатного лиганда, как правило, приводит к супрамолекулярным взаимодействиям за счет π - π -стекинга. Комплексы меди и серебра с такими лигандами широко известны [122-126, 128-131, 134-137]. Одним из интересных свойств таких комплексов является люминесценция. Известно, что октаэдрические кластерные комплексы рения также люминесцируют и было интересно посмотреть, что получится при сочетании октаэдрического кластерного аниона и катионного комплекса меди (I) или серебра (I).

При исследовании системы $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-} - \text{CuCN} - \text{bpy}$ не было получено соединения, включающего в состав кластерный анион, но были получены кристаллы $[\text{CuCN}(\text{bpy})]_n$ (**22**) (рис. 84 стр. 121). В литературе неоднократно описывалось соединение такого состава $[\text{Cu}_3(\text{CN})_3(\text{bpy})_3]_n$ (код в КБСД «FODLAM») [123-125]. Однако строение этого комплекса существенно отличается от строения соединения **22**. В частности, структура FODLAM характеризуется более высокой (тригональной) симметрией, обуславливающей спиральное скручивание полимерных цепей, располагающихся вокруг винтовых осей 3_1 . Примечательно, что образование высокосимметричной модификации наблюдалось при $130\text{--}160^\circ\text{C}$ в гидротермальных реакциях с участием *bpy*, различных солей меди (II) и цианид-содержащих соединений – KCN и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Учитывая тот факт, что при образовании соединения **22** не происходит включения присутствующего в системе кластерного аниона, нами была предпринята попытка получения данного полимера в аналогичных условиях, но без участия кластерного комплекса. При этом, как и ожидалось, в качестве единственного продукта реакции был получен комплекс FODLAM. Таким образом, можно сделать вывод о несомненном влиянии присутствующего в системе CuCN-bpy кластерного комплекса $\text{K}_{2.75}\text{Cs}_{1.75}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$ на строение образующегося полимерного продукта. Это явилось поводом к исследованию системы $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-} - \text{CuCN} - \text{bpy}$

(Q = S, Se, Te). В результате синтеза при 150°C в этой системе образовалось молекулярное соединение $[\{\text{Cu}(\text{bpy})_2(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{bpy})\}_2\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot \text{bpy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**23**), цепочечные полимеры $[\{\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{bpy})\}_2\{\text{Cu}(\text{bpy})\}_2\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ (Q = S – **25**, Q = Se – **26**) (рис. 86 стр. 123, рис. 90 стр. 126, соответственно). В качестве побочного продукта было обнаружено соединение **22**. В случае тио-комплекса в ходе реакции происходило окисление части Cu(I) до Cu(II) с образованием катионного фрагмента $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\mu\text{-CN})\text{Cu}^{\text{I}}(\text{bpy})\}^{2+}$. Повышение температуры реакции до 170°C и замена атмосферы воздуха на аргон привела к отсутствию **22** в продуктах реакции. Кроме этого замена атмосферы способствовала получению каркаса $[\{\text{Cu}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-CN})][\{\text{Cu}(\text{bpy})\}_3\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$ (**24**) (рис. 87 стр. 124).

Использование 4,4'-бипиридила (bpy) и 1,2-(4-пиридил)этилена (dpe) в реакциях с октаэдрическими халькогенидными кластерными комплексами рения привело к получению пористых соединений [138, 139]. В данной работе в результате реакции $\text{K}_{2.75}\text{Cs}_{1.75}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ с CuCN и 4,4'-bpy или dpe были получены координационные полимеры сложного строения $[\text{Cu}_2(4,4'\text{-bpy})_3][\{\text{Cu}_{14}(4,4'\text{-bpy})_{15}\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_4] \cdot 6(4,4'\text{-bpy})$ (**27**) (рис. 92 стр. 127), $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-dpe})(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{Cu}(\mu\text{-dpe})\}_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$ (**28**) (рис. 96 стр. 129). Структурные данные по соединениям на основе $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$, $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ получить не удалось. В таких же условиях соединения с использованием AgCN не образуются. Однако, уменьшение температуры реакции до 140°C привело к получению полимерных $[\text{Ag}_2(4,4'\text{-bpy})_3][\{\text{Ag}_{14}(4,4'\text{-bpy})_{15}\}\{\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6\}_4] \cdot 6(4,4'\text{-bpy})$ (Q = S – **31**, Q = Se – **32**) и $[\{\text{Ag}(\mu\text{-dpe})\}_4\{\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6\}] \cdot \text{dpe} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**34**) (Q = S – **33**, Q = Se – **34**) (рис. 100 стр. 132). Стоит отметить, что соединения **27**, **31** и **32** изоструктурны (рис. 92 стр. 127).

Координационные полимеры на основе Ag (I) с органическими лигандами, в том числе bpy [134-136], хорошо известны и привлекают внимание исследователей. Координационная сфера Ag (I) является очень гибкой и может принимать различные формы, такие как линейное, тригональное и тетраэдрическое геометрическое окружение, а также имеет высокое сродство к N, O и S-донорным атомам [134, 136, 137, 140-143]. Это позволяет считать Ag (I) хорошим кандидатом для построения металлоорганического каркаса [134, 136, 137, 143]. Было обнаружено, что реакция при 150°C с AgCN и bpy приводит к образованию новых

изоструктурных каркасных полимеров [$\{Ag(bpy)\}\{Ag_4(bpy)_4(\mu-CN)\}\{Re_6Q_8(CN)_6\}$] ($Q = S - 29$, $Q = Se - 30$) (рис. 99 стр. 131), в которых кластерные анионы объединяются мостиковыми катионными фрагментами $\{Ag(bpy)\}^+$ и $\{Ag_4(bpy)_4(\mu-CN)\}^{3+}$ в координационный полимер сложного строения. В катионном фрагменте $\{Ag_4(bpy)_4(\mu-CN)\}^{3+}$ обнаружены взаимодействия $Ag \cdots Ag$, являющиеся структурообразующими.

Впервые полученные соединения, включающие в состав октаэдрические кластерные комплексы рения и комплексные катионы меди (I) и серебра (I), позволяют ожидать интересных результатов при более глубоком изучении.

3.6. Термогравиметрический анализ соединений, полученных с комплексами меди (I) и серебра (I)

Термогравиметрический анализ $[\{\text{Cu}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-CN})][\{\text{Cu}(\text{bpy})\}_3\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$ (**24**) и $[\{\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{bpy})\}_2\{\text{Cu}(\text{bpy})\}_2\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ (**25**) выявил четыре основные стадии потери массы, которые могут быть отнесены к удалению молекул bpy и разрушению кластерного ядра (рис. 103). Соединение **24** стабильно до 220°C. Быстрая потеря массы на 11 %, происходящая в интервале температур 220–300°C, может быть отнесена к удалению двух координированных молекул bpy (рассчитанная потеря массы 11.8 %). Потеря массы на втором этапе (6.6 %) начинается от 300°C и завершается около 350°C, что соответствует удалению одной молекулы bpy (рассчитанная потеря массы 5.8 %). Третий этап начинается с 350°C и завершается около 465°C, что соответствует удалению более одной молекулы bpy (5.9 %). При температуре выше 465°C происходит удаление оставшихся молекул bpy и разрушение кластерного ядра.

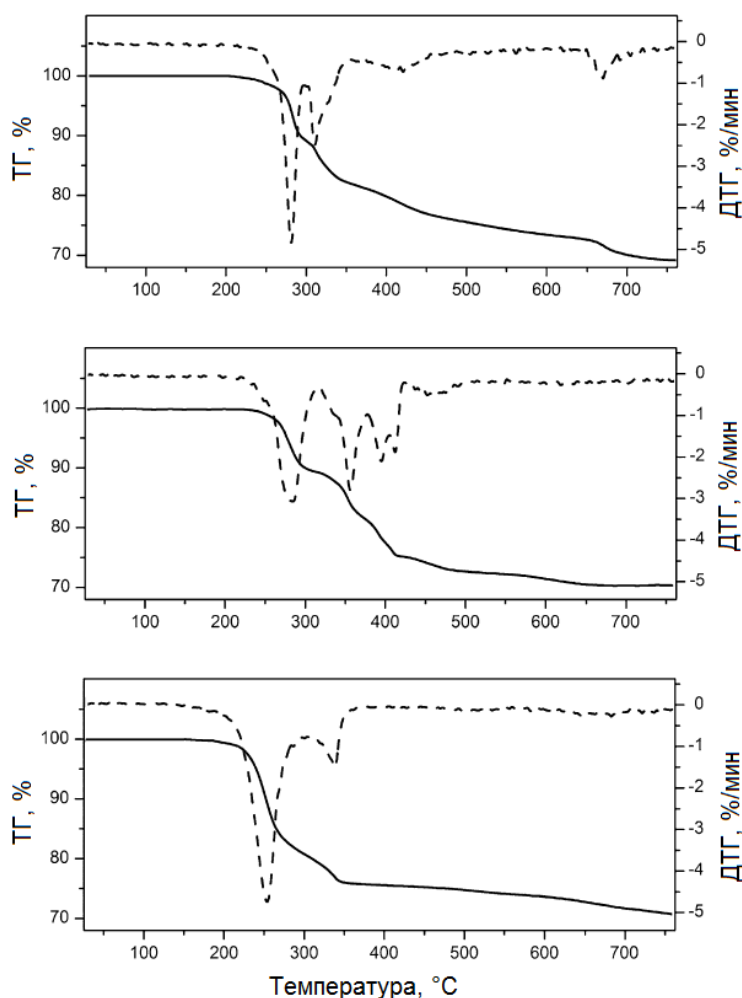


Рис. 103. Кривые ТГ и ДТГ для соединений **24** (сверху), **25** (в центре) и **26** (снизу)

Соединение **25** стабильно до 230°C. Быстрая потеря массы на 10.5 % наблюдается в диапазоне 230–310°C, которая, как и для **24**, может быть отнесена к потере двух молекул bpy (рассчитанная потеря массы 9.5 %). Второй этап начинается с 310°C и завершается около 375°C с потерей массы на 8 %, что соответствует удалению двух молекул bpy (рассчитанная потеря массы 9.6 %). Потеря массы 6.2 % при температуре около 375–415°C относится к удалению одной молекулы bpy (рассчитанная потеря массы 4.7 %). Выше 415°C происходит удаление оставшейся молекулы bpy вместе с разрушением кластерного ядра. Термическое разложение $[\{\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{bpy})\}_2\{\text{Cu}(\text{bpy})\}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$ (**26**) протекает в две стадии потери массы, которые были отнесены к удалению bpy и разрушению кластерного ядра (рис. 103). Соединение **26** стабильно до 200°C. Первый этап потери массы происходит в интервале 200–300°C (20 %), что близко к потере пяти координированных молекул bpy (рассчитанная потеря массы 22.5 %). Второй этап проходит в интервале температур от 300°C до 360°C, с потерей массы около 5 % (близко к удалению одной молекулы bpy; рассчитанная потеря массы 4.5 %).

В процессе термического разложения порошкового образца соединения $[\text{Cu}_2(4,4'\text{-bpy})_3][\{\text{Cu}_{14}(4,4'\text{-bpy})_{15}\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_4]\cdot 6(4,4'\text{-bpy})$ (**27**) происходит удаление всех молекул 4,4'-bpy и разрушение кластерного ядра (рис. 104). Потеря массы начинается практически одновременно с повышением температуры. При этом до 240°C происходит удаление шести молекул 4,4'-bpy (расч. 10%). На двух последующих этапах до 350°C происходит удаление оставшихся молекул 4,4'-bpy (расч. 30%). После этого происходит разложение кластерного ядра.

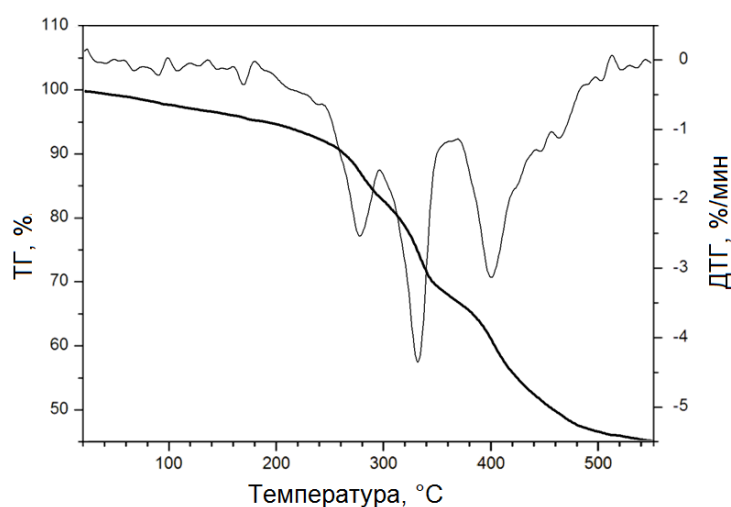


Рис. 104. Кривые ТГ и ДТГ для соединения **27**

Термогравиметрический анализ соединения $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-dre})(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{Cu}(\mu\text{-dre})\}_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$ (**28**) происходит в три этапа, отвечающих удалению молекул воды, dre и разложению кластерного ядра (рис. 105). Разложение образцов начинается практически одновременно с началом нагрева. На первом этапе удаление молекул воды завершается около 230°C (расч. 1%). Повышение температуры до 370°C приводит к удалению всех молекул dre (расч. 79%). На следующем этапе происходит разложение кластерного ядра.

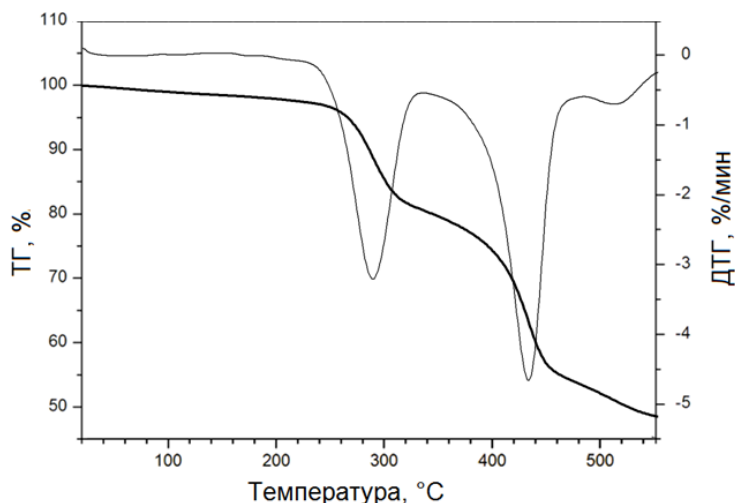


Рис. 105. Кривые ТГ и ДТГ для соединения **28**

В процессе термического разложения порошковых образцов $[\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Ag}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-CN})\}\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}]$ (**29**) и $[\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Ag}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-CN})\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$ (**30**) происходит удаление молекул bpy и разрушение кластерного ядра (рис. 106).

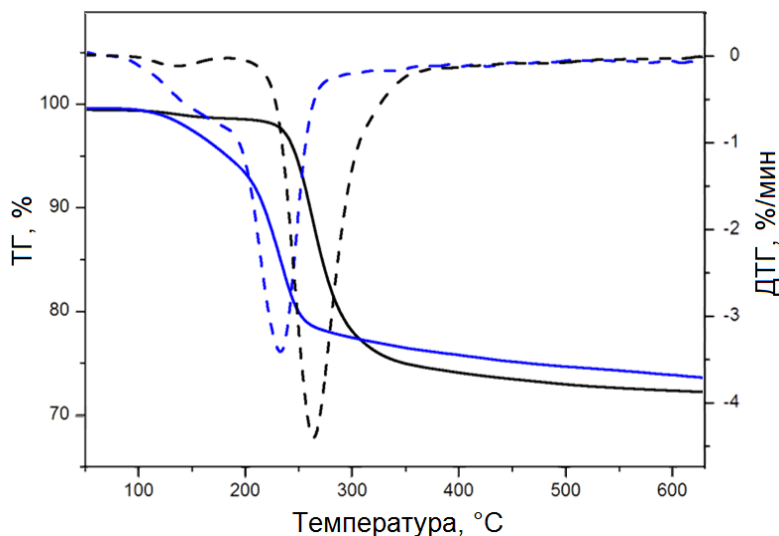


Рис. 106. Кривые ТГ и ДТГ для соединений **29** (черные линии) и **30** (синие линии)

Потеря массы начинается около 120°C для **29** и 80°C для **30**, что демонстрирует неустойчивость при данной температуре этих каркасов, обусловленная отсутствием сильных водородных связей и $\pi \cdots \pi$ -стекинг взаимодействий. Известны примеры соединений, в которых удаление молекул νru происходит при относительно невысокой температуре [144, 145], но в большинстве случаев потеря массы происходит при 300–360°C [146, 147]. Потеря массы завершается около 360°C для **29** (27 %) и 300°C для **30** (24 %) и соответствует удалению пяти молекул νre (по формуле) для обоих соединений. Следует отметить, что такая разница (60°C) в потере массы может быть объяснена замещением S на Se в кластерном ядре $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$.

3.7. Люминесцентные свойства

На сегодняшний день детально изучены люминесцентные свойства для различных ионных и молекулярных соединений на основе октаэдрических кластерных халькогенидных комплексов рения. В частности, было показано, что кластерные комплексы с общей формулой $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{L}_6]$, где L – различные неорганические и органические лиганды, в твердом состоянии и в растворе обычно люминесцируют в видимой и ближней инфракрасной областях при возбуждении ультрафиолетовым светом с временем жизни излучения в микросекундном диапазоне [11, 19, 21, 23-25, 29, 31, 118, 148-157]. Согласно расчетам, люминесценция в октаэдрических халькогенидных кластерных комплексах рения происходит из триплетного возбужденного состояния, причем как НСМО, так и ВЗМО в основном сосредоточены в кластерном ядре [25, 29, 31, 151, 156].

Подобно ранее изученным октаэдрическим кластерным комплексам рения соединения $\text{Cs}_{2.67}\text{K}_{1.33}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**) и *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_4(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) обладают эмиссией в области длин волн от ~550 до более 950 нм в растворах, а также в твердом состоянии [11, 19, 21, 29, 31, 104, 158]. Спектры люминесценции **1** и **2** показаны на рис. 107, а длины волн максимумов спектров эмиссии ($\lambda_{\text{эм}}$), квантовые выходы ($\Phi_{\text{эм}}$) и времена жизни ($\tau_{\text{эм}}$) в табл. 2.

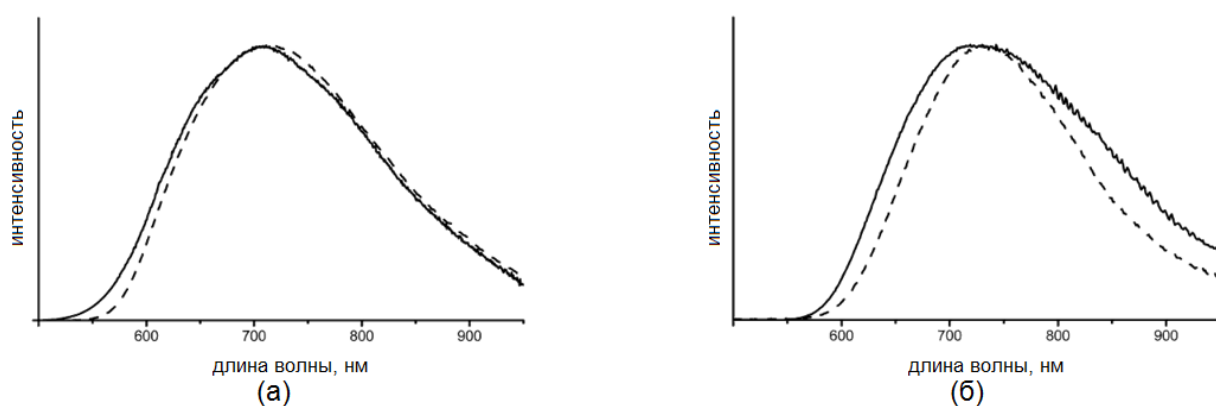


Рис. 107. Спектры люминесценции порошкового образца соединения **1** (пунктирная линия) и в водном растворе (сплошная линия) (а); спектр люминесценции порошкового образца соединения **2** (пунктирная линия) и в растворе DMF (сплошная линия) (б)

Ранее на примере $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ (Q = S, Se) было продемонстрировано, что уменьшение значений pH в исходных щелочных водных растворах гидроксокомплексов приводит к постепенному протонированию OH^- -лигандов и трансформа-

ции гексагидрохсокомплексов в аквагидрохсокомплексы $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_{6-n}]^{n-4}$ и, наконец, в гексааквакомплексы $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [118]. Кроме того, для цианогидрохсокомплекса $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ наблюдалось протонирование OH^- -лигандов в результате подкисления водного раствора, которое приводило к образованию аквацианокомплекса $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ [155]. Было показано, что протонирование $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ сопровождалось заметным смещением спектра люминесценции в длинноволновую область и изменениями значений $\Phi_{\text{эм}}$ и $\tau_{\text{эм}}$, в то время как люминесцентные свойства водного раствора $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ не были подвержены влиянию pH: кластерные анионы *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ и *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ демонстрируют почти такие же значения $\lambda_{\text{эм}}$, $\Phi_{\text{эм}}$ и $\tau_{\text{эм}}$, как у водного раствора $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$. Ранее было установлено, что люминесцентные свойства $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ не зависят от pH раствора [150] (табл. 2), что позволило сделать вывод о том, что фотофизические свойства *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ главным образом обусловлены CN^- -лигандами и не подвергаются заметному воздействию лиганда(ов) OH^- или H_2O . Для соединения **1** были изучены люминесцентные свойства в водных растворах при pH 1, 7 и 13. На основании предыдущих исследований ожидалось, что комплексы *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$, *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_{4-n}]^{n-4}$ или $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$ преобладают в водном растворе при pH 1, 7 или 13, соответственно [111]. Соответствующие спектры люминесценции показаны на рис. 108.

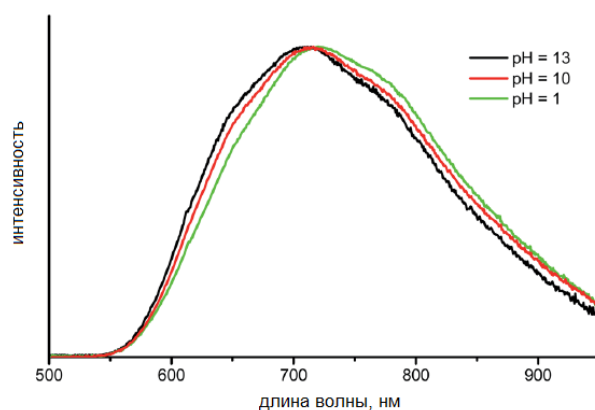


Рис. 108. Спектры люминесценции соединения **1** в водном растворе при pH 1, 7 и 13

Спектроскопические / фотофизические параметры, приведенные в табл. 2, наглядно демонстрируют, что максимальная длина волны излучения $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$ в водном растворе постепенно уменьшается с уменьшением pH, аналогично

вышеупомянутому $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6]^{4-}$, в то время как значения $\Phi_{\text{эм}}$ и $\tau_{\text{эм}}$ незначительно изменяются нерегулярным образом с изменением pH раствора. Кроме того, значения $\lambda_{\text{эм}}$ водных растворов $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$ при разных значениях pH очень близки к $\lambda_{\text{эм}}$ (~ 720 нм) $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ и *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ в водных растворах при соответствующих значениях pH и далеки от $\lambda_{\text{эм}}$ $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ (~ 665 нм). Это еще раз подтверждает утверждение, что люминесцентные свойства цианогидроксикомплексов общей формулы $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_n(\text{OH})_{6-n}]^{4-}$ ($n = 2, 4$) в основном определяются наличием апикальных CN^- -лигандов. Подобно другим водорастворимым октаэдрическим кластерным комплексам рения [19, 21], комплекс **1** в твердом состоянии характеризуется более высокими значениями $\Phi_{\text{эм}}$ и $\tau_{\text{эм}}$, чем в водном растворе (табл. 2). Люминесцентные свойства **2** также изучались в растворе DMF и в твердом состоянии [111]. Замещение OH-апикальных лигандов на молекулы 3,5- Me_2PzH приводит к заметному сдвигу $\lambda_{\text{эм}}$ в длинноволновую область (табл. 2). Затухание эмиссии раствора комплекса **2** в DMF описывается моноэкспоненциальной функцией со значением $\tau_{\text{эм}} = 5.9$ мкс, тогда как порошкообразный образец демонстрировал биэкспоненциальное затухание эмиссии с временами жизни 3.9 и 1.3 мкс при значениях амплитуд ~ 0.7 и ~ 0.3 , соответственно. Мультиэкспоненциальное затухание эмиссии **2** в твердой фазе можно объяснить эффективной миграцией возбуждения в кристалле и последующим улавливанием / испусканием энергии в дефектах кристалла.

Несмотря на то, что известно множество соединений, в которых люминесцентные кластерные анионы $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ или $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ координируются к катионам переходных металлов через Re–CN–M мостики [15, 16, 40, 53, 56, 60, 75, 79, 80], о люминесцентных свойствах таких соединений пока нет сообщений. Действительно, в проводимых ранее в нашей лаборатории работах, посвященных созданию цианомостиковых соединений на основе анионов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, неоднократно проверялись люминесцентные свойства полученных полимеров, но было показано, что они не проявляют характерной для растворимых солей $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ ионов (соли с катионами щелочных металлов и алкиламмониевыми катионами) фотолюминесценции, т.е. координация люминесцирующих кластерных анионов к таким катионам переходных металлов, как Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} или даже лантанидов, приводит к гашению их фотолюминесценции.

**Фотофизические данные для полученных октаэдрических кластерных комплексов рения
в сравнении с ранее изученными**

Соединение	$\lambda_{эм}$, нм	$\tau_{эм}$, мкс (А)	$\Phi_{эм}$
$Cs_{2.67}K_{1.33}[Re_6S_8(CN)_2(OH)_4] \cdot 4H_2O$ (1) (pH ~ 13) в воде	~710	1.2	0.012
$Cs_{2.67}K_{1.33}[Re_6S_8(CN)_2(OH)_4] \cdot 4H_2O$ (1) (pH ~ 7) в воде	~715	1.1	0.011
$Cs_{2.67}K_{1.33}[Re_6S_8(CN)_2(OH)_4] \cdot 4H_2O$ (1) (pH ~ 1) в воде	~720	1.6	0.014
$Cs_{1.68}K_{2.32}[Re_6S_8(CN)_4(OH)_2] \cdot 2H_2O$ (pH ~ 13, 7 или 1) в воде	~730	1.1	0.005
$(Bu_4N)_4[Re_6S_8(CN)_6]$ [31] в дихлорметане	~745	5.85	0.021
$(Bu_4N)_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ [31] в дихлорметане	~735	14.1	0.049
$K_4[Re_6S_8(OH)_6] \cdot 8H_2O$ (pH ~ 13) [118] в воде	~655	2.2	0.010
$K_4[Re_6S_8(OH)_6] \cdot 8H_2O$ (pH ~ 7) [118] в воде	~665	1.1	0.003
$K_4[Re_6S_8(OH)_6] \cdot 8H_2O$ (pH ~ 1) [118] в воде	~685	2.35	0.005
$Cs_{2.67}K_{1.33}[Re_6S_8(CN)_2(OH)_4] \cdot 4H_2O$ (1) в твердом состоянии	~715	2.2	0.038
$Cs_{1.68}K_{2.32}[Re_6S_8(CN)_4(OH)_2] \cdot 2H_2O$ в твердом состоянии	~730	$\tau_1 = 1.8$ (0.17) $\tau_2 = 0.59$ (0.83)	0.013
$Cs_{2.75}K_{1.25}[Re_6Se_8(CN)_4(OH)_2] \cdot H_2O$ [29] в твердом состоянии	~710	$\tau_1 = 2.3$ (0.62) $\tau_2 = 0.69$ (0.38)	0.056
<i>транс</i> - $[Re_6S_8(3,5-Me_2PzH)_4(CN)_2] \cdot 2H_2O$ (2) в DMF	~725	5.9	0.016
<i>транс</i> - $[Re_6S_8(3,5-Me_2PzH)_4(CN)_2] \cdot 2H_2O$ (2) в твердом состоянии	~730	$\tau_1 = 3.9$ (0.7) $\tau_2 = 1.3$ (0.3)	0.013
$[Ag(bpy)]_4[Ag_4(bpy)_4(\mu-CN)]_4[Re_6S_8(CN)_6]$ (29) в твердом состоянии	~735	$\tau_1 = 17.3$ (0.71) $\tau_2 = 9.6$ (0.29)	0.009
$[Ag(bpy)]_4[Ag_4(bpy)_4(\mu-CN)]_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ (30) в твердом состоянии	~735	$\tau_1 = 20.4$ (0.74) $\tau_2 = 8.2$ (0.26)	0.046
$[Ag_2(4,4'-bpy)_3][Ag_{14}(4,4'-bpy)_{15}]$ $[Re_6S_8(CN)_6]_4 \cdot 6(4,4'-bpy)$ (31) в твердом состоянии	~750	$\tau_1 = 2.11$ (0.27) $\tau_2 = 0.45$ (0.73)	0.010
$[Ag_2(4,4'-bpy)_3][Ag_{14}(4,4'-bpy)_{15}]$ $[Re_6Se_8(CN)_6]_4 \cdot 6(4,4'-bpy)$ (32) в твердом состоянии	~730	$\tau_1 = 13.4$ (0.33) $\tau_2 = 3.13$ (0.67)	0.030
$[Ag(\mu-dpe)]_4[Re_6S_8(CN)_6] \cdot dpe \cdot 5H_2O$ (33) в твердом состоянии	~720	$\tau_1 = 4.33$ (0.19) $\tau_2 = 0.77$ (0.81)	0.010
$[Ag(\mu-dpe)]_4[Re_6Se_8(CN)_6] \cdot dpe \cdot 5H_2O$ (34) в твердом состоянии	~725	$\tau_1 = 5.74$ (0.30) $\tau_2 = 1.55$ (0.70)	0.010

Неожиданно было обнаружено, что порошкообразные образцы полимерных цианомостикиковых соединений $[\{Ag(bpy)\}\{Ag_4(bpy)_4(\mu-CN)\}\{Re_6S_8(CN)_6\}]$ (**29**) и $[\{Ag(bpy)\}\{Ag_4(bpy)_4(\mu-CN)\}\{Re_6Se_8(CN)_6\}]$ (**30**), $[Ag_2(4,4'-bpy)_3][\{Ag_{14}(4,4'-bpy)_{15}\}\{Re_6S_8(CN)_6\}_4] \cdot 6(4,4'-bpy)$ (**31**), $[Ag_2(4,4'-bpy)_3][\{Ag_{14}(4,4'-bpy)_{15}\}\{Re_6Se_8(CN)_6\}_4] \cdot 6(4,4'-bpy)$ (**32**), $[\{Ag(\mu-dpe)\}_4\{Re_6S_8(CN)_6\}] \cdot dpe \cdot 5H_2O$ (**33**), $[\{Ag(\mu-dpe)\}_4\{Re_6Se_8(CN)_6\}] \cdot dpe \cdot 5H_2O$ (**34**) обладают эмиссией в области длин волн от примерно 550 до более 950 нм, типичной для октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения. Фотофизические характеристики, такие как максимальные длины волн излучения ($\lambda_{эм}$), времена жизни излучения ($\tau_{эм}$) с соответствующими амплитудами (A) и квантовые выходы ($\Phi_{эм}$) приведены в табл. 2. Спектры люминесценции **29** и **30** имеют совпадающие максимумы, однако **29** показывает заметно более широкий профиль спектра эмиссии по сравнению с **30** (рис. 109).

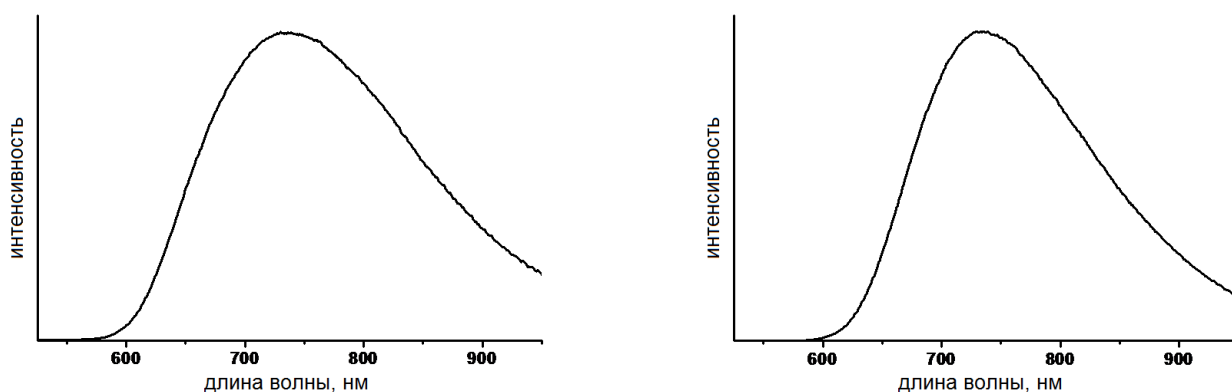


Рис. 109. Спектры люминесценции порошковых образцов соединений **29** (слева) и **30** (справа)

В то же время **30** характеризуется более высоким квантовым выходом и более длительным временем жизни, чем определено для **29**, что является обычным явлением для соединений на основе $\{Re_6Se_8\}^{2+}$, если сопоставить их с результатами на основе $\{Re_6S_8\}^{2+}$ с одинаковыми внешними лигандами. Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что максимум эмиссии полимерного соединения **29** слегка сдвинут в коротковолновую область спектра относительно ионного соединения $(Bu_4N)_4[Re_6S_8(CN)_6]$ и сдвинут в длинноволновую область относительно исходной соли $Cs_{1.68}K_{2.32}[Re_6S_8(CN)_4(OH)_2] \cdot 2H_2O$. Кроме того, **29** характеризуется более низким квантовым выходом и, что удивительно, намного большим временем жизни эмиссии по сравнению с соответствующими значениями упомянутых солей. В свою очередь, $\lambda_{эм}$ **30** идентична $\lambda_{эм}$ $(Bu_4N)_4[Re_6Se_8(CN)_6]$, но сдвинута в длинно-

волновую область относительно $\text{Cs}_{2.75}\text{K}_{1.25}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Аналогично **29**, полимер **30** характеризуется несколько более низким $\Phi_{\text{эм}}$ и более длинным $\tau_{\text{эм}}$, чем те, которые определены для соответствующего ионного соединения и для исходного комплекса. Следует отметить, что на сегодняшний день $\tau_{\text{эм}}$, определенное для $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ (14.1 мкс), является самым высоким значением времени жизни, определенным для соединения на основе $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ в твердом состоянии.

Максимумы спектров люминесценции **31**, **32** и **33**, **34**, в отличие от **29** и **30**, не совпадают. При этом спектральная полоса для полученных кластерных комплексов с S (**29**, **31**, **33**) является более широкой, чем для кластерных комплексов с Se (**30**, **32**, **34**) (рис. 110 и рис. 111).

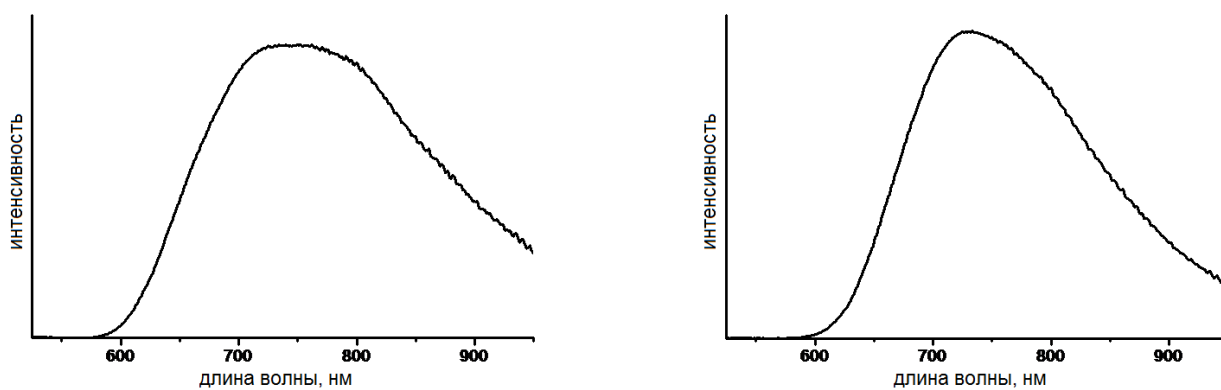


Рис. 110. Спектры люминесценции порошковых образцов соединений **31** (слева) и **32** (справа)

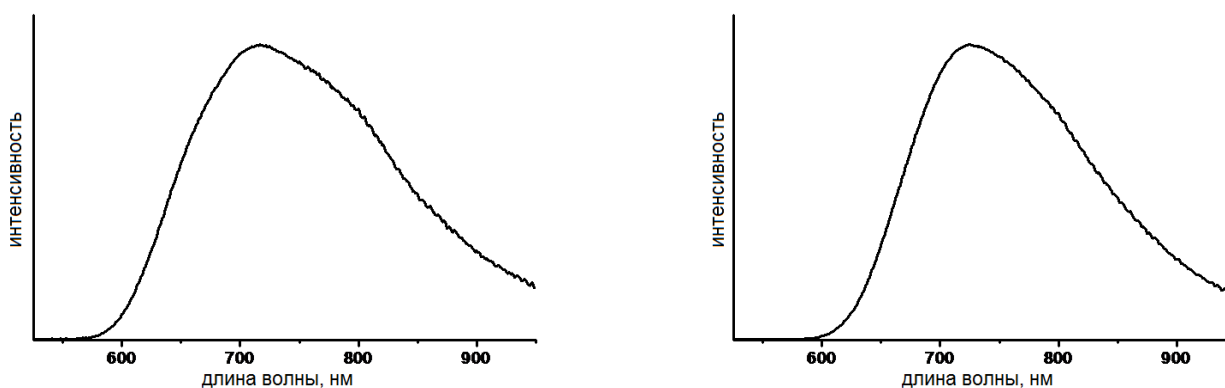


Рис. 111. Спектры люминесценции порошковых образцов соединений **33** (слева) и **34** (справа)

Соединение **32** характеризуется более высоким квантовым выходом и временем жизни, чем наблюдается в **31**. В то же время квантовый выход и время жизни для **33** и **34** отличаются незначительно.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика синтеза с достаточно высоким выходом (63 %) нового октаэдрического кластерного халькогенидного цианогидроксиокомплекса рения $\text{Cs}_{2.67}\text{K}_{1.33}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, основанная на реакции замещения OH^- -лигандов в *транс*-позициях октаэдрического кластерного комплекса $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ на CN^- -лиганды в водном растворе.
2. Показана лабильность OH^- -лигандов в комплексе $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$, которые можно заместить органическими молекулами. Синтезирован нейтральный молекулярный кластерный комплекс *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_4(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что является дополнительным подтверждением состава и геометрии исходного кластерного комплекса.
3. Разработаны методики синтеза соединений на основе октаэдрических кластерных халькогенидных цианогидроксиокомплексов рения и комплексных катионов меди (II) и никеля (II). Получено 12 новых соединений с молекулярной, ионной и цепочечной кристаллическими структурами.
4. На примере систем $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-} - \text{Ni}^{2+} - \text{en}/\text{dien}/\text{trien}$ показано, что между кластерными анионами возможно образование водородных связей $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}-\text{C}$, которые приводят к формированию линейных цепочек. В полученных кристаллогидратах наблюдается уменьшение температуры удаления молекул воды (180°C (en) – 150°C (dien) – 120°C (trien)), что можно объяснить изменением силы водородных связей.
5. Обнаружено, что в отличие от цианидных кластерных комплексов рения в случае $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ происходит координация атомов меди к атомам серы кластерного ядра, а не через CN^- -лиганды.

6. Исследованы реакции октаэдрических кластерных халькогенидных циано-гидроксикомплексов рения с комплексными катионами меди (I) и серебра (I) (Cu(en)^+ , Cu(bpy)^+ , Cu(4,4'-bpy)^+ , Cu(dpe)^+ , Ag(bpy)^+ , Ag(4,4'-bpy)^+ , Ag(dpe)^+ и др.). Получено 19 новых соединений молекулярного, цепочечного и каркасного строения. Впервые получен молекулярный кластерный комплекс $[\{\text{Cu(bpy)}_2(\mu\text{-CN})\text{Cu(bpy)}\}_2\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot \text{bpy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, содержащий смешанновалентный фрагмент $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\mu\text{-CN})\text{Cu}^{\text{I}}(\text{bpy})\}^{2+}$. В соединениях $[\{\text{Ag(bpy)}\}\{\text{Ag}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-CN})\}\{\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6\}]$, $[\{\text{Ag}(\mu\text{-dpe})\}_4\{\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6\}] \cdot \text{dpe} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Q} = \text{S, Se}$) обнаружены взаимодействия $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$, являющиеся структурообразующими.

7. Показано, что полученные соединения, содержащие катионы Ag^+ , являются первыми примерами координационных полимеров на основе анионных октаэдрических кластерных халькоцианидных комплексов рения и катионов переходных металлов, которые проявляют фотолюминесценцию, присущую для ионных и молекулярных соединений с кластерными ядрами $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ ($\text{Q} = \text{S, Se}$). Кроме этого, соединения $[\{\text{Ag(bpy)}\}\{\text{Ag}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-CN})\}\{\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6\}]$ характеризуются самыми долгими временами жизни эмиссии среди тех, которые сообщаются для порошковых образцов любых люминесцентных октаэдрических кластерных комплексов рения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненного исследования существенно расширена группа октаэдрических кластерных комплексов рения, содержащих CN^- и OH^- лиганды, а также получен значительный массив данных о строении синтезированных соединений. Впервые получены соединения, содержащие в своем составе октаэдрический кластерный комплекс рения и комплексный катион меди (I) или серебра (I). В заметной степени развита область знаний, связанная с фотолюминесцентными свойствами октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения, установлены зависимости интенсивности люминесценции от состава и строения полученных комплексов.

Полученные данные имеют как фундаментальную значимость для специалистов в области координационной химии в качестве справочного материала, так и практическую, связанную с вероятностью применения октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения, содержащих катионные комплексы серебра, в качестве люминесцентных материалов.

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о целесообразности дальнейшего изучения этой группы соединений. Перспективен синтез, а также изучение строения и свойств новых координационных соединений на основе октаэдрических халькогенидных кластерных цианогидроксикомплексов рения. В дальнейшем рекомендуется провести исследования, связанные с оценкой возможности прикладного применения полученных соединений в качестве люминесцирующих материалов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность и признательность всем соавторам, коллективу лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов и сотрудникам, помогавшим в повседневной работе. Отдельная благодарность к.х.н. Смоленцеву А.И. (лаборатория кристаллохимии) за проведение рентгеноструктурных исследований и помощь в освоении этого метода; Алферовой Н.И. (лаборатория спектроскопии неорганических соединений) за запись ИК-спектров; к.х.н. Зубаревой А.П. и к.х.н. Кощеевой О.С. (аналитическая лаборатория) за проведение элементного анализа на содержание легких элементов (С, Н, N, S); к.х.н. Даниловичу В.С. (лаборатория эпитаксиальных слоев) и к.ф.-м.н. Кучумову Б.М. (лаборатория химии летучих координационных и металлоорганических соединений) за проведение полуколичественного элементного анализа на тяжелые элементы; к.х.н. Брылеву К.А. (лаборатория синтеза кластерных соединений и материалов) за запись спектров люминесценции и квантово-химические расчеты; д.х.н. проф. Логвиненко В.А. (лаборатория синтеза кластерных соединений и материалов) за проведение термогравиметрического анализа; к.х.н. Шестопалову М.А. (лаборатория синтеза кластерных соединений и материалов) за полезные советы и постоянную поддержку проводимых автором исследований.

Автор выражает отдельную благодарность научному руководителю д.х.н. Миронову Ю.В. за помощь при выполнении работы и обсуждении полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cotton F.A. Metal atom clusters in oxide systems // *Inorg. Chem.* – **1964**. – V. 3. – No. 9. – P. 1217–1220.
2. Fedorov V.E., Elsegood M.R., Yarovoi S.S., Mironov Y.V. $\text{Re}_9\text{Se}_{11}\text{Br}_6^{2-}$: the first example of an Re_9 condensed cluster // *Chem. Commun.* – **1998**. – No. 17. – P. 1861-1862.
3. Saito T. Rhenium sulfide cluster chemistry // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – **1999**. – No. 2. – P. 97-105.
4. Gabriel J.C.P., Boubekour K., Uriel S., Batail P. Chemistry of hexanuclear rhenium chalcogenide clusters // *Chem. Rev.* – **2001**. – V. 101. – No. 7. – P. 2037-2066.
5. Gray T.G. Hexanuclear and higher nuclearity clusters of the Groups 4-7 metals with stabilizing π -donor ligands // *Coord. Chem. Rev.* – **2003**. – V. 243. – No. 1-2. – P. 213-235.
6. 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. – С. 571-595.
7. Миронов Ю.В., Ким С.-Д., Федоров В.Е. Кристаллическая структура биоктаэдрического кластерного комплекса $\text{K}_6[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. структур. химии.* – **2009**. – Т. 50. – №. 2. – С. 378-380.
8. Slougui A., Mironov Y.V., Perrin A., Fedorov V.E. An octahedral rhenium cluster with (CN) ligands: The crystal structure of $\text{KCs}_3\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6$ // *Croat. Chem. Acta.* – **1995**. – V. 68. – No. 4. – P. 885-890.
9. Mironov Y.V., Virovets A.V., Fedorov V.E., Podberezskaya N.V. Synthesis and crystal structure of a hexanuclear rhenium cluster complex $\text{Cs}_3\text{K}[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Te}_{0.66}\text{S}_{0.34})_2(\text{CN})_6]$. Cationic control over orientation of the cluster anion // *Polyhedron.* – **1995**. – V. 14. – No. 20/21. – P. 3171-3173.
10. Наумов Н.Г., Останина Е.В., Вировец А.В., Шмидман М., Мюллер А., Федоров В.Е. 23-Электронные металлокластеры Re_6 : синтез и кристаллическая структура $(\text{Ph}_4\text{P})_3[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$, $(\text{Ph}_4\text{P})_2(\text{H})[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{H})[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Изв. АН. Сер. химии.* – **2002**. – Т. 51. – №. 5. – С. 866-871.
11. Yoshimura T., Ishizaka S., Sasaki Y., Kim H.B., Kitamura N., Naumov N.G., Sokolov M.N., Fedorov V.E. Unusual capping chalcogenide dependence of the luminescence quantum yield of the hexarhenium(III) cyano complexes $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-E})_8(\text{CN})_6]^{4-}$, $\text{E}^{2-} = \text{Se}^{2-} > \text{S}^{2-} > \text{Te}^{2-}$ // *Chem. Lett.* – **1999**. – No. 10. – P. 1121-1122.
12. Cordier S., Molard Y., Brylev K.A., Mironov Y.V., Grasset F., Fabre B., Naumov N.G. Advances in the engineering of near infrared emitting liquid crystals and copolymers, extended porous frameworks, theranostic tools and molecular junctions using tailored Re_6 cluster building blocks // *J. Cluster Sci.* – **2015**. – V. 26. – No. 1. – P. 53-81.
13. Krasilnikova A.A., Shestopalov M.A., Brylev K.A., Kirilova I.A., Khripko O.P., Zubareva K.E., Khripko Y.I., Podorognaya V.T., Shestopalova L.V., Fedorov V.E., Mironov Y.V. Prospects of molybdenum and rhenium octahedral cluster complexes as X-ray contrast agents // *J. Inorg. Biochem.* – **2015**. – V. 144. – P. 13-17.

14. Брылев К.А., Шестопапов М.А., Хрипко О.П., Трунова В.А., Зверева В.В., Миронов Ю.В., Федоров В.Е. Биораспределение кластерного соединения рения $K_4[Re_6S_8(CN)_6]$ в организме лабораторных крыс // Бюл. exper. биол. – **2013**. – Т. 155. – №. 6. – С. 702-705.
15. Федоров В.Е., Наумов Н.Г., Миронов Ю.В., Вировец А.В., Артемкина С.Б., Брылев К.А., Яровой С.С., Ефремова О.А., Пек У.Х. Неорганические координационные полимеры на основе халькоцианидных кластерных комплексов // Журн. структур. химии. – **2002**. – Т. 43. – №. 4. – С. 721-736.
16. Kim Y., Fedorov V.E., Kim S.-J. Novel compounds based on $[Re_6Q_8(L)_6]^{4-}$ (Q = S, Se, Te; L = CN, OH) and their applications // J. Mater. Chem. – **2009**. – V. 19. – No. 39. – P. 7178-7190.
17. Yarovoi S.S., Mironov Y.V., Naumov D.Y., Gatilov Y.V., Kozlova S.G., Kim S.-J., Fedorov V.E. Octahedral hexahydroxo rhenium cluster complexes $[Re_6Q_8(OH)_6]^{4-}$ (Q = S, Se): Aynthesis, structure, and properties // Eur. J. Inorg. Chem. – **2005**. – No. 19. – P. 3945-3949.
18. Choi S.-J., Brylev K.A., Xu J.-Z., Mironov Y.V., Fedorov V.E., Sohn Y.S., Kim S.-J., Choy J.-H. Cellular uptake and cytotoxicity of octahedral rhenium cluster complexes // J. Inorg. Biochem. – **2008**. – V. 102. – No. 11. – P. 1991-1996.
19. Brylev K.A., Mironov Y.V., Kozlova S.G., Fedorov V.E., Kim S.-J., Pietzsch H.J., Stephan H., Ito A., Ishizaka S., Kitamura N. The first octahedral cluster complexes with terminal formate ligands: Synthesis, structure, and properties of $K_4[Re_6S_8(HCOO)_6]$ and $Cs_4[Re_6S_8(HCOO)_6]$ // Inorg. Chem. – **2009**. – V. 48. – No. 5. – P. 2309-2315.
20. Dorson F., Molard Y., Cordier S., Fabre B., Efremova O., Rondeau D., Mironov Y., Circu V., Naumov N., Perrin C. Selective functionalisation of Re_6 cluster anionic units: from hexa-hydroxo $[Re_6Q_8(OH)_6]^{4-}$ (Q = S, Se) to neutral *trans*- $[Re_6Q_8L_4L'_2]$ hybrid building blocks // Dalton Trans. – **2009**. – No. 8. – P. 1297-1299.
21. Brylev K.A., Mironov Y.V., Fedorov V.E., Kim S.-J., Pietzsch H.-J., Stephan H., Ito A., Kitamura N. A new hexanuclear rhenium cluster complex with six terminal acetate ligands: synthesis, structure, and properties of $K_4[Re_6S_8(CH_3COO)_6] \cdot 8H_2O$ // Inorg. Chim. Acta. – **2010**. – V. 363. – No. 11. – P. 2686-2691.
22. Kubeil M., Stephan H., Pietzsch H.J., Geipel G., Appelhans D., Voit B., Hoffmann J., Brutschy B., Mironov Y.V., Brylev K.A., Fedorov V.E. Sugar-decorated dendritic nanocarriers: encapsulation and release of the octahedral rhenium cluster complex $[Re_6S_8(OH)_6]^{4-}$ // Chem. Asian J. – **2010**. – V. 5. – No. 12. – P. 2507-2514.
23. Molard Y., Dorson F., Brylev K.A., Shestopalov M.A., Le Gal Y., Cordier S., Mironov Y.V., Kitamura N., Perrin C. Red-NIR luminescent hybrid poly(methyl methacrylate) containing covalently linked octahedral rhenium metallic clusters // Chem. Eur. J. – **2010**. – V. 16. – No. 19. – P. 5613-5619.
24. Shestopalov M.A., Zubareva K.E., Khripko O.P., Khripko Y.I., Solovieva A.O., Kuratieva N.V., Mironov Y.V., Kitamura N., Fedorov V.E., Brylev K.A. The first water-soluble hexarhenium cluster complexes with a heterocyclic ligand environment: synthesis, luminescence, and biological properties // Inorg. Chem. – **2014**. – V. 53. – No. 17. – P. 9006-9013.

25. El Osta R., Demont A., Audebrand N., Molard Y., Nguyen T.T., Gautier R., Brylev K.A., Mironov Y.V., Naumov N.G., Kitamura N., Cordier S. Supramolecular frameworks built up from red-phosphorescent trans-Re₆ cluster building blocks: one pot synthesis, crystal structures, and DFT investigations // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – **2015**. – V. 641. – No. 6. – P. 1156-1163.
26. Mironov Y.V., Fedorov V.E., Bang H.J., Kim S.-J. The first coordination polymers based on octahedral hexahydroxo rhenium cluster complexes [Re₆Q₈(OH)₆]⁴⁻ (Q = S, Se) and alkaline earth metal cations // *Eur. J. Inorg. Chem.* – **2006**. – No. 3. – P. 553-557.
27. Smolentsev A.I., Mironov Y.V. First example of bidentate coordination of the octahedral rhenium(III) cluster anion to a 3d-transition metal ion: Assembly of 2D coordination network [{Cu(NH₃)₃]₂{Re₆S₈(OH)₄(μ-OH)₂}]·8H₂O // *Polyhedron*. – **2013**. – V. 50. – P. 490-494.
28. Naumov N.G., Ledneva A.Y., Kim S.-J., Fedorov V.E. New *trans*-[Re₆S₈(CN)₄L₂]ⁿ⁻ rhenium cluster complexes: syntheses, crystal structures and properties // *J. Cluster Sci.* – **2009**. – V. 20. – No. 1. – P. 225-239.
29. Mironov Y.V., Brylev K.A., Kim S.-J., Kozlova S.G., Kitamura N., Fedorov V.E. Octahedral cyanohydroxo cluster complex *trans*-[Re₆Se₈(CN)₄(OH)₂]⁴⁻: Synthesis, crystal structure, and properties // *Inorg. Chim. Acta.* – **2011**. – V. 370. – No. 1. – P. 363-368.
30. Mironov Y.V., Cody J.A., Albrecht-Schmitt T.E., Ibers J.A. Cocrystallized mixtures and multiple geometries: Syntheses, structures, and NMR spectroscopy of the Re₆ clusters [NMe₄]₄[Re₆(Te_{8-n}Se_n)(CN)₆] (n=0-8) // *J. Am. Chem. Soc.* – **1997**. – V. 119. – No. 3. – P. 493-498.
31. Gray T.G., Rudzinski C.M., Meyer E.E., Holm R.H., Nocera D.G. Spectroscopic and photophysical properties of hexanuclear rhenium(III) chalcogenide clusters // *J. Am. Chem. Soc.* – **2003**. – V. 125. – No. 16. – P. 4755-4770.
32. Kozlova S.G., Gabuda S.P., Brylev K.A., Mironov Y.V., Fedorov V.E. Electronic spectra and DFT calculations of hexanuclear chalcocyanide rhenium clusters // *J. Phys. Chem. A.* – **2004**. – V. 108. – No. 47. – P. 10565-10567.
33. Rabanal-Leon W.A., Murillo-Lopez J.A., Paez-Hernandez D., Arratia-Perez R. Exploring the nature of the excitation energies in [Re₆(μ₃-Q₈)X₆]⁴⁻ clusters: a relativistic approach // *PCCP*. – **2015**. – V. 17. – No. 27. – P. 17611-17617.
34. Fedorov V.E., Podberezskaya N.V., Mischenko A.V., Khudorozko G.F., Asanov I.P. A physicochemical characterization of the cluster-type rhenium telluride Re₆Te₁₅ // *Mater. Res. Bull.* – **1986**. – V. 21. – No. 11. – P. 1335-1342.
35. Федоров В.Е., Ткачев С.В., Наумов Н.Г., Миронов Ю.В., Миронов И.В. Ступенчатое замещение μ₃-Te лигандов в октаэдрическом кластерном ядре Re₆Te₈²⁺: ЯМР спектроскопическое доказательство равновесия между химическими формами // *Журн. неорг. химии.* – **1998**. – Т. 43. – №. 10. – С. 1683-1692.
36. Федоров В.Е., Миронов Ю.В., Миронов И.В., Наумов Н.Г., Пэк У.-Х., Син С.Ч. Фазы переменного состава [Re₆Te_(8-x)Y_x]Te₇ (Y = S, Se) на основе теллурида рения // *Журн. неорг. химии.* – **1998**. – Т. 43. – №. 11. – С. 1916-1920.

37. Speziali N.L., Berger H., Leicht G., Sanjines R., Chapuis G., Levy F. Single-crystal growth, structure and characterization of the octahedral cluster compound $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$ // *Mater. Res. Bull.* – **1988**. – V. 23. – No. 11. – P. 1597-1604.
38. Fischer C., Alonso-Vante N., Fiechter S., Tributsch H., Reck G., Schulz W. Structure and photoelectrochemical properties of semiconducting rhenium cluster chalcogenides - $\text{Re}_6\text{X}_8\text{Br}_2$ (X = S, Se) // *J. Alloys Compd.* – **1992**. – V. 178. – P. 305-314.
39. Имото Х., Наумов Н.Г., Вировец А.В., Сайто Т., Федоров В.Е. Прimitивная кубическая упаковка анионов в кристаллах $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}_2[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. структур. химии.* – **1998**. – Т. 39. – №. 5. – С. 885-894.
40. Beauvais L.G., Shores M.P., Long J.R. Cyano-bridged Re_6Q_8 (Q = S, Se) cluster-metal framework solids: A new class of porous materials // *Chem. Mater.* – **1998**. – V. 10. – No. 12. – P. 3783-3786.
41. Миронов Ю.В., Вировец А.В., Артемкина С.Б., Федоров В.Е. Кристаллическая структура теллурицианидного кластерного комплекса $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. структур. химии.* – **1999**. – Т. 40. – №. 2. – С. 375-379.
42. Mironov Y.V., Virovets A.V., Sheldrick W.S., Fedorov V.E. Novel inorganic polymeric compounds based on the Re_4 chalcocyanide cluster complexes: synthesis and crystal structures of $\text{Mn}_2[\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}_2[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_4\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // *Polyhedron.* – **2001**. – V. 20. – No. 9-10. – P. 969-974.
43. Naumov N.G., Brylev K.A., Mironov Y.V., Virovets A.V., Fenske D., Fedorov V.E. Synthesis and structures of new octahedral water-soluble heterometal rhenium-molybdenum clusters // *Polyhedron.* – **2004**. – V. 23. – No. 4. – P. 599-603.
44. Emirdag-Eanes M., Ibers J.A. Conversion of a Re(IV) tetrahedral cluster to a Re(III) octahedral cluster: Synthesis of $[(\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)_2)_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ by a solvothermal route // *Inorg. Chem.* – **2002**. – V. 41. – No. 24. – P. 6170-6171.
45. Tulskey E.G., Crawford N.R.M., Baudron S.A., Batail P., Long J.R. Cluster-to-metal magnetic coupling: Synthesis and characterization of 25-electron $[\text{Re}_{6-n}\text{Os}_n\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{(5-n)-}$ (n = 1, 2) clusters and $\{\text{Re}_{6-n}\text{Os}_n\text{Se}_8[\text{CNCu}(\text{Me}_6\text{tren})]_6\}^{9+}$ (n = 0, 1, 2) assemblies // *J. Am. Chem. Soc.* – **2003**. – V. 125. – No. 50. – P. 15543-15553.
46. Mironov Y.V., Fedorov V.E., McLauchlan C.C., Ibers J.A. Layered $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_{10}(\text{CN})_2]$ and chainlike $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_{10}(\text{CN})_4]$: New types of chalcocyanide cluster compounds with bridging chalcogenide ligands // *Inorg. Chem.* – **2000**. – V. 39. – No. 8. – P. 1809-1811.
47. Mironov Y.V., Naumov N.G., Kozlova S.G., Kim S.-J., Fedorov V.E. $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{n-}$ (n = 6, 8): A sulfido-cyanide rhenium cluster with an interstitial carbon atom // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2005**. – V. 44. – No. 42. – P. 6867-6871.
48. Naumov N.G., Kim S.-J., Virovets A.V., Mironov Y.V., Fedorov V.E. New rhenium octahedral cluster sulfido-cyanide chain polymer: The synthesis and crystal structure of $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4\text{S}_{2/2}]$ // *Bull. Korean Chem. Soc.* – **2006**. – V. 27. – No. 5. – P. 635-636.

49. Shores M.P., Beauvais L.G., Long J.R. $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$: A cyano-bridged cluster-cluster framework solid with accessible cubelike cavities // *Inorg. Chem.* – **1999**. – V. 38. – No. 8. – P. 1648-1649.
50. Bennett M.V., Beauvais L.G., Shores M.P., Long J.R. Expanded Prussian blue analogues incorporating $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ clusters: Adjusting porosity via charge balance // *J. Am. Chem. Soc.* – **2001**. – V. 123. – No. 33. – P. 8022-8032.
51. Ларина Т.В., Икорский В.Н., Васенин Н.Т., Ануфриенко В.Ф., Наумов Н.Г., Останина Е.В., Федоров В.Е. Особенности электронного строения комплексов рения с октаэдрическими кластерными халькоцианидными анионами $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{3-}$ (Q = S, Se, Te) по данным ЭПР и магнитной восприимчивости // *Коорд. химия.* – **2002**. – Т. 28. – №. 8. – С. 591-593.
52. Naumov N.G., Virovets A.V., Sokolov M.N., Artemkina S.B., Fedorov V.E. A novel framework type for inorganic clusters with cyanide ligands: Crystal structures of $\text{Cs}_2\text{Mn}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Co}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 14.5\text{H}_2\text{O}$ // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **1998**. – V. 37. – No. 13-14. – P. 1943-1945.
53. Naumov N.G., Virovets A.V., Artemkina S.B., Naumov D.Y., Howard J.A.K., Fedorov V.E. A family of three-dimensional porous coordination polymers with general formula $(\text{Kat})_2[\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n\}_3\{\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6\}_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Q = S, Se; n = 1.5, 2) // *J. Solid State Chem.* – **2004**. – V. 177. – No. 6. – P. 1896-1904.
54. Naumov N.G., Virovets A.V., Mironov Y.I., Artemkina S.B., Fedorov V.E. Synthesis and crystal structure of new layered cluster cyanides $\text{Cs}_2\text{M}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M = Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+}): size control over framework dimension // *Ukr. Khim. Zh.* – **1999**. – V. 65. – No. 5. – P. 21-27.
55. Наумов Н.Г., Артемкина С.Б., Вировец А.В., Федоров В.Е. Новый слоистый полимер $[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}] \cdot 3.3\text{H}_2\text{O}$: синтез и свойства // *Коорд. химия.* – **2004**. – Т. 30. – №. 11. – С. 792-799.
56. Naumov N.G., Soldatov D.V., Ripmeester J.A., Artemkina S.B., Fedorov V.E. Extended framework materials incorporating cyanide cluster complexes: structure of the first 3D architecture accommodating organic molecules // *Chem. Commun.* – **2001**. – No. 6. – P. 571-572.
57. Shores M.P., Beauvais L.G., Long J.R. Cluster-expanded Prussian blue analogues // *J. Am. Chem. Soc.* – **1999**. – V. 121. – No. 4. – P. 775-779.
58. Beauvais L.G., Shores M.P., Long J.R. Cyano-bridged Re_6Q_8 (Q = S, Se) cluster-cobalt(II) framework materials: Versatile solid chemical sensors // *J. Am. Chem. Soc.* – **2000**. – V. 122. – No. 12. – P. 2763-2772.
59. Наумов Н.Г., Соколов М.Н., Имото Х., Сайто Т., Федоров В.Е. Синтез и строение соли $\text{Co}_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. структур. химии.* – **2001**. – Т. 42. – №. 2. – С. 391-395.
60. Bennett M.V., Shores M.P., Beauvais L.G., Long J.R. Expansion of the porous solid $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: Enhanced ion-exchange capacity in $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ // *J. Am. Chem. Soc.* – **2000**. – V. 122. – No. 28. – P. 6664-6668.
61. Naumov N.G., Virovets A.V., Fedorov V.E. Unusually high porosity in polymeric cluster cyanides: the synthesis and crystal structure of $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Zn}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ // *Inorg. Chem. Commun.* – **2000**. – V. 3. – No. 2. – P. 71-72.

62. Naumov N.G., Artemkina S.B., Virovets A.V., Fedorov V.E. Adjustment of dimensionality in covalent frameworks formed by Co^{2+} and rhenium cluster chalcocyanide $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ // *Solid State Sci.* – **1999**. – V. 1. – No. 7-8. – P. 473-482.
63. Naumov N.G., Artemkina S.B., Virovets A.V., Fedorov V.E. Facile transformation of isolated fragments to infinite chains in rhenium chalcocyanide clusters: Synthesis and structure of $(\text{Pr}_4\text{N})_2\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5[\text{Re}_6\text{X}_8(\text{CN})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{Pr}_4\text{N})_2\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$ (X= S, Se; M= Mn, Ni) // *J. Solid State Chem.* – **2000**. – V. 153. – No. 2. – P. 195-204.
64. Artemkina S.B., Naumov N.G., Virovets A.V., Oeckler O., Simon A., Erenburg S.B., Bausk N.V., Fedorov V.E. Two molecular-type complexes of the octahedral rhenium(III) cyanocluster anion $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ with M^{2+} (Mn^{2+} , Ni^{2+}) // *Eur. J. Inorg. Chem.* – **2002**. – No. 5. – P. 1198-1202.
65. Миронов Ю.В., Солодовников С.Ф., Федоров В.Е., Гатилов Ю.В. Новый цианомостиковый трехмерный координационный полимер на основе октаэдрического кластера рения $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{4-}$: синтез и кристаллическая структура $[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMF})\}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. структур. химии.* – **2004**. – Т. 45. – №. 5. – С. 918-922.
66. Артемкина С.Б., Наумов Н.Г., Миронов Ю.В., Шелдрик В.С., Вировец А.В., Фенске Д. Электронейтральные координационные каркасы на основе октаэдрических комплексов $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_8(\text{CN})_6]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) и катионов марганца Mn^{2+} // *Коорд. химия.* – **2007**. – Т. 33. – №. 12. – С. 883-891.
67. Kim S., Kim Y., Kal Y., Kim S.-J. A new organic-inorganic hybrid framework containing octahedral hexarhenium cluster and its transformation by ligand exchange // *Inorg. Chim. Acta.* – **2007**. – V. 360. – No. 6. – P. 1870-1874.
68. Xu L., Kim Y., Kim S.-J., Kim H.J., Kim C. Structure and catalytic activity of a hexarhenium cluster-supported copper cubanes $[\{\text{Cu}_4(\mu\text{-OH})_4(\text{NH}_3)_7\}_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}][\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Inorg. Chem. Commun.* – **2007**. – V. 10. – No. 5. – P. 586-589.
69. Юсенко К.В., Байдина И.А., Шушарина Е.А., Громилов С.А. Псевдогексагональный мотив укладки комплексных анионов в структуре $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. структур. химии.* – **2008**. – Т. 49. – №. 1. – С. 174-182.
70. Громилов С.А., Юсенко К.В., Шушарина Е.А. Изучение фазовых превращений псевдогексагональной фазы $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при термоллизе // *Журн. структур. химии.* – **2007**. – Т. 48. – №. 5. – С. 899-905.
71. Brylev K.A., Sekar P., Naumov N.G., Fedorov V.E., Ibers J.A. Reactions of transition-metal cations with $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{4-}$: syntheses and structures of $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$, $[\{\text{Co}(\text{NH}_3)_5\}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and $[\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // *Inorg. Chim. Acta.* – **2004**. – Т. 357. – №. 3. – С. 728-732.
72. Брылев К.А., Миронов Ю.В., Федоров В.Е. Кристаллическая структура октаэдрического цианомостикового кластерного комплекса $\beta\text{-}[\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\}_2\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. структур. химии.* – **2009**. – Т. 50. – №. 6. – С. 1249-1252.

73. Mironov Y.V., Fedorov V.E., Ijjaali I., Ibers J.A. [$\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_2[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and [$\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$]: Bonding of a transition-metal complex to a rhenium chalcocyanide cluster // *Inorg. Chem.* – **2001**. – V. 40. – No. 24. – P. 6320-6323.
74. Brylev K.A., Mironov Y.V., Naumov N.G., Fedorov V.E., Ibers J.A. New compounds from tellurocyanide rhenium cluster anions and 3d-transition metal cations coordinated with ethylenediamine // *Inorg. Chem.* – **2004**. – V. 43. – No. 16. – P. 4833-4838.
75. Brylev K.A., Pilet G., Naumov N.G., Perrin A., Fedorov V.E. Structural diversity of low-dimensional compounds in $[\text{M}(\text{en})_2]^{2+}/[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ systems (M = Mn, Ni, Cu) // *Eur. J. Inorg. Chem.* – **2005**. – No. 3. – P. 461-466.
76. Наумов Н.Г., Миронов Ю.В., Брылев К.А., Федоров В.Е. Новый цианомостииковый одномерный координационный полимер на основе октаэдрического кластера рения $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$: синтез и кристаллическая структура $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}(\text{en})_2\}\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. структур. химии.* – **2006**. – Т. 47. – №. 4. – С. 782-786.
77. Brylev K.A., Naumov N.G., Fedorov V.E., Ibers J.A. New complex compounds based on $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ cluster anions and $[\text{M}(\text{dien})_2]^{2+}$ (M = Co^{2+} and Cu^{2+}) cations: Adjustment of the crystal structure by the blocking of coordination sites // *Журн. структур. химии.* – **2005**. – V. 46. – No. 7. – P. S127-S133.
78. Brylev K.A., Naumov N.G., Peris G., Llusar R., Fedorov V.E. Novel inorganic ionic compounds based on Re_6 chalcocyanide cluster complexes: synthesis and crystal structures of $[\text{CuNH}_3(\text{trien})]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuNH}_3(\text{trien})]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ and $[\text{CuNH}_3(\text{trien})]_2[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot \text{H}_2\text{O}$ // *Polyhedron.* – **2003**. – V. 22. – No. 25-26. – P. 3383-3387.
79. Mironov Y.V., Naumov N.G., Brylev K.A., Efremova O.A., Fedorov V.E., Hegetschweiler K. Rhenium-chalcogenide-cyano clusters, Cu^{2+} ions, and 1,2,3,4-tetraaminobutane as molecular building blocks for chiral coordination polymers // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2004**. – V. 43. – No. 10. – P. 1297-1300.
80. Миронов Ю.В., Наумов Н.Г., Брылев К.А., Ефремова О.А., Федоров В.Е., Хегечвайлер К. Хиральные координационные полимеры на основе кластерных комплексов рения, катионов Cu^{2+} и 1,2S,3S,4-тетрааминобутана // *Коорд. химия.* – **2005**. – Т. 31. – №. 4. – С. 289-301.
81. Kim Y., Park S.M., Nam W., Kim S.-J. Crystal structure of the two-dimensional framework $[\text{Mn}(\text{salen})]_{4n}[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]_n$ [salen = N,N'-ethylenebis(salicylideneaminato)] // *Chem. Commun.* – **2001**. – No. 16. – P. 1470-1471.
82. Kim Y., Park S.M., Kim S.-J. Three-dimensional framework containing $\text{Mn}(\text{salen})^+$ and $\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6^{4-}$ cluster // *Inorg. Chem. Commun.* – **2002**. – V. 5. – No. 8. – P. 592-595.
83. Kim Y., Choi S.K., Park S.M., Nam W., Kim S.-J. Synthesis and reactivity of rhenium cluster-supported manganese porphyrin complexes // *Inorg. Chem. Commun.* – **2002**. – V. 5. – No. 8. – P. 612-615.
84. Park S.M., Kim Y., Kim S.-J. Synthesis and structures of Fe^{III} complexes bridged by cyanorhenium clusters // *Eur. J. Inorg. Chem.* – **2003**. – No. 22. – P. 4117-4121.

85. Kim S., Kim Y., Lee J., Shin W., Lee M., Kim S.-J. A new self-assembled inorganic-organic hybrid layered compound containing hexarhenium cluster: $[MV][\{Mn(CH_3OH)_2\}\{Re_6Se_8(CN)_6\}]$ // *Inorg. Chim. Acta.* – **2007.** – V. 360. – No. 6. – P. 1890-1894.
86. Тарасенко М.С., Наумов Н.Г., Вировец А.В., Наумов Д.Ю., Куратьева Н.В., Миронов Ю.В., Икорский В.Н., Федоров В.Е. Новые координационные полимеры на основе парамагнитных кластерных анионов $[Re_6Se_8(CN)_6]^{3-}$ и редкоземельных катионов: синтез и строение $[\{Ln(H_2O)_3\}\{Re_6Se_8(CN)_6\}] \cdot 3.5H_2O$ // *Журн. структур. химии.* – **2005.** – Т. 46. – №. 7. – С. S134-S141.
87. Tarasenko M.S., Naumov N.G., Naumov D.Y., Kim S.-J., Fedorov V.E. A series of three-dimensional coordination polymers with general formula $[\{Ln(H_2O)_n\}\{Re_6Te_8(CN)_6\}] \cdot xH_2O$ ($Ln = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb; n = 3, 4, x = 0, 2.5$) // *Polyhedron.* – **2008.** – V. 27. – No. 11. – P. 2357-2364.
88. Tarasenko M.S., Golenkov E.O., Naumov N.G., Moroz N.K., Fedorov V.E. Unusual H-bonding in novel cyano-cluster polymeric hydrates $[(H)\{Ln(H_2O)_4\}\{Re_6S_8(CN)_6\}] \cdot 2H_2O$ ($Ln = Yb, Lu$) // *Chem. Commun.* – **2009.** – No. 19. – P. 2655-2657.
89. Artemkina S.B., Naumov N.G., Virovets A.V., Fedorov V.E. 3D-coordination cluster polymers $Ln(H_2O)_3Re_6Te_8(CN)_6 \cdot nH_2O$ ($Ln = La^{3+}, Nd^{3+}$): Direct structural analogy with the mononuclear $LnM(CN)_6 \cdot nH_2O$ family // *Eur. J. Inorg. Chem.* – **2005.** – No. 1. – P. 142-146.
90. Artemkina S.B., Naumov N.G., Virovets A.V., Gromilov S.A., Fenske D., Fedorov V.E. New polymeric structure of rhenium octahedral chalcocyanide complex: Ln^{3+} -derived network with one-dimensional channels // *Inorg. Chem. Commun.* – **2001.** – V. 4. – No. 8. – P. 423-426.
91. Naumov N.G., Tarasenko M.S., Virovets A.V., Kim Y., Kim S.-J., Fedorov V.E. Glycerol as ligand: The synthesis, crystal structure, and properties of compounds $[Ln_2(H_2L)_2(H_3L)_4][Re_6Q_8(CN)_6]$, $Ln = La, Nd, Gd, Q = S, Se$ // *Eur. J. Inorg. Chem.* – **2006.** – No. 2. – P. 298-303.
92. Тарасенко М.С., Леднева А.Ю., Наумов Д.Ю., Наумов Н.Г., Федоров В.Е. Координационные полимеры на основе кластерных анионов $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$, катионов лантанидов и четырехатомного спирта - эритрола // *Журн. структур. химии.* – **2011.** – Т. 52. – №. 1. – С. 176-183.
93. Тарасенко М.С., Наумов Н.Г., Наумов Д.Ю., Куратьева Н.В., Федоров В.Е. Каркасные полимеры на основе октаэдрических халькоцианидных кластерных анионов рения $[Re_6Q_8(CN)_6]^{4-/3-}$ ($Q = Se, Te$) и комплексов $[Nd(Bipy)_n]^{3+}$ ($n = 1, 2$) // *Коорд. химия.* – **2006.** – Т. 32. – №. 7. – С. 494-503.
94. Тарасенко М.С., Леднева А.Ю., Куратьева Н.В., Наумов Д.Ю., Ким С.-Д., Федоров В.Е., Наумов Н.Г. Синтез и строение новых координационных соединений на основе $[Re_6Q_8(CN)_6]^{4-}$ ($Q = S, Se$) и $(SnMe_3)^+$ // *Коорд. химия.* – **2007.** – Т. 33. – №. 12. – С. 876-885.
95. Tarasenko M.S., Ledneva A.Y., Naumov N.G., Naumov D.Y., Fedorov V.E. Novel low dimensional cluster compounds: syntheses and crystal structures of $Cs[\{Me_3Sn\}_3\{Re_6Se_8(CN)_6\}]$, $[\{Me_3Sn(H_2O)\}_2\{Me_3Sn\}\{Re_6Se_8(CN)_6\}] \cdot H_2O$, and $[(Me_3Sn)_3(OH)_2][\{Me_3Sn\}_3\{Re_6Se_8(CN)_6\}]$. pH control of the structural dimensionality // *J. Cluster Sci.* – **2005.** – V. 16. – No. 3. – P. 353-365.

96. Леднева А.Ю., Вировец А.В., Наумов Н.Г. Взаимопроникающие каркасы в структуре кластерного комплекса $[(\text{SnMe}_3)_3\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ // Журн. структур. химии. – **2013**. – Т. 54. – №. 4. – С. 768-772.
97. Baudron S.A., Batail P., Rovira C., Canadell E., Clerac R. Interdependence of redox state, hydrogen bonding, anion recognition and charge partition in crystals of $(\text{EDT-TTF-CONHMe})_6[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$ // Chem. Commun. – **2003**. – No. 15. – P. 1820-1821.
98. Baudron S.A., Batail P., Coulon C., Clerac R., Canadell E., Laukhin V., Melzi R., Wzietek P., Jerome D., Auban-Senzier P., Ravy S. $(\text{EDT-TTF-CONH}_2)_6[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$, a metallic Kagome-type organic-inorganic hybrid compound: Electronic instability, molecular motion, and charge localization // J. Am. Chem. Soc. – **2005**. – V. 127. – No. 33. – P. 11785-11797.
99. Barres A.L., El-Ghayoury A., Zorina L.V., Canadell E., Auban-Senzier P., Batail P. The 8:1:1 ternary hybrid framework in the system $[\text{EDT-TTF}^{++}][1,4\text{-bis(iodoethynyl)benzene}][\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$: dual noncovalent expression of the octahedral halogen-bond hexa-acceptor nanonode // Chem. Commun. – **2008**. – No. 19. – P. 2194-2196.
100. Suh M.J., Vien V., Huh S., Kim Y., Kim S.-J. Mesolamellar phases containing $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ (Q = Te, Se, S) cluster anions // Eur. J. Inorg. Chem. – **2008**. – No. 5. – P. 686-692.
101. Molard Y., Ledneva A., Amela-Cortes M., Circu V., Naumov N.G., Meriadec C., Artzner F., Cordier S. Ionically self-assembled clustomesogen with switchable magnetic/luminescence properties containing $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ (n = 3, 4) anionic clusters // Chem. Mater. – **2011**. – V. 23. – No. 23. – P. 5122-5130.
102. Брылев К.А. Новые кристаллические структуры калиевых солей халькогидроксидных кластерных комплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ (Q = S или Se) // Журн. структур. химии. – **2012**. – Т. 53. – №. 6. – С. 1154-1158.
103. Yarovoi S.S., Mironov Y.V., Solodovnikov S.F., Naumov D.Y., Moroz N.K., Kozlova S.G., Simon A., Fedorov V.E. Unexpected ligand substitutions in the cluster core $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}$: synthesis and structure of the novel cluster compound $\text{Cs}_{11}(\text{H}_3\text{O})[\text{Re}_6\text{Se}_4\text{O}_4\text{Cl}_6]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // Chem. Commun. – **2005**. – No. 6. – P. 719-721.
104. Брылев К.А., Миронов Ю.В., Ким С.-Д., Федоров В.Е. Кристаллические структуры октаэдрических кластерных комплексов рения $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ // Журн. структур. химии. – **2007**. – Т. 48. – №. 6. – С. 1183-1188.
105. Efremova O.A., Mironov Y.V., Kuratieva N.V., Fedorov V.E. Novel supramolecular compounds based on Cucurbit[6]uril, 1,8-diaminooctane and octahedral thiohydroxo anions with cluster core $[\text{Re}_6\text{S}_8]$ // Inorg. Chim. Acta. – **2010**. – V. 363. – No. 15. – P. 4411-4415.
106. Yarovoi S.S., Mironov Y.I., Mironov Y.V., Virovets A.V., Fedorov V.E., Paek U.-H., Shin S.C., Seo M.-L. Synthesis of octahedral rhenium cluster chalcobromides $\text{Re}_6\text{X}_4\text{Br}_{10}$ and $\text{Re}_6\text{X}_8\text{Br}_2$ (X=S, Se, Te) by condensation from triangular rhenium bromide Re_3Br_9 // Mater. Res. Bull. – **1997**. – V. 32. – No. 9. – P. 1271-1277.

107. Брауэр Г., Глемзер О., Грубе Г.-Л., Густав К., Герцог С., Лукс Г., Мюллер Ч., Шварцман Е., Швахцац К., Зимон А., Штреле И. Руководство по неорганическому синтезу // – **1985**. – V. 5. – P. 1722.
108. Наумов Н.Г., Вировец А.В., Подберезская Н.В., Федоров В.Е. Синтез и кристаллическая структура $K_4[Re_6Se_8(CN)_6] \cdot 3.5H_2O$ // Журн. структур. химии. – **1997**. – Т. 38. – №. 5. – С. 1018-1023.
109. APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11), SHELXTL (Version 6.12). Madison (WI, USA): Bruker Advanced X-ray Solutions. – **2004**.
110. Maverick A.W., Najdzionek J.S., Mackenzie D., Nocera D.G., Gray H.B. Spectroscopic, electrochemical, and photochemical properties of molybdenum(II) and tungsten(II) halide clusters // J. Am. Chem. Soc. – **1983**. – V. 105. – No. 7. – P. 1878-1882.
111. Mironov Y.V., Brylev K.A., Smolentsev A.I., Ermolaev A.V., Kitamura N., Fedorov V.E. New mixed-ligand cyanohydroxo octahedral cluster complex *trans*- $[Re_6S_8(CN)_2(OH)_4]^{4-}$, its luminescence properties and chemical reactivity // Rsc Adv. – **2014**. – V. 4. – No. 105. – P. 60808-60815.
112. Ермолаев А.В., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В. Синтез и строение новых соединений на основе октаэдрических кластерных халькоцианогидроксикомплексов рения // Тез. докл. XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии и II Молодежной конференции-школы «Физико-химические методы в химии координационных соединений», 6-11 июня 2011 г., Суздаль. – **2011**. – С. 58-59.
113. Ермолаев А.В., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В. Структура нового молекулярного кластерного комплекса рения *trans*- $\{[Ni(NH_3)_5]_2[Re_6Se_8(CN)_4(OH)_2]\} \cdot 6H_2O$ // Журн. структур. химии. – **2011**. – Т. 52. – №. 6. – С. 1161-1163.
114. Миронов Ю.В., Яровой С.С., Ермолаев А.В., Брылев К.А. Комплексы на основе анионных халькогенидных октаэдрических кластеров рения и катионов $[M(En)_2]^{2+}$ (M = Ni, Cu) // Коорд. химия. – **2012**. – Т. 38. – №. 4. – С. 276-284.
115. Ермолаев А.В., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В. Полимеры на основе анионных октаэдрических кластерных халькоцианогидроксикомплексов рения и катионов $[Cu(En)_2]^{2+}$ // Коорд. химия. – **2014**. – Т. 40. – №. 8. – С. 487-493.
116. Smolentsev A.I., Ermolaev A.V., Mironov Y.V. Hydrogen bonding in two ionic complexes built from octahedral rhenium(III) chalcocyanohydroxo cluster anions and tris(ethylenediamine)nickel(II) cations, $[Ni(en)_3]_2[Re_6S_8(CN)_4(OH)_2] \cdot 5.5H_2O$ and $[Ni(en)_3]_2[Re_6Se_8(CN)_4(OH)_2] \cdot 10H_2O$ // J. Mol. Struct. – **2012**. – V. 1014. – P. 57-62.
117. Ермолаев А.В., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В. Синтез и физико-химические исследования соединений на основе катионов $[Ni(Dien)(NH_3)_3]^{2+}$ и $[Ni(Trien)(NH_3)_2]^{2+}$ и октаэдрического кластерного аниона $[Re_6Se_8(CN)_4(OH)_2]^{4-}$ // Коорд. химия. – **2016**. – Т. 42. – №. 11. – С. 700-706.
118. Brylev K.A., Mironov Y.V., Yarovoi S.S., Naumov N.G., Fedorov V.E., Kim S.-J., Kitamura N., Kuwahara Y., Yamada K., Ishizaka S., Sasaki Y. A family of octahedral rhenium cluster complexes $[Re_6Q_8(H_2O)_n(OH)_{6-n}]^{n-4}$ (Q = S, Se; n = 0-6): structural and pH-dependent spectroscopic studies // Inorg. Chem. – **2007**. – V. 46. – No. 18. – P. 7414-7422.

119. Ермолаев А.В., Миронов Ю.В. Реакции с участием октаэдрических кластерных халькоцианогидроксикомплексов рения // Тез. докл. VII Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер 2012», 17-22 июня 2012 г., Новосибирск. – **2012**. – P. 186-187.
120. Ермолаев А.В. Реакции октаэдрических халькогенидных цианогидроксикомплексов рения с цианидом меди (I) // Тез. докл. V Всероссийской конференции студентов и аспирантов «Химия в современном мире», 18-22 апреля 2011 г., Санкт-Петербург. – **2011**. – С. 169-170.
121. Ермолаев А.В., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В. Кристаллическая структура новой модификации циано-мостикового координационного комплекса меди(I) $[\text{CuCN}(\text{bpy})]_n$ // Журн. структур. химии. – **2014**. – Т. 55. – №. 4. – С. 765-737.
122. Chesnut D.J., Zubieta J. Solid state coordination chemistry of the copper cyanide organoamine system: hydrothermal syntheses and structural characterization of $[\{(\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{CN})\}\text{Cu}_5(\text{CN})_6)]$ and $[\text{Cu}_4(\text{CN})_4(\text{biquin})]$ // Chem. Commun. – **1998**. – No. 16. – P. 1707-1708.
123. He X., Lu C.Z., Yuan D.Q., Chen S.M., Chen J.T. Synthesis and crystal structures of four cyanide-bridged coordination polymers // Eur. J. Inorg. Chem. – **2005**. – No. 11. – P. 2181-2188.
124. Mao H.Y., Zhang C.Z., Xu C., Zhang H.Y., Shen X.Q., Wu B.L., Zhu Y., Wu Q.G., Wang H. Self-assembly of three hetero- and homopolynuclear cyanide bridged complexes of $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ and Cu^{I} : hydrothermal syntheses, structural characterization and properties // Inorg. Chim. Acta. – **2005**. – V. 358. – No. 6. – P. 1934-1942.
125. Yan B., Golub V.O., Lachgar A. Syntheses, structures, and properties of novel one dimensional copper cyanide coordination polymers // Inorg. Chim. Acta. – **2006**. – V. 359. – No. 1. – P. 118-126.
126. Xu F., Huang W., You X.-Z. Novel cyano-bridged mixed-valent copper complexes formed by completely in situ synthetic method via the cleavage of C-C bond in acetonitrile // Dalton Trans. – **2010**. – V. 39. – No. 44. – P. 10652-10658.
127. Ermolaev A.V., Smolentsev A.I., Mironov Y.V. Use of $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) cluster anions and Cu(I) cationic complexes with 2,2'-bipyridine for the construction of new cyano-bridged coordination compounds // Polyhedron. – **2015**. – V. 102. – P. 417-423.
128. Rui Y.L., Lu M.X. Poly (2,2'-bipyridyl)- μ_3 -cyanido-di- μ_2 -cyanido-dicopper(I,II) // Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online. – **2007**. – V. 63. – P. M3134-U2465.
129. Benmansour S., Setifi F., Triki S., Thetiot F., Sala-Pala J., Gomez-Garcia C.J., Colacio E. High-dimensional mixed-valence copper cyanide complexes: Syntheses, structural characterizations and magnetism // Polyhedron. – **2009**. – V. 28. – No. 7. – P. 1308-1314.
130. Xu F., Tao T., Zhang K., Wang X.X., Huang W., You X.Z. C-C bond cleavage in acetonitrile by copper(II)-bipyridine complexes and in situ formation of cyano-bridged mixed-valent copper complexes // Dalton Trans. – **2013**. – V. 42. – No. 10. – P. 3631-3645.
131. Chesnut D.J., Kusnetzow A., Zubieta J. Solid state coordination chemistry of the copper cyanide organoamine system: hydrothermal synthesis and structural characterization of $[\{\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{CN})\}_2\text{Cu}_5(\text{CN})_7 \cdot 0.17\text{H}_2\text{O}]$ // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – **1998**. – No. 24. – P. 4081-4083.

132. Ермолаев А.В., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В. Октаэдрические халькогенидные цианогидроксикомплексы рения как прекурсоры для получения координационных полимеров с соединениями меди (I) // Тез. докл. VIII школы-семинара молодых ученых России «Проблемы устойчивого развития региона», посвященная 25-летию БИП СО РАН, 23-27 июня 2016 г., Улан-Удэ. – **2016**. – С. 263-264.
133. Ermolaev A.V., Smolentsev A.I., Shestopalov M.A., Mironov Y.V. Rhenium (III) chalcocyanohydroxo clusters as precursors for new silver coordination polymers // *Organometallic and coordination chemistry: Achievements and Challenges*, September 18-23, 2015, N. Novgorod. – **2015**. – P. Y6.
134. Hung-Low F., Renz A., Klausmeyer K.K. An X-ray diffraction study of anion and ratio dependence in the formation of discrete molecules versus polymeric arrays involving silver salts and bipyridine ligands // *Polyhedron*. – **2009**. – V. 28. – No. 2. – P. 407-415.
135. Xiong K.C., Wu M.Y., Zhang Q.F., Wei W., Yang M., Jiang F.L., Hong M.C. 1D Infinite silver(I) chains reside in the big cavities built by the novel p-sulfonatocalix 4 arene-trisilver blocks // *Chem. Commun.* – **2009**. – No. 14. – P. 1840-1842.
136. Gruber F., Jansen M. Packing requirements and short-range interactions as structure-directing forces in the intercluster compounds based on silver clusters // *Inorg. Chim. Acta*. – **2010**. – V. 363. – No. 15. – P. 4282-4286.
137. Schubert H., Wesemann L. Silver dimer, tetramer, polymer and network structures with the stannylene stanna-closo-dodecaborate // *Organometallics*. – **2010**. – V. 29. – No. 21. – P. 4906-4913.
138. Selby H.D., Orto P., Zheng Z.P. Supramolecular arrays of the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ core-containing clusters mediated by transition metal ions // *Polyhedron*. – **2003**. – V. 22. – No. 22. – P. 2999-3008.
139. Selby H.D., Roland B.K., Zheng Z.P. Ligand-bridged oligomeric and supramolecular arrays of the hexanuclear rhenium selenide clusters-exploratory synthesis, structural characterization, and property investigation // *Acc. Chem. Res.* – **2003**. – V. 36. – No. 12. – P. 933-944.
140. Bowmaker G.A., Effendy, Skelton B.W., Somers N., White A.H. Syntheses, structures and vibrational spectroscopy of some unusual silver(I) (pseudo-) halide/unidentate nitrogen base polymers // *Inorg. Chim. Acta*. – **2005**. – V. 358. – No. 14. – P. 4307-4326.
141. Dawn S., Salpage S.R., Smith M.D., Sharma S.K., Shimizu L.S. A trinuclear silver coordination polymer from a bipyridine bis-urea macrocyclic ligand and silver triflate // *Inorg. Chem. Commun.* – **2012**. – V. 15. – P. 88-92.
142. Banerjee K., Roy S., Biradha K. Design, synthesis and photoluminescence properties of one-, two-, and three-dimensional coordination polymers: anion-assisted argentophilic interactions as building blocks // *Cryst. Growth Des.* – **2014**. – V. 14. – No. 10. – P. 5164-5170.
143. Bassanetti I., Marchio L. Structural variability in Ag(I) and Cu(I) coordination polymers with thioether-functionalized bis(pyrazolyl)methane ligands // *Inorg. Chem.* – **2011**. – V. 50. – No. 21. – P. 10786-10797.

144. Wang C.M., Zheng S.T., Yang G.Y. Novel hybrids constructed from Keggin-polyoxometalate and mixed copper complex // *J. Cluster Sci.* – **2009**. – V. 20. – No. 3. – P. 489-501.
145. Duan W.J., Jiao S.H., Liu X., Chen J.L., Cao X., Chen Y., Xu W., Cui X.B., Xu J.Q., Pang G.S. Two new supramolecular hybrids based on Bi-capped Keggin $\{\text{PMo}_{12}\text{V}_2\text{O}_{42}\}$ clusters and transition metal mixed-organic-ligand complexes // *Chem. Res. Chin. Univ.* – **2015**. – V. 31. – No. 2. – P. 179-186.
146. Lu Y., Li Y.G., Ma Y., Wang E.B., Xu X.X. Hydrothermal synthesis and crystal structure of two new modified polyoxometalates based on $\{\text{PMo}_8\text{V}_6\text{O}_{42}\}$ clusters // *Transition Met. Chem.* – **2006**. – V. 31. – No. 6. – P. 708-713.
147. Palanisami N., Senthilkumar K., Gopalakrishnan M., Moon I.S. A mixed Ni(II) ionic complex containing V-shaped water trimer: Synthesis, spectral, structural and thermal properties of $\{[\text{Ni}(2,2'\text{-bpy})_3][\text{Ni}(2\text{-cpida})(2,2'\text{-bpy})]\} \cdot (\text{ClO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // *J. Chem. Sci.* – **2015**. – V. 127. – No. 5. – P. 873-878.
148. Yoshimura T., Umakoshi K., Sasaki Y., Ishizaka S., Kim H.B., Kitamura N. Emission and metal- and ligand-centered-redox characteristics of the hexarhenium(III) clusters *trans*- and *cis*- $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Cl}_4(\text{L})_2]^{2-}$, where L is a pyridine derivative or pyrazine // *Inorg. Chem.* – **2000**. – V. 39. – No. 8. – P. 1765-1772.
149. Chen Z.N., Yoshimura T., Abe M., Sasaki Y., Ishizaka S., Kim H.B., Kitamura N. Chelate formation around a hexarhenium cluster core by the diphosphane ligand $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{PPh}_2$ // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2001**. – V. 40. – No. 1. – P. 239-242.
150. Yoshimura T., Chen Z.N., Itasaka A., Abe M., Sasaki Y., Ishizaka S., Kitamura N., Yarovoi S.S., Solodovnikov S.F., Fedorov V.E. Preparation, structures, and redox and emission characteristics of the isothiocyanate complexes of hexarhenium(III) clusters $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-E})_8(\text{NCS})_6]^{4-}$ (E = S, Se) // *Inorg. Chem.* – **2003**. – V. 42. – No. 16. – P. 4857-4863.
151. Yoshimura T., Suo C., Tsuge K., Ishizaka S., Nozaki K., Sasaki Y., Kitamura N., Shinohara A. Excited-state properties of octahedral hexarhenium(III) complexes with redox-active N-heteroaromatic ligands // *Inorg. Chem.* – **2010**. – V. 49. – No. 2. – P. 531-540.
152. Yoshimura T., Ishizaka S., Kashiwa T., Ito A., Sakuda E., Shinohara A., Kitamura N. Direct observation of a $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\}$ core-to-ligand charge-transfer excited state in an octahedral hexarhenium complex // *Inorg. Chem.* – **2011**. – V. 50. – No. 20. – P. 9918-9920.
153. Gandubert A., Brylev K.A., Nguyen T.T., Naumov N.G., Kitamura N., Molard Y., Gautier R., Cordier S. Synthesis and crystal structure of the azide $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; luminescence, redox, and DFT investigations of the $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6]^{4-}$ cluster unit // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – **2013**. – V. 639. – No. 10. – P. 1756-1762.
154. Efremova O.A., Brylev K.A., Kozlova O., White M.S., Shestopalov M.A., Kitamura N., Mironov Y.V., Bauer S., Sutherland A.J. Polymerisable octahedral rhenium cluster complexes as precursors for photo/electroluminescent polymers // *J. Mater. Chem. C.* – **2014**. – V. 2. – No. 40. – P. 8630-8638.
155. Ledneva A.Y., Brylev K.A., Smolentsev A.I., Mironov Y.V., Molard Y., Cordier S., Kitamura N., Naumov N.G. Controlled synthesis and luminescence properties of *trans*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_{2-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{n-4}$ octahedral rhenium(III) cluster units (n = 0, 1 or 2) // *Polyhedron.* – **2014**. – V. 67. – P. 351-359.

156. Wilson W.B., Stark K., Johnson D.B., Ren Y., Ishida H.X., Cedeno D.L., Szczepura L.F. Photophysical properties of a series of rhenium selenide cluster complexes containing nitrogen-donor ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.* – **2014**. – V. 2014. – No. 13. – P. 2254-2261.
157. Durham J.L., Wilson W.B., Huh D.N., McDonald R., Szczepura L.F. Organometallic rhenium(III) chalcogenide clusters: coordination of N-heterocyclic carbenes // *Chem. Commun.* – **2015**. – V. 51. – No. 52. – P. 10536-10538.
158. Mironov Y.V., Brylev K.A., Shestopalov M.A., Yarovoi S.S., Fedorov V.E., Spies H., Pietzsch H.J., Stephan H., Geipel G., Bernhard G., Kraus W. Octahedral rhenium cluster complexes with organic ligands: Synthesis, structure and properties of $[\text{Re}_6\text{Q}_8(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_6]\text{Br}_2 \cdot 2(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})$ (Q=S, Se) // *Inorg. Chim. Acta.* – **2006**. – V. 359. – No. 4. – P. 1129-1134.

Основные кристаллографические характеристики полученных соединений и детали рентгеноструктурных экспериментов

Соединение	1	2	3
Эмпирическая формула	$C_2H_{12}Cs_{2.67}K_{1.33}N_2O_8Re_6S_8$	$C_{22}H_{36}N_{10}O_2Re_6S_8$	$C_2H_{32}Cu_2N_{10}O_6Re_6S_8$
Молекулярная масса, г/см ³	1972.38	1846.29	1793.14
<i>T</i> , К	120(2)	150(2)	173(2)
Сингония	кубическая	моноклинная	триклинная
Пр. гр.	<i>Pm</i> $\bar{3}m$	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1
Параметры ячейки, Å, °	<i>a</i> = 13.5676(13)	<i>a</i> = 11.0552(10) <i>b</i> = 12.0620(12) <i>c</i> = 14.0743(15) β = 97.116(3)	<i>a</i> = 8.5493(6) <i>b</i> = 9.3230(6) <i>c</i> = 11.1684(7) α = 92.188(5) β = 111.206(6) γ = 101.782(6)
<i>V</i> , Å ³	2497.5(4)	1862.3(3)	806.27(9)
<i>Z</i>	3	2	1
ρ , г/см ³	3.934	3.292	3.693
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	24.112	19.910	24.266
<i>F</i> (000)	1051	1664	798
Диапазон θ , °	2.22–27.22	2.51–26.35	2.80–27.48
Предельные индексы Миллера	$-13 \leq h \leq 14$ $-7 \leq k \leq 17$ $-17 \leq l \leq 1$	$-9 \leq h \leq 13$ $-15 \leq k \leq 14$ $-17 \leq l \leq 17$	$-11 \leq h \leq 11$ $-12 \leq k \leq 12$ $-13 \leq l \leq 14$
Измерено рефлексов	4166	12970	7837
Независимых рефлексов	634	3801	3531
GOOF	1.097	1.084	1.000
<i>R</i> по $I > 2\sigma(I)$	0.0433	0.0255	0.0455
<i>R</i> _{all}	0.0544	0.0342	0.0658
$\Delta\rho$ (max/min), <i>e</i> /Å ³	1.832/–1.989	2.611/–0.822	4.217/–3.626

Приложение 1 (продолжение)

Соединение	4	5	6
Эмпирическая формула	$C_4H_{52}N_{16}Ni_2O_9Re_6Se_8$	$C_4H_{44}N_{14}Ni_2O_8Re_6Se_8$	$C_4H_{32}CuN_4O_{10}Re_6S_8$
Молекулярная масса, г/см ³	2334.92	2282.83	1733.56
<i>T</i> , К	120(2)	150(2)	173(2)
Сингония	моноклинная	триклинная	моноклинная
Пр. гр.	<i>C2/m</i>	<i>P-1</i>	<i>P2₁/n</i>
Параметры ячейки, Å, °	<i>a</i> = 17.878(2) <i>b</i> = 16.030(2) <i>c</i> = 8.6515(15) <i>β</i> = 94.760(4)	<i>a</i> = 8.7447(4) <i>b</i> = 9.6174(6) <i>c</i> = 11.7700(7) <i>α</i> = 71.202(2) <i>β</i> = 78.117(2) <i>γ</i> = 82.801(2)	<i>a</i> = 9.241(2) <i>b</i> = 13.663(3) <i>c</i> = 11.630(2) <i>β</i> = 111.345(4)
<i>V</i> , Å ³	2470.8(6)	915.13(9)	1367.6(5)
<i>Z</i>	2	1	2
<i>ρ</i> , г/см ³	3.138	4.142	4.210
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	21.313	28.764	27.859
<i>F</i> (000)	2076	1008	1542
Диапазон <i>θ</i> , °	1.71–25.68	1.86–27.50	1.84–27.56
Предельные индексы Миллера	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 21 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -9 ≤ <i>l</i> ≤ 10	-6 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Измерено рефлексов	5099	6985	8467
Независимых рефлексов	2382	4073	3232
GOOF	1.263	1.082	1.084
<i>R</i> по <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	0.0908	0.0256	0.0437
<i>R</i> _{all}	0.1181	0.0381	0.0752
Δ <i>ρ</i> (max/min), <i>e</i> /Å ³	11.479/-3.659	1.961/-1.355	1.878-1.724

Приложение 1 (продолжение)

Соединение	7	8	9
Эмпирическая формула	$C_{12}H_{49}Cu_2N_{12}O_{9.50}$ Re_6S_8	$C_{12}H_{48}Cu_2N_{12}O_9$ Re_6Se_8	$C_8H_{56}N_8Ni_2O_{15}Re_6S_8$
Молекулярная масса, г/см ³	2014.39	2380.58	1995.71
<i>T</i> , К	100(2)	150(2)	173(2)
Сингония	триклинная	триклинная	триклинная
Пр. гр.	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Параметры ячейки, Å, °	<i>a</i> = 8.3567(9) <i>b</i> = 11.3924(11) <i>c</i> = 11.6368(12) α = 72.502(3) β = 85.880(2) γ = 82.654(2)	<i>a</i> = 8.6283(5) <i>b</i> = 11.2905(8) <i>c</i> = 11.8312(9) α = 73.885(4) β = 86.916(3) γ = 82.256(4)	<i>a</i> = 8.982(5) <i>b</i> = 9.135(5) <i>c</i> = 11.841(6) α = 89.836(9) β = 82.771(9) γ = 78.140(9)
<i>V</i> , Å ³	1047.27(19)	1097.02(13)	943.0(8)
<i>Z</i>	1	1	1
ρ , г/см ³	3.194	3.590	3.514
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	18.709	24.112	20.654
<i>F</i> (000)	917	1051	914
Диапазон θ , °	1.84–27.59	2.22–27.56	1.71–27.50
Предельные индексы Миллера	$-10 \leq h \leq 10$ $-8 \leq k \leq 14$ $-11 \leq l \leq 15$	$-11 \leq h \leq 8$ $-14 \leq k \leq 13$ $-15 \leq l \leq 15$	$-11 \leq h \leq 11$ $-11 \leq k \leq 11$ $-15 \leq l \leq 14$
Измерено рефлексов	8369	8429	5915
Независимых рефлексов	4803	5018	4188
GOOF	0.940	0.990	1.082
<i>R</i> по $I > 2\sigma(I)$	0.0542	0.0487	0.0382
<i>R</i> _{all}	0.1119	0.1026	0.0523
$\Delta\rho$ (max/min), <i>e</i> /Å ³	2.996/–2.155	2.332/–1.687	1.852–1.788

Приложение 1 (продолжение)

Соединение	10	11	12
Эмпирическая формула	$C_2H_{37}N_2Ni_{0.5}O_{16}Re_6Se_8$	$C_{16}H_{61}N_{16}Ni_2O_{7.5}Re_6S_8$	$C_{16}H_{50}N_{16}Ni_2O_{12}Re_6Se_8$
Молекулярная масса, г/см ³	2123.57	2088.91	2525.02
<i>T</i> , К	173(2)	150(2)	150(2)
Сингония	триклинная	моноклинная	триклинная
Пр. гр.	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> -1
Параметры ячейки, Å, °	<i>a</i> = 9.375(2) <i>b</i> = 9.577(2) <i>c</i> = 18.269(4) α = 104.491(4) β = 93.868(4) γ = 104.863(3)	<i>a</i> = 17.4802(9) <i>b</i> = 14.9587(9) <i>c</i> = 18.4816(9) β = 96.261(2)	<i>a</i> = 9.0779(4) <i>b</i> = 12.5096(6) <i>c</i> = 13.1749(7) α = 118.069(2) β = 92.930(2) γ = 95.5460(10)
<i>V</i> , Å ³	1519.6(6)	4803.8(4)	1306.03(11)
<i>Z</i>	2	4	1
ρ , г/см ³	4.641	2.888	3.210
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	33.741	16.219	20.179
<i>F</i> (000)	1854	3852	1132
Диапазон θ , °	2.22–27.50	2.72–26.86	2.72–27.53
Предельные индексы Миллера	$-12 \leq h \leq 12$ $-12 \leq k \leq 12$ $-10 \leq l \leq 23$	$-21 \leq h \leq 22$ $-11 \leq k \leq 19$ $-23 \leq l \leq 22$	$-11 \leq h \leq 11$ $-16 \leq k \leq 16$ $-17 \leq l \leq 16$
Измерено рефлексов	9563	12447	9434
Независимых рефлексов	6791	5479	5942
GOOF	0.990	1.003	1.051
<i>R</i> по $I > 2\sigma(I)$	0.0474	0.0430	0.0440
<i>R</i> _{all}	0.0922	0.0711	0.0809
$\Delta\rho$ (max/min), <i>e</i> /Å ³	4.728–3.926	1.587/–1.566	3.594/–2.799

Приложение 1 (продолжение)

Соединение	13	14	15
Эмпирическая формула	$C_{12}H_{57}N_{16}Ni_2O_{7.5}$ Re_6Se_8	$C_{16}H_{59.33}N_{16}Ni_2O_{6.67}$ Re_6Se_8	$C_6H_6Cs_2Cu_2N_6O_3Re_6S_8$
Молекулярная масса, г/см ³	2412.04	2449.07	1970.70
T , К	296(2)	150(2)	293(2)
Сингония	моноклинная	моноклинная	ромбическая
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$Pnna$
Параметры ячейки, Å, °	$a = 8.7101(6)$ $b = 14.9235(10)$ $c = 17.9973(13)$ $\beta = 97.552(2)$	$a = 8.6292(7)$ $b = 15.5819(13)$ $c = 18.0364(15)$ $\beta = 97.093(2)$	$a = 15.9614(3)$ $b = 15.9522(3)$ $c = 10.9551(3)$
V , Å ³	2319.1(3)	2406.6(3)	2789.38(11)
Z	2	2	4
ρ , г/см ³	3.454	3.380	4.693
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	22.712	21.887	30.610
$F(000)$	2158	2197	3392
Диапазон θ , °	2.66–27.54	1.73–27.55	2.25–27.49
Предельные индексы Миллера	$-9 \leq h \leq 11$ $-13 \leq k \leq 19$ $-22 \leq l \leq 23$	$-10 \leq h \leq 11$ $-20 \leq k \leq 13$ $-23 \leq l \leq 21$	$-15 \leq h \leq 20$ $-20 \leq k \leq 17$ $-14 \leq l \leq 14$
Измерено рефлексов	13468	14270	20060
Независимых рефлексов	5276	5528	3214
GOOF	1.067	1.053	1.046
R по $I > 2\sigma(I)$	0.0578	0.0528	0.0248
R_{all}	0.0809	0.1008	0.0346
$\Delta\rho$ (max/min), $e/\text{Å}^3$	5.828/–2.663	2.970/–1.910	3.226/–3.477

Приложение 1 (продолжение)

Соединение	16	17	18
Эмпирическая формула	$C_7H_{19}Cu_3N_7O_{8.5}Re_6Se_8$	$C_6H_{17}Cu_5N_{11}O_1Re_6Se_8$	$C_7H_6K_1Cu_2N_7O_2Re_6S_8$
Молекулярная масса, г/см ³	2276.82	2325.92	1760.12
T , К	173(2)	150(2)	150(2)
Сингония	моноклинная	гексагональная	кубическая
Пр. гр.	$C2/m$	$P6_3/m$	$Pa-3$
Параметры ячейки, Å, °	$a = 18.7168(5)$ $b = 23.9787(9)$ $c = 8.9836(3)$ $\beta = 97.836(2)$	$a = 9.9902(2)$ $b = 9.9902(2)$ $c = 19.4469(7)$ $\gamma = 120.00$	$a = 16.5157(2)$
V , Å ³	3994.2(2)	1680.85(8)	4504.96(9)
Z	4	2	4
ρ , г/см ³	3.754	4.625	2.528
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	26.990	33.288	17.359
$F(000)$	3872	2008	2972
Диапазон θ , °	2.29–30.57	2.35–30.07	2.14–30.03
Предельные индексы Миллера	$-26 \leq h \leq 14$ $-34 \leq k \leq 33$ $-12 \leq l \leq 12$	$-14 \leq h \leq 12$ $-14 \leq k \leq 11$ $-27 \leq l \leq 27$	$-21 \leq h \leq 23$ $-23 \leq k \leq 14$ $-23 \leq l \leq 23$
Измерено рефлексов	19013	15297	39355
Независимых рефлексов	6235	1696	2200
GOOF	0.862	1.458	1.172
R по $I > 2\sigma(I)$	0.0278	0.0567	0.0323
R_{all}	0.0390	0.0614	0.0412
$\Delta\rho$ (max/min), $e/\text{Å}^3$	3.921/–2.100	3.059/–4.561	4.613/–1.686

Приложение 1 (продолжение)

Соединение	19	20	21
Эмпирическая формула	$C_{11}H_{18}Cu_2N_{11}Re_6S_8$	$C_{17}H_{50}Cu_5N_{17}O_1Re_6S_8$	$C_{19}H_{50}Cu_5N_{19}O_1Re_6Se_8$
Молекулярная масса, г/см ³	1805.12	2094.07	2627.36
<i>T</i> , К	150(2)	150(2)	150(2)
Сингония	кубическая	моноклинная	моноклинная
Пр. гр.	<i>Pa-3</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
Параметры ячейки, Å, °	<i>a</i> = 16.5097(2)	<i>a</i> = 18.8365(7) <i>b</i> = 12.1852(6) <i>c</i> = 20.9835(10) β = 92.393(1)	<i>a</i> = 19.2783(9) <i>b</i> = 12.3199(7) <i>c</i> = 20.8720(10) β = 92.521(2)
<i>V</i> , Å ³	4500.05(9)	4812.1(4)	4952.4(4)
<i>Z</i>	4	4	4
ρ , г/см ³	2.664	2.890	3.524
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	17.384	17.346	22.618
<i>F</i> (000)	3188	3738	4688
Диапазон θ , °	2.14–29.95	1.94–30.11	1.92–27.50
Предельные индексы Миллера	$-23 \leq h \leq 18$ $-23 \leq k \leq 21$ $-23 \leq l \leq 19$	$-14 \leq h \leq 26$ $-17 \leq k \leq 16$ $-29 \leq l \leq 29$	$-18 \leq h \leq 25$ $-16 \leq k \leq 15$ $-23 \leq l \leq 27$
Измерено рефлексов	45404	42517	30479
Независимых рефлексов	2186	14110	11309
GOOF	1.194	1.125	0.875
<i>R</i> по $I > 2\sigma(I)$	0.0299	0.0615	0.0526
<i>R</i> _{all}	0.0362	0.1142	0.1504
$\Delta\rho$ (max/min), <i>e</i> /Å ³	2.484/–1.381	06.219/–2.843	3.198/–3.828

Приложение 1 (продолжение)

Соединение	22	23	24
Эмпирическая формула	$C_{11}H_8CuN_3$	$C_{78}H_{60}Cu_4N_{22}O_2Re_6S_8$	$C_{57}H_{40}Cu_5N_{17}Re_6S_8$
Молекулярная масса, г/см ³	245.74	2965.32	2654.44
<i>T</i> , К	150(2)	296(2)	296(2)
Сингония	моноклинная	моноклинная	ромбическая
Пр. гр.	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>Pccn</i>
Параметры ячейки, Å, °	<i>a</i> = 22.848(2) <i>b</i> = 7.7182(8) <i>c</i> = 14.4331(13) β = 127.805(2)	<i>a</i> = 11.4637(3) <i>b</i> = 25.6252(8) <i>c</i> = 14.8466(4) β = 100.064(10)	<i>a</i> = 23.3762(6) <i>b</i> = 13.4461(3) <i>c</i> = 21.3499(5)
<i>V</i> , Å ³	2010.9(3)	4294.2(2)	6710.7(3)
<i>Z</i>	8	2	4
ρ , г/см ³	1.623	2.293	2.627
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	2.136	9.641	12.623
<i>F</i> (000)	992	2784	4896
Диапазон θ , °	2.26–27.52	2.40–27.48	2.44–27.50
Предельные индексы Миллера	$-28 \leq h \leq 29$ $-10 \leq k \leq 10$ $-17 \leq l \leq 18$	$-14 \leq h \leq 14$ $-31 \leq k \leq 33$ $-12 \leq l \leq 19$	$-30 \leq h \leq 30$ $-17 \leq k \leq 17$ $-27 \leq l \leq 27$
Измерено рефлексов	3817	37278	60862
Независимых рефлексов	2298	9823	7712
GOOF	1.065	1.093	1.108
<i>R</i> по $I > 2\sigma(I)$	0.0223	0.0184	0.0190
<i>R</i> _{all}	0.0269	0.0257	0.0258
$\Delta\rho$ (max/min), <i>e</i> /Å ³	0.360/–0.303	0.974/–0.946	0.893/–0.988

Приложение 1 (продолжение)

Соединение	25	26	27
Эмпирическая формула	$C_{68}H_{48}Cu_6N_{20}Re_6Se_8$	$C_{68}H_{48}Cu_6N_{20}Re_6Te_8$	$C_{66}H_{48}Cu_4N_{18}Re_6Se_8$
Молекулярная масса, г/см ³	3275.38	3664.50	3096.26
T , К	296(2)	296(2)	150(2)
Сингония	триклинная	триклинная	кубическая
Пр. гр.	$P-1$	$P-1$	$P4_332$
Параметры ячейки, Å, °	$a = 9.7897(3)$ $b = 12.3336(3)$ $c = 16.2650(4)$ $\alpha = 95.2410(10)$ $\beta = 92.7740(10)$ $\gamma = 94.8000(10)$	$a = 9.6985(4)$ $b = 12.6679(6)$ $c = 16.5540(8)$ $\alpha = 94.632(2)$ $\beta = 91.853(2)$ $\gamma = 95.076(2)$	$a = 30.9799(6)$
V , Å ³	1945.69(9)	2017.63(16)	29733.1(10)
Z	1	1	16
ρ , г/см ³	2.795	3.016	2.767
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	14.687	13.390	14.817
$F(000)$	1492	1636	22528
Диапазон θ , °	2.38–27.48	2.40–27.49	1.14–27.51
Предельные индексы Миллера	$-12 \leq h \leq 12$ $-16 \leq k \leq 16$ $-11 \leq l \leq 21$	$-12 \leq h \leq 11$ $-16 \leq k \leq 16$ $-21 \leq l \leq 20$	$-34 \leq h \leq 40$ $-37 \leq k \leq 40$ $-23 \leq l \leq 40$
Измерено рефлексов	18122	17419	122371
Независимых рефлексов	8920	9160	11423
GOOF	1.037	0.967	1.148
R по $I > 2\sigma(I)$	0.0212	0.0359	0.0656
R_{all}	0.0275	0.0581	0.0905
$\Delta\rho$ (max/min), $e/\text{Å}^3$	2.827/–1.233	2.693/–2.293	4.475/–2.154

Приложение 1 (продолжение)

Соединение	28	29	30
Эмпирическая формула	$C_{42}H_{34}Cu_4N_{12}O_2$ Re_6Se_8	$C_{57}H_{40}Ag_5N_{17}Re_6S_8$	$C_{57}H_{40}Ag_5N_{17}Re_6Se_8$
Молекулярная масса, г/см ³	2741.85	2876.09	3251.29
<i>T</i> , К	150(2)	150(2)	150(2)
Сингония	моноклинная	ромбическая	ромбическая
Пр. гр.	<i>P</i> ₂ / <i>n</i>	<i>P</i> сс <i>n</i>	<i>P</i> сс <i>n</i>
Параметры ячейки, Å, °	<i>a</i> = 10.4878(3) <i>b</i> = 16.7478(4) <i>c</i> = 15.9261(4) β = 94.4480(10)	<i>a</i> = 23.7152(6) <i>b</i> = 13.4614(3) <i>c</i> = 22.0044(7)	<i>a</i> = 23.8314(7) <i>b</i> = 13.5338(4) <i>c</i> = 22.2095(9)
<i>V</i> , Å ³	2788.96(13)	7024.7(3)	7163.2(4)
<i>Z</i>	2	4	4
ρ , г/см ³	3.265	2.719	3.015
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	19.721	11.939	15.540
<i>F</i> (000)	2448	5256	5832
Диапазон θ , °	1.77–27.54	1.85–30.03	2.37–27.47
Предельные индексы Миллера	$-13 \leq h \leq 13$ $-21 \leq k \leq 20$ $-20 \leq l \leq 17$	$-33 \leq h \leq 23$ $-15 \leq k \leq 18$ $-17 \leq l \leq 30$	$-30 \leq h \leq 30$ $-15 \leq k \leq 17$ $-28 \leq l \leq 28$
Измерено рефлексов	18519	36335	14926
Независимых рефлексов	6421	10252	8163
GOOF	1.053	1.093	1.008
<i>R</i> по $I > 2\sigma(I)$	0.0216	0.0542	0.0334
<i>R</i> _{all}	0.0266	0.0938	0.0559
$\Delta\rho$ (max/min) <i>e</i> /Å ³	2.123/-1.005	3.058/-2.867	2.272/-2.131

Приложение 1 (продолжение)

Соединение	33	34	
Эмпирическая формула	$C_{66}H_{60}Ag_4N_{16}O_5Re_6S_8$	$C_{66}H_{60}Ag_4N_{16}O_5Re_6S_8$	
Молекулярная масса, г/см ³	2962.46	3337.66	
<i>T</i> , К	150(2)	150(2)	
Сингония	триклинная	триклинная	
Пр. гр.	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	
Параметры ячейки, Å, °	<i>a</i> = 11.7995(7) <i>b</i> = 13.2167(8) <i>c</i> = 13.7163(7) α = 95.498(2) β = 103.073(2) γ = 106.935(2)	<i>a</i> = 11.9095(8) <i>b</i> = 13.3128(9) <i>c</i> = 13.7369(9) α = 96.385(2) β = 102.853(2) γ = 106.665(2)	
<i>V</i> , Å ³	1963.03(19)	1998.2(2)	
<i>Z</i>	1	1	
ρ , г/см ³	2.506	2.774	
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	10.452	13.702	
<i>F</i> (000)	1374	1518	
Диапазон θ , °	1.55–27.59	1.85–27.63	
Предельные индексы Миллера	$-15 \leq h \leq 15$ $-17 \leq k \leq 17$ $-17 \leq l \leq 10$	$-15 \leq h \leq 15$ $-17 \leq k \leq 17$ $-17 \leq l \leq 17$	
Измерено рефлексов	25046	24891	
Независимых рефлексов	9042	9244	
GOOF	1.089	1.086	
<i>R</i> по $I > 2\sigma(I)$	0.0308	0.0231	
<i>R</i> _{all}	0.0377	0.0314	
$\Delta\rho$ (max/min), <i>e</i> /Å ³	2.840/–4.028	1.636/–2.091	

Длины связей в октаэдрических кластерных комплексах рения по литературным данным

Соединение	d, Å		
	Re-Re	Re-(μ_3 -Q)	Re-O, Re-C
$\text{Cs}_3\text{K}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$ [8]	2.601(1)– 2.611(1)	2.402(4)– 2.593(3)	2.725(2)
$\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ [108]	2.624(1)– 2.642(1)	2.516(1)– 2.538(1)	2.09(2)–2.12(2)
$\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [39]	2.671(2)– 2.691(2)	2.689(1)– 2.713(2)	2.09(2)–2.10(2)
$\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [17]	2.5846(8)– 2.5906(9)	2.407(4)– 2.420(3)	2.07(1)–2.09(1)
$\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [104]	2.5873(5)– 2.5995(5)	2.4010(19)– 2.4401(19)	2.063(5), 2.070(6), 2.086(5)
$\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [17]	2.6085(6)– 2.6155(6)	2.527(1)– 2.545(1)	2.081(6)–2.088(6)
$\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [104]	2.6103(11)– 2.6210(12)	2.522(2)– 2.560(2)	2.059(9)–2.092(9)
$\text{Cs}_{1.68}\text{K}_{2.32}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [28]	2.5967(6)– 2.6114(8)	2.408(2)– 2.429(2)	2.068(6), 2.101(8)– 2.132(9)
$\text{Cs}_{2.75}\text{K}_{1.25}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [29]	2.6160(11)– 2.6239(12)	2.518(2)– 2.532(2)	2.110(14), 2.01(2), 2.05(2)
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [29]	2.6198(6)– 2.6311(6)	2.5140(12)– 2.5327(11)	2.068(8), 2.100(10), 2.103(11)
$[\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4\}_2\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]$ [29]	2.6153(18)– 2.6261(9)	2.512(2)– 2.533(3)	2.13(3), 2.01(5), 2.12(4)
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{en})_2]_2[\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\}\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [75]	2.6270(7)– 2.6330(3)	2.5247(8)– 2.5275(8)	2.08(1)–2.104(9)
$[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}(\text{en})_2\}\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [76]	2.624(2)– 2.647(2)	2.505(4)– 2.542(4)	2.06(4)–2.18(4)
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{trien})]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ [78]	2.5253(10)– 2.6396(7)	2.5155(10)– 2.5338(11)	2.104(10)

Длины связей в полученных соединениях

Соединение	d, Å		
	Re-Re	Re-(μ_3 -Q)	Re-O, Re-C
1	2.5810(13)–2.5860(10)	2.407(3)–2.406(4)	2.03(2), 2.07(3)
2	2.5943(4)–2.6044(4)	2.395(2)–2.414(2)	2.116(8); Re-N: 2.155(6), 2.167(7)
3	2.5863(7)–2.5991(8)	2.394(4)–2.429(3)	2.095(11), 2.057(9), 2.121(14)
4	2.6239(12)–2.6316(17)	2.528(2)–2.549(2)	2.107(19), 2.11(3)
5	2.6147(4)–2.6271(4)	2.5159(8)–2.5395(8)	2.080(5), 2.090(7), 2.106(6)
6	2.5767(9)–2.5886(8)	2.399(4)–2.423(4)	2.054(8)–2.126(9)
7	2.5917(9)–2.698(9)	2.394(4)–2.434(5)	2.068(10), 2.098(16), 2.10(2)
8	2.113(9)–2.6365(8)	2.5133(14)–2.533(18)	2.092(8), 2.053(16), 2.082(15)
9	2.5855(13)–2.5988(12)	2.397(3)–2.429(3)	2.076(7)–2.129(7)
10	2.6013(9)–2.6191(10)	2.508(2)–2.536(2)	2.102(10)–2.156(11)
11	2.5975(6)–2.6145(6)	2.406(3)–2.424(3)	2.078(7), 2.112(10), 2.119(12)
12	2.6169(6)–2.6333(5)	2.5168(11)–2.5361(11)	2.106(7), 2.077(11), 2.091(11)
13	2.6219(8)–2.6354(8)	2.5213(16)–2.5422(17)	2.110(14), 2.054(16), 2.108(18)
14	2.6205(8)–2.6328(9)	2.5153(16)–2.5347(16)	2.078(11), 2.107(15), 2.132(15)
15	2.5862(6)–2.6056(4)	2.391(2)–2.415(2)	2.098(7), 2.103(8), 2.110(8)
16	2.6233(4)–2.6294(3)	2.5144(7)–2.5260(8)	2.075(8), 2.077(8), 2.092(7)
17	2.6220(10)–2.6288(10)	2.511(2)–2.5303(17)	2.094(17)
18	2.6031(5)–2.6032(5)	2.4066(19)–2.410(3)	2.106(8), 2.106(8)
19	2.6047(5)–2.6052(5)	2.4090(18)–2.415(2)	2.105(7)
20	2.5917(8)–2.6022(7)	2.402(4)–2.435(3)	2.080(16)–2.111(15)
21	2.6241(11)–2.6365(10)	2.5141(19)–2.543(2)	2.06(2)–2.14(2)
23	2.6005(2)–2.6035(2)	2.4004(8)–2.4146(8)	2.109(3)–2.126(4)
24	2.6016(2)–2.6101(2)	2.4040(9)–2.4212(9)	2.106(4)–2.119(4)
25	2.6306(2)–2.6420(2)	2.5107(4)–2.5385(4)	2.106(4)–2.110(4)
26	2.6797(4)–2.6943(4)	2.6805(6)–2.7142(6)	2.097(8)–2.099(8)
27	2.6053(9)–2.6392(9)	2.506(2)–2.539(3)	2.07(2)–2.113(17)
28	2.6286(3)–2.6352(3)	2.5125(5)–2.5346(5)	2.097(5), 2.099(5), 2.100(5)
29	2.5967(6)–2.6088(6)	2.400(3)–2.427(3)	2.111(1)–2.127(1)
30	2.6285(4)–2.6385(4)	2.5171(7)–2.5309(7)	2.096(6)–2.118(7)
33	2.5987(3)–2.6039(3)	2.4024(14)–2.4232(14)	2.108(6), 2.120(6)
34	2.6298(3)–2.6361(3)	2.5171(5)–2.5351(5)	2.109(5), 2.110(5)