

ЛИТВИНОВА Юлия Максимовна

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ  
КУБАНОВЫХ КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$   
(Q = S, Se, Te) И КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ РЗЭ**

02.00.01 – неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

**Научный руководитель**

доктор химических наук, главный научный сотрудник  
Миронов Юрий Владимирович

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник  
Кирик Сергей Дмитриевич  
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск

кандидат химических наук, старший научный сотрудник  
Фокин Сергей Викторович  
ФГБУН Институт «Международный томографический центр»  
Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

**Ведущая организация**

ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
г. Москва

Защита диссертации состоится «19» декабря 2018 г. в 10-00 час.  
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01 на базе ИНХ СО РАН  
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН  
и на сайте организации <http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «23» октября 2018 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Актуальность данной работы определяется возрастающим интересом к химии координационных полимеров и бурным развитием данной области, что подтверждается стремительным ростом количества научных статей. Одним из наиболее удобных методов получения таких полимеров является их самосборка в растворах из предварительно синтезированных «строительных блоков». Особое место среди огромного числа таких строительных блоков занимают моноядерные и полиядерные цианидные комплексы. Благодаря большому разнообразию геометрических форм, а также способов координации цианометаллатов к катионам металлов, было получено огромное количество координационных соединений с разнообразными структурными мотивами различной размерности. Интерес к таким соединениям связан с их различными физико-химическими свойствами, что делает такие соединения потенциально перспективными с точки зрения получения разнообразных функциональных материалов. Настоящее исследование выполнено в области синтетической и структурной неорганической химии халькоцианидных тетраэдрических кластерных комплексов рения  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ). Такие комплексы имеют большие линейные размеры, по сравнению с моноядерными цианометаллатами, а также характеризуются высокой стабильностью в щелочах и кислотах. Тетраядерные халькоцианидные кластерные анионы также имеют большое количество цианогрупп, а значит больше координационных мест для связывания катионов металлов, что может привести к образованию комплексных соединений с большим числом разнообразных координационных мотивов. Поэтому систематические исследования взаимодействий тетраэдрических кластерных комплексов рения  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) с различными комплексами металлов являются актуальными. Ранее было показано, что взаимодействие халькоцианидных анионов рения  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) с катионными комплексами  $3d$  металлов в присутствии органических лигандов приводит к получению координационных полимеров с различной размерностью. Однако взаимодействие таких кластерных комплексов рения с катионными комплексами  $f$ -металлов остается малоизученным. В настоящей работе нами был использован классический подход для химии моноядерных цианометаллатов, заключающийся во введении объемных N-донорных органических лигандов в координационную сферу лантанида с целью уменьшения количества координационных мест катиона лантанида, доступных для связывания с цианогруппами кластерного аниона  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ .

**Степень разработанности темы.** Химия тетраэдрических халькоцианидных кластерных анионов интенсивно развивается с середины 90х годов. На момент начала выполнения работы имелись сведения о синтезе и строении большого числа соединений на основе тетраэдрических кластерных

комплексов рения  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) и катионных комплексов  $3d$ - и  $4f$ -металлов. Несмотря на это, наблюдался значительный пробел в исследовании взаимодействия таких кластерных анионов и катионных комплексов лантанидов в присутствии органических лигандов. В литературе было представлено более 30 соединений на основе кластерных анионов  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) и катионных комплексов  $3d$ -металлов с разнообразными N-донорными лигандами. Однако существовал лишь один пример соединения на основе тетраэдрических халькоцианидных кластерных анионов и катионных комплексов  $4f$ -металлов с 1,10-фенантролином.

**Целью данной работы** является синтез и определение кристаллической структуры новых координационных соединений на основе тетраэдрических халькоцианидных комплексов рения и катионных комплексов лантанидов с органическими лигандами, а также исследование их физико-химических свойств.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

1. разработка методов синтеза новых координационных соединений, содержащих кластерные анионы  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) и катионные комплексы  $\text{Ln}^{3+}$  с N-донорными органическими лигандами;
2. исследование строения и состава полученных координационных соединений различными методами, такими как рентгеноструктурный, рентгенофазовый, элементный, термогравиметрический анализ и ИК-спектроскопия;
3. систематическое исследование кристаллических структур полученных соединений;
4. выявление факторов, влияющих на типы структур образующихся соединений;
5. исследование физико-химических свойств полученных соединений.

**Научная новизна.** Разработаны методы синтеза и получены 26 новых соединений. Для всех соединений определена кристаллическая структура методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Показано, что взаимодействие тетраэдрических халькоцианидных кластерных анионов рения  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) с катионами лантанидов  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}-\text{Yb}$ ) в присутствии ароматических N-донорных лигандов 1,10-фенантролина и 4,4'-бипиридила приводит к образованию соединений с ионной, олигомерной, цепочечной, слоистой и каркасной структурой.

Установлено, что кластерные комплексы способны связываться с катионными комплексами лантанидов через две или три цианогруппы, образуя координационные полимеры различной размерности. Изучено влияние различных факторов, а именно: ионного радиуса катиона лантанида, природы лиганда и условий проведения синтеза на структуру образующихся соединений. Показано, что размерность полученных координационных полимеров увеличивается с ростом температуры сольвотермального синте-

за. Исследования магнитных свойств семейства соединений  $\{[\text{Ln}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ln}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2][\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$  показали наличие слабых взаимодействий между парамагнитными центрами  $\{\text{Ln}^{3+}\}_2$ .

Методы синтеза новых соединений на основе халькоцианидных кластерных анионов рения, их кристаллическая структура и физико-химические свойства являются вкладом в фундаментальные знания в области координационной химии.

**Практическая значимость.** Кристаллографические данные для впервые полученных в рамках настоящего исследования 26 соединений депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC) и являются общедоступными.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Настоящая работа относится к области синтетической и структурной химии тетраэдрических халькоцианидных комплексов рения. Основной частью работы является синтез новых координационных соединений и получение их монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа, аналитических процедур и изучения физико-химических свойств. Для достоверного определения структуры и состава полученных соединений использовались такие методы анализа, как рентгеноструктурный анализ (РСА), рентгенофазовый анализ (**РФА**), полуколичественный элементный анализ на тяжелые элементы (**EDS**), количественный элементный анализ на содержание легких элементов (С, Н, N), ИК-спектроскопия и термогравиметрический анализ – **ТГА**. Также было проведено исследование магнитной восприимчивости некоторых соединений.

**На защиту выносятся:**

- оригинальные данные по синтезу и кристаллическому строению 26 координационных соединений;
- результаты анализа координационных мотивов и упаковок полученных соединений;
- результаты изучения факторов, влияющих на структуры полученных соединений;
- физико-химические свойства полученных соединений.

**Личный вклад автора.** Экспериментальная часть работы, в том числе подготовка и проведение синтезов, выделение и очистка полученных продуктов, получение монокристаллов, интерпретация ИК-спектров, термограмм, дифрактограмм выполнена непосредственно диссертантом. Определение, решение и уточнение кристаллических структур полученных соединений выполнены совместно с соавторами. Обсуждение полученных результатов и подготовка публикации по теме проводились совместно с соавторами и научным руководителем.

**Апробация работы.** Основные результаты докладывались на следующих конференциях: «XXVI Международная Чугаевская конференция

по координационной химии» (Казань, 2014), «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2015), «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2015 (Бердск, 2015), «ОргХим-2016» (Санкт-Петербург, 2016), «Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» (Екатеринбург, 2016), «III Российский день редких земель» (Новосибирск, 2017), «Ломоносов-2017» (Москва, 2017), «XXVII Международная Чугаевская конференция по координационной химии» (Нижний Новгород, 2017).

**Публикации.** Основные результаты работы опубликованы в 7 статьях, 3 из которых в отечественных рецензируемых изданиях и 4 в зарубежных рецензируемых журналах, входящих в перечень индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science. В материалах всероссийских и зарубежных конференций опубликованы тезисы 10 докладов.

**Объём и структура.** Диссертация изложена на 155 страницах, содержит 96 рисунков, 4 таблицы. Работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), описания экспериментальных результатов и их обсуждения (глава 3), выводов, списка литературы из 150 наименований и двух приложений, в которых приведены детали рентгеноструктурных экспериментов.

Работа проводилась в соответствии с планами научно-исследовательских работ института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН «V.44.4.11. Синтез, изучение строения и физико-химических свойств низкоразмерных и сложных кластерных халькогенидных соединений металлов V-VII групп. Химический дизайн новых функциональных материалов с заданной структурой и свойствами».

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* раскрыта актуальность темы диссертации, определены цели и задачи исследований, сформулирована научная новизна, практическая значимость работы и положения, которые выносятся на защиту.

*Первая глава* диссертации содержит литературный обзор, посвящённый координационным полимерам на основе моноядерных и полиядерных цианометаллатов и катионных комплексов  $Ln^{3+}$  с N-донорными и O-донорными лигандами.

Во *второй главе* представлена экспериментальная часть работы. В ней приведены методики синтеза полученных в работе соединений, данные по использованным реактивам, оборудованию и исследованию физико-химических свойств соединений

*Третья глава* посвящена обсуждению полученных в работе экспериментальных данных.

Нами были получены и охарактеризованы набором методов 26 сложных координационных соединений на основе кластерных анионов  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) и катионов лантанидов в присутствии N-донорных органических лигандов (табл. 1). Согласно классификации, координационные мотивы могут иметь различную размерность, в зависимости от числа направлений, в которых распространяются фрагменты  $-\text{M}'-\text{NC}-\text{M}-\text{CN}-\text{M}'-$ :

- 0D-структуры ионного и молекулярного типа;
- 1D-структуры цепочечного типа, представленные линейными, зигзагообразными, спиралевидными (гомохиральными) и двойными цепочками;
- 2D-структуры, основным координационным мотивом которых являются слои;
- 3D-структуры каркасного типа.

В данной работе мы будем придерживаться предложенной классификации с целью объединения структур полученных соединений и их обсуждения.

Т а б л и ц а 1

**Список полученных соединений на основе кластерных анионов  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) и катионов  $\text{Ln}^{3+}$**

№	Формула	ТС'
I	$(\text{bipyH}_2)[\{\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	О
II	$(\text{bipyH}_2)[\{\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	О
III	$(\text{bipyH}_2)[\{\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	О
IV	$(\text{bipyH}_2)[\{\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	О
V	$(\text{bipyH}_2)[\{\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	О
VI	$[\{\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2(\mu\text{-OH})\}_2][\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	О
VII	$[\text{Tm}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_6][\{\text{Tm}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Tm}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Tm}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}_3] \cdot \text{phen} \cdot 21\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	О
VIII	$(\text{phenH})[\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}] \cdot 1,5\text{phen} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ц
IX	$[\text{Pr}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})][\{\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}] \cdot 2 \text{phen} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ц
X	$[\text{Sm}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})_{2,66}][\{\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}] \cdot 2 \text{phen} \cdot 6,33\text{H}_2\text{O}$	Ц
XI	$[\text{phenH}][\{\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}] \cdot 2 \text{phen} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ц

№	Формула	TC <sup>1</sup>
XII	(phenH)[{Gd(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (phen) <sub>2</sub> }{Re <sub>4</sub> Te <sub>4</sub> (CN) <sub>12</sub> }]·2phen·0,5H <sub>2</sub> O	Ц
XIII	[Tb <sub>0,33</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ][{Tb(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (phen) <sub>2</sub> }{Re <sub>4</sub> Te <sub>4</sub> (CN) <sub>12</sub> }]·1,33 phen·(6-n)H <sub>2</sub> O	Ц
XIV	[Dy <sub>0,33</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ][{Dy(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (phen) <sub>2</sub> }{Re <sub>4</sub> Te <sub>4</sub> (CN) <sub>12</sub> }]·phen·(6-n)H <sub>2</sub> O	Ц
XV	[Ho <sub>0,33</sub> (H <sub>2</sub> O)] [{Dy(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (phen) <sub>2</sub> }{Re <sub>4</sub> Te <sub>4</sub> (CN) <sub>12</sub> }]·1,5 phen 6H <sub>2</sub> O	Ц
XVI	(phenH)[{Yb(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (phen) }{Re <sub>4</sub> Te <sub>4</sub> (CN) <sub>12</sub> }]·H <sub>2</sub> O	Ц
XVII	{[Nd(phen) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)Nd(phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (μ-OH) <sub>2</sub> ][Re <sub>4</sub> S <sub>4</sub> (CN) <sub>12</sub> ]}·phen·3,5H <sub>2</sub> O	Ц
XVIII	{[Gd(phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> Gd(phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (μ-OH) <sub>2</sub> ][Re <sub>4</sub> S <sub>3,36</sub> Te <sub>0,64</sub> (CN) <sub>12</sub> ]}·0,25H <sub>2</sub> O	Ц
XIX	{[Gd(phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> Gd(phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (μ-OH) <sub>2</sub> ][Re <sub>4</sub> Se <sub>4</sub> (CN) <sub>12</sub> ]}·H <sub>2</sub> O	Ц
XX	{[Tm(phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> Tm(phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (μ-OH) <sub>2</sub> ][Re <sub>4</sub> Se <sub>4</sub> (CN) <sub>12</sub> ]}·0,5H <sub>2</sub> O	Ц
XXI	{[Gd(phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> Gd(phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (μ-OH) <sub>2</sub> ][Re <sub>4</sub> Te <sub>4</sub> (CN) <sub>12</sub> ]}·H <sub>2</sub> O	Ц
XXII	{[Dy(phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> Dy(phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (μ-OH) <sub>2</sub> ][Re <sub>4</sub> Te <sub>4</sub> (CN) <sub>12</sub> ]}·H <sub>2</sub> O	Ц
XXIII	{[Ho(phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> Ho(phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (μ-OH) <sub>2</sub> ][Re <sub>4</sub> Te <sub>4</sub> (CN) <sub>12</sub> ]}·H <sub>2</sub> O	Ц
XXIV	{[Er(phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> Er(phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (μ-OH) <sub>2</sub> ][Re <sub>4</sub> Te <sub>4</sub> (CN) <sub>12</sub> ]}·H <sub>2</sub> O	Ц
XXV	K[{Tm(phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> }{Re <sub>4</sub> Te <sub>4</sub> (CN) <sub>12</sub> }]·0,5H <sub>2</sub> O	С
XXVI	[Gd <sub>0,33</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ][{Gd(phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> }{Re <sub>4</sub> Te <sub>4</sub> (CN) <sub>12</sub> }]·4H <sub>2</sub> O	К

<sup>1</sup> — Тип структуры: **О** — островные (0D), **Ц** — цепочечная (1D), **С** — слоистая (2D), **К** — каркасная (3D)



## Структуры соединений кластерных анионов $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ с катионами $\text{Ln}^{3+}$ и 4,4'-бипиридил

Соединения **I-V**, имеющие 0D-структуры, были получены при упаривании подкисленных водных растворов  $\text{HCl}$  ( $\text{pH} = 3$ ), содержащих 4,4'-бипиридил,  $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . В данных соединениях не произошло включения лиганда во внутреннюю координационную сферу лантанида. Протонированный по обоим атомам азота 4,4'-бипиридил в данном случае выполняет функцию противоиона, компенсирующего отрицательный заряд анионной части соединения, представленной димерным комплексом  $[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2^{2-}$  (рис. 1).

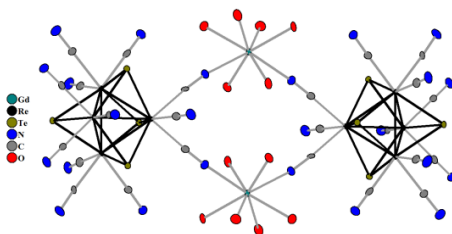


Рис. 1. Строение анионного димерного фрагмента  $[\{\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2^{2-}$  в **I**.

## Структуры соединений на основе кластерных анионов $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) и катионов $\text{Ln}^{3+}$ с 1,10-фенантролином

В данной работе было получено 21 соединение на основе кластерных анионов  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) и катионных комплексов лантанида с 1,10-фенантролином. Соединения представлены структурами с размерностями 0D, 1D, 2D и 3D.

### Соединения с ионными структурами

В структуре соединения  $[\{\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2(\mu\text{-OH})\}_2][\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (**VI**) анионная часть представлена кластерным анионом  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ , а катионная часть представлена димерным комплексом  $[\{\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2(\mu\text{-OH})\}]_2^{4+}$  (рис. 2). В упаковке наблюдается  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие между катионными комплексами через соседние молекулы фенантролина двух инверсионно связанных димерных фрагментов. Такие супрамолекулярные фрагменты из двух димерных катионных комплексов связаны в цепочки через  $\pi$ -взаимодействия между перпендикулярными молекулами фенантролина соседних супрамолекулярных фрагментов. Кластерные анионы в упаковке располагаются между образованных цепочек из катионных комплексов.

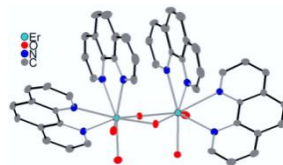


Рис. 2. Строение димерного фрагмента  $[\{\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2(\mu\text{-OH})\}]_2^{4+}$  в **VI**.

Соединение  $[\text{Tm}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_6][\{\text{Tm}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Tm}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Tm}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}_3]\cdot\text{phen}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (**VII**) также является ионным. Основным структурным мотивом в данном соединении является U-образный анионный тримерный комплекс  $[\{\text{Tm}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Tm}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Tm}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}_3]^{3-}$  (рис. 3), который образован чередованием трех кластерных анионов  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  и трех катионных комплексов  $\text{Tm}^{3+}$ , связанных через мостиковые цианогруппы. U-образная форма тримера сохраняется благодаря образованию двух пар водородных связей между молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ , координированными к атомам Tm, и двумя CN-группами кластерных анионов. Катионная часть соединения представлена дискретным комплексом  $[\text{Tm}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

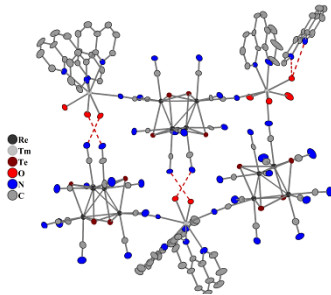


Рис. 3. Структура анионного комплекса **VII**.

### Соединения с 1D-структурами

Среди всех полученных нами соединений, соединения с цепочечными структурами являются наиболее часто встречающимся типом. Такие координационные полимеры можно разделить на две группы: соединения с линейными цепочками и соединения с двойными цепочками «лестничного» типа.

Для соединений **VIII-XVI**, относящихся к первой группе, характерной чертой является то, что основной их структурный мотив представлен линейными отрицательно заряженными цепочками с общей формулой  $[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{phen})_y\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]^-$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, x = 3, y = 2; \text{Ln} = \text{Sm-Ho}, x = 2, y = 2; \text{Ln} = \text{Yb}, x = 4, y = 1$ ). Также, для всех этих соединений можно условно выделить «димерные» цепочечные фрагменты (рис. 4). Полимерные цепочки упаковываются в структуре вдоль оси *a* парно параллельно, образуя водородные связи  $\text{N}_{\text{CN}}\dots\text{H}-\text{O}_{\text{Ln}}$  между CN-лигандами и молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ , координированными к катионам  $\text{Ln}^{3+}$ . Большое количество таких связей, а именно по две на каждый кластерный анион, и их небольшая длина (порядка  $2,74\text{\AA}$ ) приводят к прочному связыванию полимерных цепочек друг с другом. Таким образом обра-

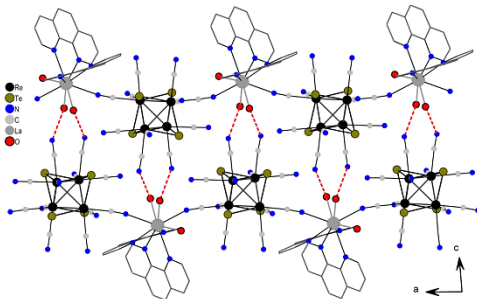
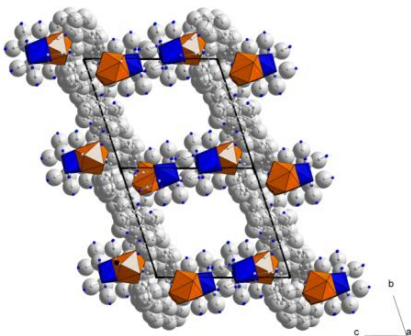


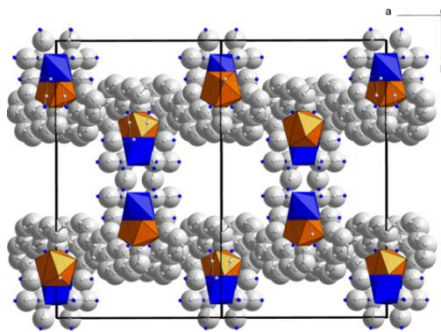
Рис. 4. «Димерные фрагменты», образованные двумя полимерными цепями  $[\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]^-$  посредством водородных связей в **VIII**.

зуются «димерные» цепочечные фрагменты, состоящие из двух связанных цепей. Такие димерные фрагменты могут укладываться в упаковке по-разному.

В структуре соединения  $(phenH)[\{La(H_2O)_3(phen)_2\}\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}] \cdot 1,5phen \cdot 6H_2O$  (**VIII**) молекулы фенантролина координированы к катионам  $La^{3+}$  таким образом, что между их  $\pi$ -системами невозможно возникновение  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия. Это компенсируется тем, что каждая из координированных молекул участвует в  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействиях с близлежащими сольватными молекулами фенантролина, расположенными почти параллельно на расстоянии 3,4–3,7Å, а также C–H... $\pi$ -взаимодействиях с координированными молекулами фенантролина соседних цепочек, расположенными перпендикулярно. Таким образом, в структуре соединения формируется развитая сеть  $\pi$ - $\pi$  и C–H... $\pi$ -взаимодействий, играющая существенную роль в стабилизации упаковки. В упаковке соединения присутствуют полости канального типа, расположенные вдоль кристаллографической оси *a* (рис. 5). Каналы заполнены сольватными молекулами воды и 1,10-фенантролина.



**Рис. 5.** Упаковка анионных цепочек  $[\{La(H_2O)_3(phen)_2\}\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}]^-$  в структуре соединения **VIII** в радиусах Ван-дер-Ваальса, проекция на плоскость *bc*.

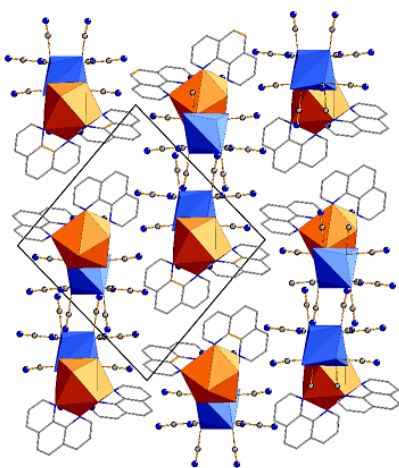


**Рис. 6.** Упаковка анионных цепочек  $[\{Gd(H_2O)_2(phen)_2\}\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}]^-$  в структуре соединения **XII** в радиусах Ван-дер-Ваальса, проекция на плоскость *ab*.

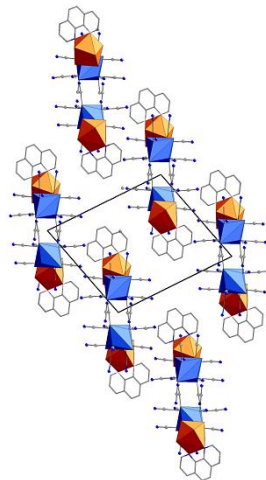
В структуре соединения  $(phenH)[\{Gd(H_2O)_2(phen)_2\}\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}] \cdot 2phen \cdot 0,5H_2O$  (**XII**) молекулы фенантролина, координированные к катиону  $Gd^{3+}$ , расположены под углом 25° друг к другу, что, с учетом частичного перекрытия молекул и расстояния 3,7Å между центроидами колец, приводит к возможности  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия. «Димерные фрагменты» упаковываются с помощью  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий между параллельно ориентированными молекулами фенантролина соседних цепочек и сольватными молекулами фенантролина. В упаковке соединения присутствуют полости канального типа, расположенные вдоль кристаллографической оси *c* (рис. 6). Каналы заполнены сольватными молекулами воды и 1,10-фенантролина. Соединения **X**, **XI**, **XIII–XV** изотипны соединению **XII**.

Главное отличие этих соединений заключается в природе и количестве гостевых молекул, заполняющих полости структуры, а также в природе противоиона, компенсирующего отрицательный заряд полимерной цепи.

Упаковка соединения  $[Pr_{0,33}(H_2O)]\{[Pr(H_2O)_3(C_{12}H_8N_2)_2]\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}\cdot 2phen\cdot 4H_2O$  (**IX**), в отличие от приведенных выше, является плотной. Две молекулы фенантролина, координированные к атому Pr, ориентированы друг к другу под углом  $90^\circ$ . Такое расположение приводит к тому, что молекулы фенантролина одной полимерной цепи в «димерном фрагменте» образуют  $\pi$ - $\pi$  и C-H... $\pi$ -взаимодействия с перпендикулярно лежащими молекулами фенантролина цепи соседнего «димерного фрагмента». В упаковке данного соединения также присутствует дополнительная водородная связь между молекулой  $H_2O$ , координированной к катиону  $Pr^{3+}$ , принадлежащего к одному «димерному фрагменту», и атомом азота CN-группы, принадлежащей кластерному аниону, относящемуся к соседнему «димерному фрагменту». Таким образом, благодаря дополнительным водородным связям (по одной на каждый кластерный анион и катионный комплекс), мы можем наблюдать «стягивание» димерных фрагментов и их прочное связывание, что ведет к образованию плотной упаковки (рис. 7).



**Рис. 7.** Упаковка анионных цепочек  $[[Pr(H_2O)_3(phen)_2]\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}]^-$  в структуре соединения **IX**, проекция на плоскость  $ab$ .



**Рис. 8.** Упаковка анионных цепочек  $[[Yb(H_2O)_4(phen)]\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}]^-$  в структуре соединения **XVI**, проекция на плоскость  $ab$ .

Подобная плотная упаковка также наблюдается для соединения  $(phenH)[\{Yb(H_2O)_4(phen)\}\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}\cdot H_2O$  (**XVI**). «Димерные фрагменты» связываются в упаковке с помощью водородных связей: CN...H-O<sub>Yb</sub>,

между молекулой  $H_2O$ , координированной к  $Yb^{3+}$  одного димерного фрагмента и CN-группой кластерного аниона соседнего «димерного фрагмента», а также образуют  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия между координированными к атому  $Yb^{3+}$  молекулами фенантролина и сольватными молекулами фенантролина, расположенными параллельно друг другу (рис. 8).

Также среди соединений с цепочечной структурой было получено соединение  $\{[Nd(phen)_2(H_2O)Nd(phen)(H_2O)_2(\mu-OH)_3][Re_4S_4(CN)_{12}]\} \cdot 0,5phen \cdot 3,5H_2O$  (XVII), основной структурный мотив которого представлен зигзагообразными цепочками  $\{[Nd(phen)_2(H_2O)Nd(phen)(H_2O)_3(\mu-OH)_2][Re_4S_4(CN)_{12}]\}$  (рис. 9). Катионная часть соединения представлена димерным катионным комплексом  $[Nd(phen)_2(H_2O)Nd(phen)(H_2O)_3(\mu-OH)_2]^{4+}$ . Полимерные цепочки расположены в упаковке параллельно и связаны сетью водородных связей между атомами N от CN-групп, сольватными и координированными молекулами  $H_2O$ .

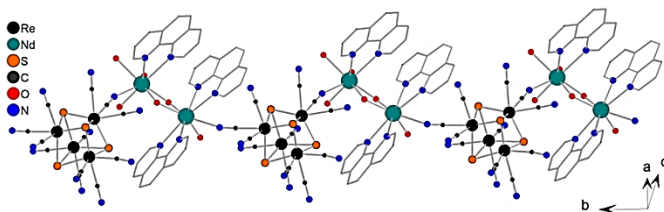


Рис. 9. Строение полимерной цепи

$\{[Nd(phen)_2(H_2O)Nd(phen)(H_2O)_2(\mu-OH)_3][Re_4S_4(CN)_{12}]\}$  в XVII.

Соединения XVIII-XXIV принадлежат к одному структурному типу. Основным мотивом для всех этих соединений выступают двойные цепочки лестничной формы. Данная серия соединений включает в себя координационные полимеры, построенных из катионных комплексов  $Ln^{3+}$  и кластерных анионов  $[Re_4Q_4(CN)_{12}]^{4-}$ ,  $Q = S, Se, Te$ . Соединения XVIII-XXIV являются изотипными и имеют общую формулу  $\{[Ln(phen)(H_2O)_3Ln(phen)(H_2O)_2(\mu-OH)_2][Re_4Q_4(CN)_{12}]\} \cdot nH_2O$  ( $Q = S_{3,36}Te_{0,64}$ ,  $Ln = Gd$   $n=0,25$ ;  $Q = Se, Ln = Gd, Tm$   $n = 1$ ;  $Q = Te, Ln = Gd, Dy, Ho, Er$ ,  $n = 1$ ).

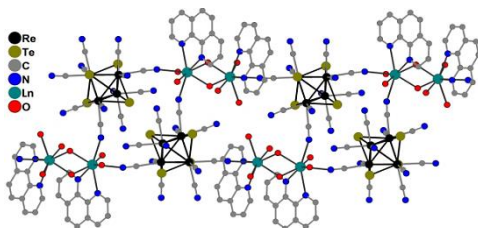


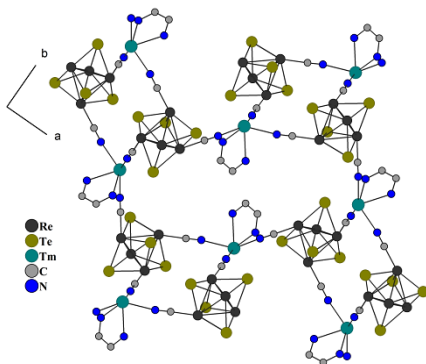
Рис. 10. Строение цепочки «лестничного» типа в соединениях XVIII-XXIV.

Каждый кластерный анион  $[Re_4Te_4(CN)_{12}]^{4-}$  связан с тремя катионными комплексами  $[Ln(phen)(H_2O)_3Ln(phen)(H_2O)_2(\mu-OH)_2]^{4+}$  через мостиковые цианогруппы. В свою очередь каждый димерный катионный фрагмент связан с тремя кластерными анионами. Таким образом посредством чередования кластерного аниона и катионного комплекса, образуют-

ся два линейных цепочных фрагмента, связанных через мостиковые цианогруппы, образуя лестничный мотив (рис. 10). В упаковке соединений, полимерные цепи укладываются параллельно друг другу, образуя водородные связи между кластерными цианогруппами и молекулами воды, координированными к атомам Ln.

### Соединения с 2D-структурами

В данной работе нами было получено всего одно соединение с 2D-структурой  $K[\{Tm(phen)(H_2O)_3\}\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}] \cdot 0,5H_2O$  (XXV). Каждый катионный комплекс  $[\{Tm(phen)(H_2O)_3\}]^{3+}$  связан с тремя кластерными анионами  $[Re_4Te_4(CN)_{12}]^{4-}$  через мостиковые цианогруппы. И наоборот, каждый

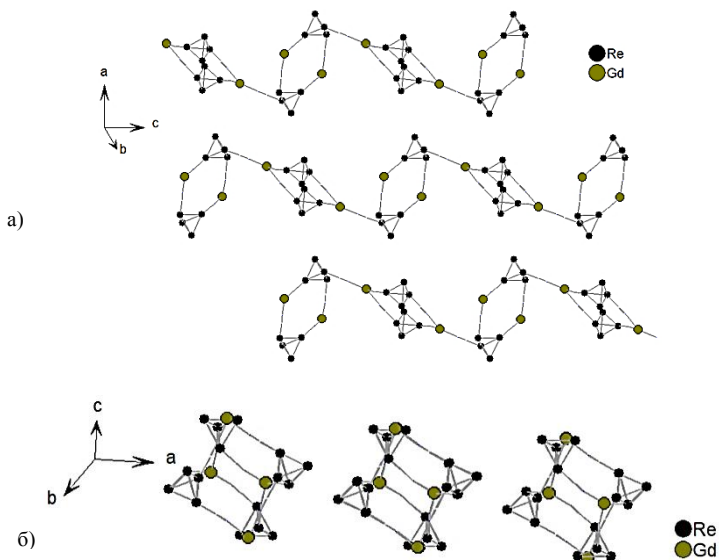


**Рис. 11.** Строение слоя  $[\{Tm(phen)(H_2O)_3\}\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}]$  XXV в плоскости  $ab$ . Терминальные группы кластерного аниона не показаны. Молекулы фенантролина показаны в упрощенном виде.

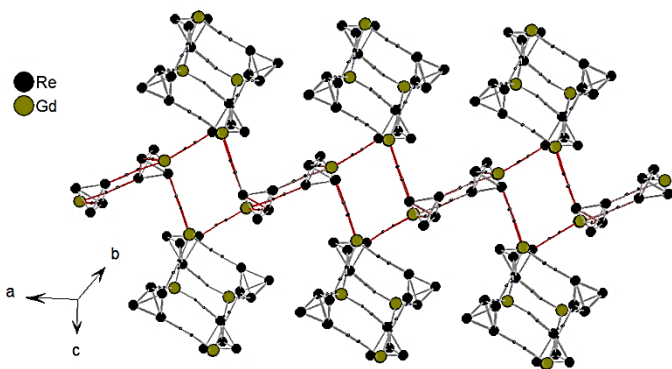
кластерный анион связан с тремя катионными комплексами. Такой способ координации привел к образованию 2D-структуры, где два слоя кластерных анионов связаны между собой катионными комплексами  $[\{Tm(phen)(H_2O)_3\}]^{3+}$ , расположенными внутри межслойного пространства, образуя двойные слои, параллельные плоскости  $ab$  (рис. 11). Двойные слои расположены достаточно близко друг к другу для образования водородных связей между молекулами  $H_2O$ , координированными к атомам тулия и цианогруппами кластерных анионов. Межслоевое пространство заполнено разупорядоченными катионами  $K^+$  и сольватными молекулами  $H_2O$ .

### Соединения с 3D-структурами

Соединение  $[Gd_{0,33}(H_2O)_n][\{Gd(phen)(H_2O)_3\}\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}] \cdot 4H_2O$  (XXVI) имеет сложную каркасную структуру. Каркас может быть представлен как суперпозиция ромбоидных фрагментов  $\{Re_4Te_4Gd\}_2$ , состоящих из двух кластерных анионов  $[Re_4Te_4(CN)_{12}]^{4-}$  и двух катионных комплексов  $\{Gd(phen)(H_2O)_3\}^{3+}$ . Два кластерных аниона связываются с двумя катионными комплексами через мостиковые цианогруппы, образуя ромбовидный цикл. Такие ромбовидные фрагменты образуют цепи посредством CN-групп кластерного аниона одного цикла, координирующих катионный комплекс другого цикла. Такие цепочные фрагменты укладываются параллельно друг другу, образуя слой (рис. 12 а, б).



**Рис. 12.** Укладка цепочек, построенных из ромбоидных фрагментов, в слой (а), (б). Атомы Te, терминальные цианогруппы и координационное окружение катионов  $Gd^{3+}$  не показаны.



**Рис. 13.** Схема связывания слоев из цепочечных фрагментов. Атомы Te, терминальные цианогруппы и координационное окружение катионов  $Gd^{3+}$  не показаны.

Слои из цепочечных фрагментов связываются через ромбоидные фрагменты  $\{Re_4Te_4Gd\}_2$ . Каждый такой фрагмент образует две связи с двумя цепочками, принадлежащими одному слою. Этот же фрагмент дополнительно образует две связи с двумя цепочками, принадлежащими второму



слою. Таким образом, каждая цепочка соединена с двумя такими ромбоидными фрагментами (рис. 13) в трехмерный каркас. Каркас имеет отрицательный заряд  $-1$ , который компенсируется катионным комплексом  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ . В структуре присутствуют изолированные полости гексагонального сечения с диаметром  $17\text{\AA}$  (рис.15). В каждой полости с вероятностью  $1/3$  находится катионный комплекс  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ , остальное пространство полостей заполнено сольватными молекулами воды.

### **Особенности синтеза соединений на основе кластерных анионов $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) и катионных комплексов лантанидов в присутствии N-донорных лигандов**

Ранее были проведены исследования взаимодействия тетраэдрических халькоцианидных анионов рения с аквакомплексами *f*-металлов. Соединения на основе кластерных анионов  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  (Q = S, Se, Te) и аквакомплексов лантанидов были получены упариванием при комнатной температуре водных растворов, содержащих калиевые соли кластерных комплексов с гидратами солей лантанидов (хлоридов, бромидов, сульфатов). Используя подобный метод, упариванием водных растворов содержащих  $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , гидраты хлоридов лантанидов и 4,4'-бипиридил, нами были получены соединения **I-V**. Замена 4,4'-бипиридила на 1,10-фенантролин приводила к мгновенному образованию аморфного осадка и обесцвечиванию раствора. С целью получения кристаллического продукта были использованы следующие методы синтеза:

- 1) наслаивание водных и водно-этанольных растворов хлорида лантанида  $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 1,10-фенантролина на водные растворы, содержащие калиевые соли кластерного аниона  $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Q = S, Se, Te), в пробирке с перетяжкой. В результате кристаллический продукт образовывался на границе наслаивания растворов в месте перетяжки пробирки;
- 2) сольвотермальный синтез. Образующийся при смешении растворов рентгеноаморфный осадок вместе с маточным раствором помещался в ампулу или автоклав и выдерживался в муфельной печи.

### **Факторы, влияющие на структуры полученных соединений**

В ходе работы было выявлено влияние следующих факторов на структуры полученных соединений:

- 1) ионный радиус лантанида;
- 2) температура синтеза, pH реакционной смеси и другие условия синтеза;
- 3) тип органического лиганда.

Известно, что лантаниды, имеющие больший ионный радиус, зачастую имеют большие координационные числа (**КЧ**). Так, лантаниды первой половины ряда, такие как La-Pr чаще проявляют КЧ = 9. Более тяжелые



лантаниды, такие как Ho-Lu чаще имеют КЧ = 8. Лантаниды Sm-Dy с равной вероятностью проявляют КЧ 8 и 9. Для соединений, обсуждаемых в данной работе, характерно проявление описанной закономерности.

Соединения **VIII-XVI** с общей формулой  $[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{phen})_y\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]\cdot\text{solv}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, x = 3, y = 2$ ;  $\text{Ln} = \text{Sm}-\text{Ho}, x = 2, y = 2$ ;  $\text{Ln} = \text{Yb}, x = 4, y = 1$ ) имеют схожую одномерную топологию, основной структурный мотив представлен линейными цепочками. Однако имеются существенные различия в укладке структурных мотивов в упаковке. Связано это как с ионным радиусом лантанидов, включенных в структуру соединений, так и с условиями проведения синтеза.

Серию этих соединений, исходя из анализа упаковок, условно можно разделить на две группы. К первой группе относятся соединения **VIII, X – XV**. В упаковках этих соединений присутствуют полости канального типа заполненные гостевыми молекулами. Ко второй группе можно отнести соединения **IX** и **XVI**, имеющие «плотные» упаковки. Во всех этих соединениях анионные полимерные цепи образуют «димерные фрагменты» за счет водородных связей между цианогруппами кластерного аниона одной цепочки и молекулами воды, координированной к катионам  $\text{Ln}^{3+}$  соседней цепочки. Такие фрагменты укладываются в упаковке по-разному. Связано это с координационными особенностями катионов лантанидов. В соединении  $(\text{phenH})[\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]\cdot 1,5\text{phen}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**VIII**) КЧ катиона  $\text{La}^{3+}$  равно 9. Взаимная ориентация двух молекул фенантролина в катионном комплексе  $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})_2]$  такова, что молекулы расположены практически перпендикулярно друг другу. «Димерные фрагменты» укладываются в упаковке таким образом, что молекулы фенантролина, координированные к катионам  $\text{La}^{3+}$  одной цепочки образуют  $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$  взаимодействия с координированными молекулами фенантролина соседних цепочек, расположенными перпендикулярно.

В соединении  $(\text{phenH})[\{\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]\cdot 2\text{phen}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (**IX**) катион  $\text{Gd}^{3+}$  имеет КЧ 8. Меняется и взаимная ориентация молекул фенантролина, координированных к катиону  $\text{Gd}^{3+}$ . Угол между плоскостями молекул фенантролина равен  $25^\circ$ . В результате, если в упаковке соединения **IX** «димерные фрагменты» соединялись друг с другом с помощью  $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ -взаимодействий между перпендикулярно ориентированными молекулами фенантролина соседних цепей, то в упаковке соединения **XII** такие фрагменты упаковываются с помощью  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий между параллельно ориентированными молекулами фенантролина соседних цепочек.

Помимо ионного радиуса лантанида на укладку «димерных фрагментов», образованных двумя полимерными цепями, влияют и условия проведения синтеза. Так, соединение  $[\text{Pr}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})][\{\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]\cdot 2\text{phen}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**IX**) было получено сольвотермальным методом, как и соединение  $(\text{phenH})[\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]$

·1,5phen·6H<sub>2</sub>O (VIII). Однако более высокие температуры, и, как следствие, более жесткие условия проведения синтеза привели к значительным отличиям в структуре соединений.

Соединение  $[\text{Pr}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})][\{\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]\cdot 2\text{phen}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (IX) относится ко второй группе соединений с плотной упаковкой. Координационное окружение катиона  $\text{Pr}^{3+}$  аналогично координационному окружению катиона  $\text{La}^{3+}$  в соединении  $(\text{phenH})[\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]\cdot 1,5\text{phen}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (VIII) и, как следствие, взаимная ориентация молекул фенантролина в катионном комплексе одинакова. В обоих соединениях молекулы фенантролина, координированные к катионам  $\text{Ln}^{3+}$  одной цепочки, образуют C–H... $\pi$ -взаимодействия с координированными молекулами фенантролина соседних цепочек, расположенными перпендикулярно. Однако в случае соединения с  $\text{Pr}^{3+}$  соседние «димерные фрагменты» дополнительно связаны между собой водородными связями между цианогруппой кластерного аниона одного такого фрагмента и молекулой воды, координированной к катиону  $\text{Pr}^{3+}$  второго «димерного фрагмента». Таким образом, благодаря дополнительным водородным связям, мы можем наблюдать «стягивание» димерных фрагментов и их прочное связывание, что ведет к образованию более плотной упаковки (рис. 14).

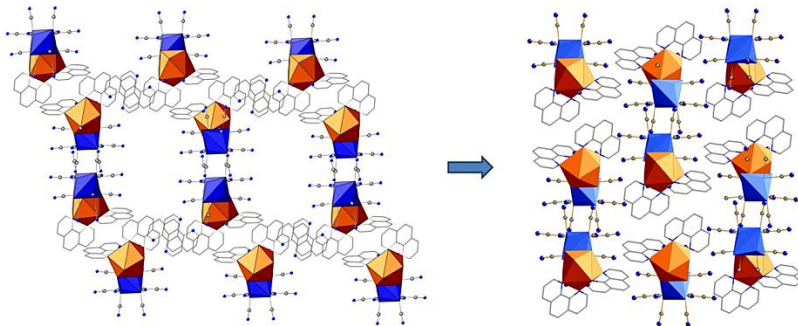


Рис. 14. Сравнительная схема упаковок соединений VIII и IX.

В случае соединения  $(\text{phenH})[\{\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{phen})\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]\cdot \text{H}_2\text{O}$  (XVI) также наблюдается упаковка, не содержащая полостей канального типа, что может быть связано с двумя факторами: с жесткими условиями проведения синтеза ( $T = 140^\circ\text{C}$ ), приведшими к образованию дополнительной водородной связи между соседними «димерными фрагментами», и тем, что, обладая меньшим ионным радиусом, катион  $\text{Yb}^{3+}$  координирует лишь одну молекулу фенантролина, что значительно уменьшает количество  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий в упаковке.

Как было сказано выше, температура проведения синтеза может влиять на укладку структурных мотивов в упаковке. Дальнейшее повыше-

ние температуры приводит к изменению топологии полученных соединений. Так, в диапазоне температур от комнатной до 140°C, нами были получены соединения с островными структурами, а также соединения с 1D-структурой, основным структурным мотивом которых были линейные цепочки. Следует отметить, что во всех этих соединениях кластерный анион представлял две цианогруппы в пара-положениях для связи с катионами  $\text{Ln}^{3+}$ . Дальнейшее повышение температуры позволило увеличить количество цианогрупп кластерного аниона, участвующих в связях с катионом  $\text{Ln}^{3+}$ , до трех. Так, цепочки с лестничной структурой были получены при повышении температуры до 150-160°C. Увеличение температуры вплоть до 200°C позволило получить нам соединения со слоистой 2D- и каркасной 3D-структурами. Дальнейшее увеличение температуры не приводило к получению соединений, в которых кластерный анион задействует более трех цианогрупп для связывания с катионами  $\text{Ln}^{3+}$ , что, вероятно, связано со стерическими затруднениями, вызванными наличием в координационном окружении лантанида объемного 1,10-фенантролина.

Ранее была получена серия соединений на основе халькоцианидных кластерных анионов  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) и аквакомплексов лантанидов  $\text{Ln}^{3+}$ . Соединения кристаллизовались в 6 структурных типах. Для серу- и селен-содержащих кластерных анионов соединения представлены двумя структурными типами: с 3D- и 2D-структурами. Причем соединения на основе кластерных анионов и аквакомплексов лантанидов первой половины ряда ( $\text{Ln} = \text{La}-\text{Gd}$ ) имеют каркасную структуру. Соединения же, содержащие аквакомплексы более тяжелых лантанидов ( $\text{Ln} = \text{Tb}-\text{Lu}$ ), имеют слоистую структуру. Для соединений на основе теллур-содержащего кластерного аниона наблюдается похожая зависимость размерности структуры соединений от природы лантанида. Так, соединения, включающие аквакомплексы легких лантанидов ( $\text{Ln} = \text{La}-\text{Nd}$ ) имеют каркасные структуры, а соединения, включающие аквакомплексы более тяжелых лантанидов ( $\text{Sm}-\text{Lu}$ ) – цепочечные структуры.

В данной работе на примере серии цепочечных соединений, где в координационной сфере лантанида присутствуют молекулы объемного ароматического лиганда 1,10-фенантролина, видно, что размерность соединений, как и основной структурный мотив, не зависит от координационного числа лантанида. Несмотря на то, что структуры соединений **VIII-XVI** с общей формулой  $[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{phen})_y\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]\cdot\text{solv}$  имеют значительные различия, эти соединения имеют схожую одномерную топологию. Различия выражены в укладке структурных мотивов, что, в свою очередь, вызвано изменением взаимной ориентации лигандов из-за разного координационного числа лантанидов (рис. 5, 6). Если в случае соединений на основе кластерных анионов  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  и аквакомплексов лантанидов, координационное число  $\text{Ln}^{3+}$  являлось фактором, определяющим

размерность соединений, то введение объемных ароматических лигандов в значительной степени снижает влияние природы лантанида на размерность образующихся соединений.

### Физико-химические свойства полученных соединений

Для ряда соединений были проведены исследования люминесцентных свойств, а также была измерена температурная зависимость магнитной восприимчивости. Было показано, что порошковые образцы полученных соединений не проявляют люминесценции в видимом и ближнем ИК-диапазонах, что может объясняться эффективным тушением люминесценции катионов лантанидов координированными молекулами  $H_2O$ .

Для серии соединений **XVIII**, **XIX** и **XXI**  $\{[Gd(phen)(H_2O)_3Gd(phen)(H_2O)_2(\mu-OH)_2][Re_4Q_4(CN)_{12}]\} \cdot nH_2O$  ( $Q = S_{3,36}Te_{0,64}$ ,  $n = 0,25$ ,  $Q = Se, Te$ ,  $n = 1$ ) температурные зависимости магнитной восприимчивости регистрировались в интервале температур 2-300К. Магнитная восприимчивость для всех трех соединений в диапазоне температур 40-300К описывается законом Кюри-Вейса. Значения эффективного магнитного момента при 300К и константы Кюри хорошо согласуются с теоретическими значениями для двух катионов  $Gd^{3+}$ . Отрицательные значения констант Вейса и уменьшение значений эффективного магнитного момента ниже температуры 50К указывает на наличие слабого антиферромагнитного взаимодействия между парамагнитными центрами. Так как в структуре соединений присутствуют димерные катионные комплексы, для анализа температурной зависимости магнитной восприимчивости была использована димерная модель для двух слабозаимодействующих парамагнитных центров. Полученные данные показывают, что основные обменные взаимодействия реализуются в димерных катионных фрагментах  $\{[Gd(phen)(H_2O)_3Gd(phen)(H_2O)_2(\mu-OH)_2]^{4+}$ , изолированных друг от друга димагнитными кластерными анионами  $[Re_4Q_4(CN)_{12}]^{4-}$ .

Измерения магнитной восприимчивости для соединений **XXII - XXIV**  $\{[Ln(phen)(H_2O)_3Ln(phen)(H_2O)_2(\mu-OH)_2][Re_4Te_4(CN)_{12}]\} \cdot H_2O$  ( $Ln = Dy, Ho, Er$ ) выполнены в диапазоне температур 4-300К. Значение эффективного магнитного момента ( $\mu_{eff}$ ) для соединения, содержащего  $Dy^{3+}$ , при 300К монотонно увеличивается с понижением температуры, затем резко уменьшается при понижении температуры. Зависимость обратной магнитной восприимчивости ( $1/\chi$ ) от температуры в интервале температур 300-140К подчиняется закону Кюри-Вейса. Значения эффективного магнитного момента и константы Кюри при высоких температурах несколько выше, чем теоретические значения для двух несвязанных ионов  $Dy^{3+}$ . Увеличение значений эффективного магнитного момента ( $\mu_{eff}$ ) с понижением температуры и положительное значение постоянной Вейса указывает на преобладание обменных взаимодействий ферромагнитного

характера. Значения  $\mu_{\text{eff}}$  для соединений, содержащих  $\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ , постепенно уменьшаются с понижением температуры. Зависимости обратной магнитной восприимчивости от температуры  $1/\chi(T)$  подчиняются закону Кюри-Вейса в диапазоне температур 300-100К. Значения эффективного магнитного момента и константы Кюри при высоких температурах несколько выше, чем рассчитанные для двух несвязанных ионов  $\text{Er}^{3+}$  и для двух несвязанных ионов  $\text{Ho}^{3+}$ . Уменьшение значений эффективного магнитного момента ( $\mu_{\text{eff}}$ ) с понижением температуры и отрицательные значения постоянных Вейса указывает на преобладание обменных взаимодействий антиферромагнитного характера для этих соединений. Зависимости  $H/T$  при температурах 2 и 7К не являются линейными и не совпадают друг с другом, что указывает на наличие эффекта магнитной анизотропии для комплексов  $\{[\text{Ln}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ln}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2][\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ). Эффект анизотропии приводит к более низким значениям магнитного насыщения. Отсутствие несинфазного сигнала магнитной восприимчивости переменного тока указывает на положительное значение анизотропии для данных комплексов. Полученные данные показывают, что в соединении  $\{[\text{Dy}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Dy}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2][\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$  между ионами Dy преобладает ферромагнитное взаимодействие, в то время как для соединений  $\{[\text{Ln}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ln}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2][\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}$ ) взаимодействия между парамагнитными центрами носят антиферромагнитный характер. Также, для всех соединений наблюдался эффект магнитной анизотропии, приводящий к нелинейной зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля. Магнитная анизотропия положительна, в результате чего комплексы характеризуются низкими значениями магнитного насыщения и отсутствием медленной релаксации.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза сложных координационных соединений, включающих в себя кластерный анион  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  (Q = S, Se, Te), катионный комплекс лантанида  $\text{Ln}^{3+}$  и ароматический N-донорный лиганд. Всего получено 26 новых соединений, состав и структура которых определены при помощи набора физико-химических методов, включая определение кристаллической структуры методом рентгеноструктурного анализа.
2. Изучено влияние различных факторов на структуру соединений, таких как экспериментальные условия синтеза, особенности координационного окружения атомов лантанида, влияние ионного радиуса лантанидов.
3. Показано, что взаимодействие кластерного комплекса  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  (Q = S, Se, Te) с катионными комплексами  $\text{Ln}^{3+}$  в присутствии 1,10-фенантролина приводит к образованию соединений с различной размерностью, тем не менее, самым распространенный структурный мотив соединений это полимерные 1D-цепочки. Повышение размерности структурных мотивов соединений происходит при более жестких условиях проведения синтеза.
4. Показано, что ионный радиус лантанида не влияет на размерность полученных соединений, однако может влиять на укладку структурных мотивов в упаковке. Определяющим фактором является наличие объемного N-донорного лиганда, который приводит к понижению размерности полученных соединений. Несмотря на это большие линейные размеры кластерного аниона  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  по сравнению с моноядерными цианометаллатами позволяют получить соединения с 3D-структурой.
5. Установлено, что при проведении синтеза в относительно мягких условиях, только две CN-группы кластерного аниона  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  участвуют в образовании связей с катионами лантанидов  $\text{Ln}^{3+}$ . Повышение температуры приводит к увеличению числа цианогрупп участвующих в образовании связей с  $\text{Ln}^{3+}$  до трех. Дальнейшее увеличение числа цианогрупп участвующих в образовании таких связей, предположительно невозможно из-за стерических затруднений, связанных с наличием в координационном окружении лантанида объемного ароматического N-донорного лиганда.
6. Изучение магнитных свойств ряда соединений показало, что при низких температурах наблюдается антиферромагнитное/ферромагнитное взаимодействие между парамагнитными ионами лантанидов ( $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ).

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. Litvinova Y.M., Kuratieva N.V., Gayfulin Y.M., Logvinenko V.A., Andreeva A.Y., Korotaev E.V., Mironov Y.V. Compounds based on cluster anion  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ ,  $\text{Ln}^{3+}$  cations ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) and 4,4'-bipyridine: Synthesis, structure and properties // Polyhedron. – 2015. – V. 102. – P. 27-31.
2. Litvinova Y.M., Gayfulin Y.M., Samsonenko D.G., Piryazev D.A., Mironov Y.V. Temperature-controlled formation of oligomeric and polymeric compounds based on  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  cluster anions and  $\text{Tm}^{3+}/1,10\text{-phen}$  complex cations // J. Mol. Struct. – 2015. – V. 1107. – P. 109-115.
3. Гайфулин Я.М., Куратьева Н.В., Литвинова Ю.М., Миронов Ю.В. Синтез и строение 1D координационных полимеров на основе кластерных анионов  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  и катионных комплексов  $\text{Ln}^{3+}/\text{phen}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$ ) // Коорд. химия. – 2016. – Т. 42. – №. 7. – С. 387-392.
4. Litvinova Y.M., Gayfulin Y.M., Samsonenko D.G., Bogomyakov A.S., Hyuk Shon W., Kim S.-J., Rhyee J.-S., Mironov Y.V. Ladder coordination polymers built from  $[\{\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}\}]^{4-}$  cluster anions ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) and  $[\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2]^{4+}$  dimeric cationic fragments // Polyhedron. – 2016. – V. 115. – P. 174-179.
5. Литвинова Ю.М., Гайфулин Я.М., Самсоненко Д.Г., Миронов Ю.В. Строение ионного кластерного комплекса  $[\{\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2(\mu\text{-OH})\}_2][\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$  // Изв. АН. Сер. хим. – 2016. – Т. 10. – №. 10. – С. 2355-2357.
6. Литвинова Ю.М., Куратьева Н.В., Гайфулин Я.М., Миронов Ю.В. Синтез и строение цепочечного координационного полимера  $\{\text{Nd}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Nd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-OH})_2\}[\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}]\cdot \text{phen}\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  // Журн. структур. химии. – 2018. – Т. 59. – №. 2. – С. 442-445.
7. Litvinova Y.M., Gayfulin Y.M., Bogomyakov A.S., Samsonenko D.G., Mironov Y.V. Synthesis, Structure and Magnetism of Coordination Polymers Based on  $[\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]^{4-}$  Cluster Anions and  $[\text{Ln}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ln}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2]^{4+}$  ( $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) Dimeric Fragments // J. Clust. Sci. – 2017. – V. 28. – N. 6. – P. 3103-3114.

ЛИТВИНОВА Юлия Максимовна

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ  
КУБАНОВЫХ КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$   
(Q = S, Se, Te) И КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ РЗЭ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

---

Подписано к печати и в свет 16.10.2018

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

---

Печать офсетная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 211  
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.  
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090