

На правах рукописи

ЕРМОЛАЕВ Андрей Васильевич

**ХИМИЯ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ
КЛАСТЕРНЫХ ЦИАНОГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2017

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:

д.х.н. Миронов Юрий Владимирович заведующий лабораторией

Официальные оппоненты:

д.х.н. Фурсова Елена Юрьевна, ведущий научный сотрудник
ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН,
г. Новосибирск

д.х.н., профессор Головнев Николай Николаевич
ФГАОУ ВПО Сибирский федеральный университет
Институт цветных металлов и материаловедения, г.Красноярск

Ведущая организация

ФГБОУ ВО Московский технологический университет МИТХТ

Защита состоится «11» октября 2017 г. в 10.00
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

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

Автореферат разослан «11 августа» 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 соединения такого типа. Данные 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; 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. Рентгеноконтрастность и способность генерировать синглетный кислород могут быть использованы в медицине и биологии. Кроме этого, кластерные халькогенидные цианоккомплексы рения являются удобными «строительными блоками» для конструирования новых координационных полимеров с заданной геометрией и свойствами, обусловленными особенностями кластерного ядра, чему посвящен ряд обзоров.

В 2005 году были получены октаэдрические халькогенидные кластерные гидроксокомплексы рения $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ (Q = S, Se), для которых была изучена цитотоксичность. Данные кластерные комплексы не проявляли острого цитотоксического эффекта, что открывает возможность их использования в биологии. 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. Также было показано что кластерные комплексы $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ координируются к катионам щелочноземельных и переходных металлов с образованием полимерных структур подобно цианоккомплексам.

До начала наших исследований получены первые единичные примеры октаэдрических кластерных халькогенидных цианогидроксокомплексов рения. Их отличительной особенностью является наличие двух типов лигандов с различной функциональностью. С одной стороны, они могут оказаться удобными прекурсорами для проведения реакций лигандного обмена, 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, является актуальной фундаментальной задачей.

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 сегодняшний день имеются сведения о синтезе, строении и свойствах большого числа соединений на основе таких кластерных комплексов рения и катионных комплексов переходных металлов. По данной теме есть несколько обзоров, посвященных различным аспектам химии этих соединений. Как уже отмечалось выше, октаэдрические халькогидроксидные кластерные комплексы рения были получены существенно позднее. Высокая лабильность OH^- -лигандов в этих соединениях позволила получить целый ряд новых октаэдрических кластерных комплексов рения с органическими и неорганическими лигандами, что позволило существенно расширить круг исследуемых соединений этого класса. Число публикаций, посвященных таким комплексам, в настоящее время, намного меньше по сравнению с количеством работ, посвященных исследованию октаэдрических халькоцианидных кластерных комплексов рения. Недавно получены октаэдрические кластерные халькогенидные цианогидроксо-комплексы рения, которые включают в свой состав одновременно два типа лигандов с различной функциональностью. Сведения об изучении таких соединений весьма ограничены, что и послужило целью настоящего исследования.

Цель работы заключалась в разработке методик синтеза, получении новых октаэдрических кластерных халькогенидных цианогидроксокомплексов 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 $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) 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 состава, строения, свойств полученных координационных соединений различными методами, такими как рентгеноструктурный анализ (**РСА**), рентгенофазовый анализ (**РФА**), элементный анализ (**СНН** и **EDS**), ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия поглощения (**ЭСП**), термогравиметрический анализ (**ТГА**), люминесцентная спектроскопия.

Научная новизна. При отработке и оптимизации методик синтеза $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ (Q = S, Se) был получен новый октаэдрический халькогенидный кластерный цианогидроксиокомплекс 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 гидроксиокомплекса 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*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_4(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3,5-Me₂PzH** = 3,5-диметилпиразол).

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), реализованные в двух вариантах: использование предварительно смешанных растворов или диффузия 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 $[\{\text{Cu}(\text{bpy})_2(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{bpy})\}_2\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot \text{bpy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**bpy** = 2,2'-бипиридил), включающий смешанновалентный катионный фрагмент $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\mu\text{-CN})\text{Cu}^{\text{I}}(\text{bpy})\}^{2+}$. В соединениях $[\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Ag}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-CN})\}\{\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6\}]$ и $[\{\text{Ag}(\mu\text{-dpe})\}_4\{\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6\}] \cdot \text{dpe} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Q = S, Se; **dpe** = 1,2-ди(4-пиридил)этилен) 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 по сравнению с известными порошковыми образцами 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, ИК-спектроскопия, CHN, EDS, ЭСП, 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 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**), триэтилететрамин (**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**, **bpy**, 4,4'-бипиридил (**4,4'-bpy**), **dpe**);
- результаты по исследованию состава, строения и свойств 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 изучения структуры методом РСА, запись электронных спектров поглощения, проведение РФА, интерпретация спектроскопических данных выполнены диссертантом. Дифракционные исследования монокристаллов, а также анализ полученных данных проводились при непосредственном участии диссертанта. Обзор и анализ литературных данных по теме диссертации выполнен автором. Обсуждение и интерпретация полученных результатов, написание научных статей проводились совместно с соавторами работ и научным руководителем.

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.

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).

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 непротиворечивости 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.

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-х 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, формулируются цель и задачи работы, описывается научная новизна, методология работы, теоретическая и практическая значимость, приводятся положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой обзор литературы, в котором рассматриваются накопленные знания об октаэдрических халькоцианидных кластерных комплексах рения. В главе описаны основные подходы к синтезу октаэдрических халькоцианидных кластерных комплексов рения и их строение. Рассмотрены принципиальные направления синтеза новых соединений с участием октаэдрических халькогидроксидных кластерных комплексов рения: замещение и модификация внешних лигандов, получение координационных комплексов с участием щелочноземельных и переходных металлов, объемных органических катионов. Анализ имеющихся литературных данных привел к выводу об актуальности исследования новых смешаннолигандных кластерных цианогидроксикомплексов рения.

Вторая глава содержит характеристики использованных реагентов, материалов и оборудования, описание методик синтезов и результаты физико-химических исследований полученных соединений комплексом методов: РСА, РФА, элементного анализа на содержание легких элементов (С, Н, N, S), полуколичественного элементного анализа на тяжелые элементы, ИК-спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения, ТГА, люминесцентной спектроскопии.

В третьей главе приведены результаты исследования и их обсуждение. К началу настоящей работы были получены смешаннолигандные кластерные комплексы $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ и $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$, которые содержат одновременно и CN^- и OH^- -лиганды. Можно было ожидать, что такие соединения проявят свойства как гидроксокомплексов, так и цианокомплексов. Тиокомплекс получали реакцией деполимеризации $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_9(\text{CN})_4$, 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. Для оптимизации синтеза смешаннолигандного тиокомплекса была предпринята попытка использовать реакцию $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с KCN и CsOH , как в случае с селенидным аналогом. Оказалось, что соединение с кластерным ядром $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ не может быть получено в таких условиях, а образуется новый смешаннолигандный кластерный цианогидроксокомплекс 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) (табл. 1). Варьирование условий реакции (время, соотношение реагентов) также не привело к получению кластерного аниона с другим соотношением лигандов. Таким образом, в качестве исходных соединений для данной работы оказалось три комплекса, содержащих два типа кластерных анионов, $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) 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 (табл. 1) кластерное ядро является типичным для октаэдрических кластерных комплексов рения: шесть атомов Re образуют октаэдр, каждая грань которого координируется $\mu_3\text{-Q}$, 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 ($\text{L} = \text{CN}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}, 3,5\text{-Me}_2\text{PzH}$) (рис. 1). 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 $3,5\text{-Me}_2\text{PzH}$, в результате которой был получен молекулярный октаэдрический халькогенидный 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. 1).

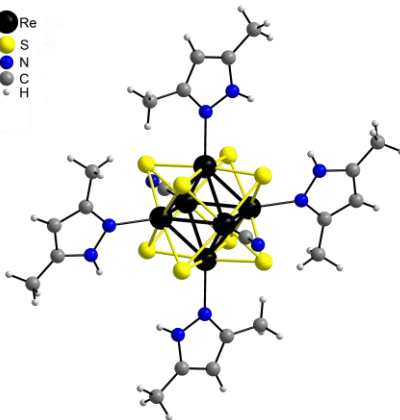


Рис. 1. Строение кластерного комплекса *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_4(\text{CN})_2]$

Т а б л и ц а 1

Список полученных соединений и методы их исследования

№	Формула	Методы исследования
1	$\text{Cs}_{2,67}\text{K}_{1,33}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, СНН, EDS, ИК, ЭСП
2	$[\text{Re}_6\text{S}_8(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_4(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, СНН, EDS, ИК, ЭСП
3	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, СНН, EDS, ИК
4	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	РСА
5	<i>транс</i> - $\{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, EDS, ИК
6	$\{[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Re}_6\text{S}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	РСА, СНН, EDS, ИК
7	$[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, СНН, EDS, ИК
8	$[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, СНН, EDS, ИК
9	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2][\{\text{Ni}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	РСА, СНН, EDS, ИК
10	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2]_{0,5}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, СНН, EDS, ИК
11	$[\text{Ni}(\text{en})_3]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, СНН, EDS, ИК
12	$[\text{Ni}(\text{en})_3]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, СНН, EDS, ИК
13	$[\text{Ni}(\text{dien})(\text{NH}_3)_3]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, СНН, ИК
14	$[\text{Ni}(\text{trien})(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 4,67\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, СНН, ИК
15	$\text{Cs}_2[\text{Cu}_2\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	РСА, EDS, ИК
16	$(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Cu}\{\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})\}\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$	РСА
17	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2][\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\}\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	РСА, EDS, ИК
18	$(\text{H}_3\text{O})_3[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})\}\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	РСА, EDS
19	$(\text{enH})(\text{enH}_2)[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})\}\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$	РСА, EDS, ИК
20	$[\text{Cu}_2(\text{en})_2(\mu\text{-CN})][\{\text{Cu}(\text{en})_3\}\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot \text{en} \cdot \text{H}_2\text{O}$	РСА, СНН, EDS, ИК
21	$[\text{Cu}_2(\text{en})_2(\mu\text{-CN})][\{\text{Cu}(\text{en})_3\}\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot \text{en} \cdot \text{H}_2\text{O}$	РСА, СНН, EDS, ИК
22	$[\text{CuCN}(\text{bpy})]_n$	РСА
23	$\{[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{bpy})]_2\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\} \cdot \text{bpy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	РСА, EDS
24	$\{[\text{Cu}(\text{bpy})]_2(\mu\text{-CN})\}[\{\text{Cu}(\text{bpy})\}_3\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$	РСА, РФА, СНН, EDS, ИК
25	$\{[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{bpy})]_2\text{Cu}(\text{bpy})\}_2\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$	РСА, РФА, СНН, EDS, ИК
26	$\{[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{bpy})]_2\text{Cu}(\text{bpy})\}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$	РСА, РФА, СНН, EDS, ИК
27	$[\text{Cu}_2(4,4'\text{-bpy})_3][\{\text{Cu}_{14}(4,4'\text{-bpy})_{15}\}\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}_4] \cdot 6(4,4'\text{-bpy})$	РСА, РФА, СНН, EDS, ИК
28	$\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-dpe})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cu}(\mu\text{-dpe})\}_2\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}$	РСА, РФА, СНН, ИК
29	$\{[\text{Ag}(\text{bpy})]\text{Ag}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-CN})\}\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}$	РСА, РФА, СНН, EDS, ИК
30	$\{[\text{Ag}(\text{bpy})]\text{Ag}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-CN})\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}$	РСА, РФА, СНН, EDS, ИК
31	$[\text{Ag}_2(4,4'\text{-bpy})_3][\{\text{Ag}_{14}(4,4'\text{-bpy})_{15}\}\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}_4] \cdot 6(4,4'\text{-bpy})$	РСА, СНН, EDS, ИК
32	$[\text{Ag}_2(4,4'\text{-bpy})_3][\{\text{Ag}_{14}(4,4'\text{-bpy})_{15}\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_4] \cdot 6(4,4'\text{-bpy})$	РСА, СНН, ИК
33	$\{[\text{Ag}(\mu\text{-dpe})]_4\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}\} \cdot \text{dpe} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, СНН, EDS, ИК
34	$\{[\text{Ag}(\mu\text{-dpe})]_4\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\} \cdot \text{dpe} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, СНН, EDS, ИК

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

Исследовано взаимодействие анионных октаэдрических халькоциано-гидроксокомплексов рения $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$, $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ и $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ с аммиачными растворами, содержащими CuCl_2 или NiCl_2 и с такими же растворами, дополнительно содержащими этилендиамин (en), диэтилентриаммин (dien) или триэтилететрамин (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. 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. 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 использовали пробирку с зауженной средней частью (подобно песочным часам).

Первым способом были получены ионные соединения: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $[\text{Ni}(\text{en})_3]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ (**11**), $[\text{Ni}(\text{en})_3]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**12**). Методика получения монокристаллов данных соединений состояла в смешении водного раствора кластерного комплекса с водно-аммиачным раствором, содержащим Cu^{2+} или Ni^{2+} и en. Сразу после смешения образовывался нерастворимый осадок (рентгеноаморфный по данным РФА), который отфильтровывали. После этого полученный раствор оставляли упариваться при комнатной температуре. В течение нескольких дней на дне и стенках стакана образовывались кристаллы. Отметим, что для октаэдрических халькоцианидных кластерных комплексов рения не были описаны соединения с $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_m]^{2+}$, тем не менее, мы ожидали, что при реакции $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$ с водно-аммиачным раствором Cu^{2+} атомы меди будут координированы CN^- -лигандами кластерного комплекса. В полученном нами соединении **3** координационная сфера атома меди в катионе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ дополняется слабыми взаимодействиями с $\mu_3\text{-S}$ атомами, принадлежащими разным кластерным анионам, а координации к CN^- не происходит. Эти взаимодействия вместе с водородными связями $\text{N}_{\text{NH}_3}\text{-H}\cdots\text{O}_{\text{OH}}$ приводят к образованию полимерных слоев (рис. 2а).

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**) 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**). Для получения ионного соединения **4** пробирку с раствором оставляли в холодильнике для дополнительного замедления реакции. Кроме этого в систему вводили тетраметилэтилендиамин, который не входит в структуру. Молекулярное соединение **5**, синтезированное в пробирке с перетяжкой, является изотипным с $\{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, полученным ранее наслаиванием на раствор $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в глицерине водно-аммиачного раствора $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Наслаиванием водно-аммиачного раствора CuCl_2 с en или NiCl_2 с dien/trien на водный раствор $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ (Q = S, Se) 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**), $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**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**), $[\text{Ni}(\text{trien})(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 4.67\text{H}_2\text{O}$ (**14**).

При изучении термических свойств обнаружено, что разложение соединений **12**, **13**, **14** начинается практически сразу после повышения температуры относительно комнатной. 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 (рис. 2б)

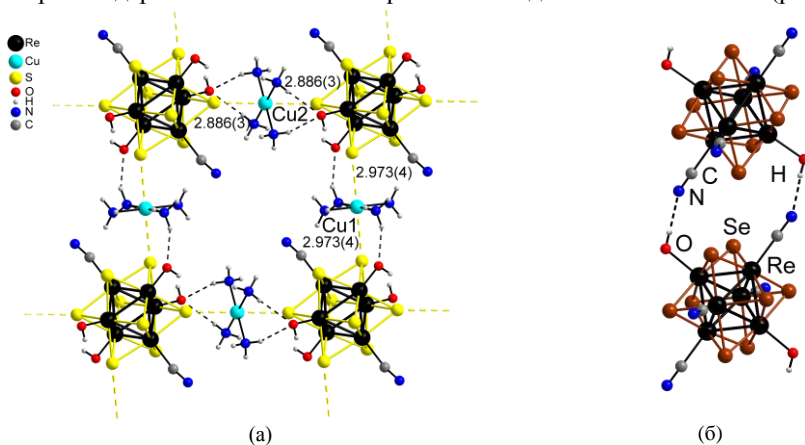


Рис. 2. Фрагмент слоя, сформированного $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$ в **3**. Пунктирной линией показаны взаимодействия $\text{Cu} \cdots \text{S}$ и водородные связи $\text{N}_{\text{NH}_3} - \text{H} \cdots \text{O}_{\text{OH}}$ (а) и межкластерные взаимодействия $\text{O} - \text{H} \cdots \text{N} - \text{C}$ в соединении **14** (б)

приводит к образованию упорядоченных ассоциатов, состоящих из кластерных анионов, что снижает прочность и разветвленность сетки водородных связей. В результате, удаление молекул воды и аммиака в соединении **14** завершается при более низкой температуре, 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).

До начала данной работы реакцией водного раствора $K_4[Re_6Se_8(CN)_6] \cdot 3.5H_2O$ с водным раствором $Cu(en)_2Cl_2$ методом встречной диффузии в геле в U-образной трубке получен зигзагообразный цепочечный полимер $[\{Cu(H_2O)_{0.5}(en)_2\}\{Cu(en)_2\}Re_6Se_8(CN)_6] \cdot 3H_2O$. Аналогичное строение цепочек, в которых кластерные анионы связаны через $\{Cu(en)_2\}^{2+}$, наблюдается в **7** и **8** (рис. 3). Отличие заключается в том, что в **7** и **8** катион $[Cu(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$ находится в полостях между цепочками.

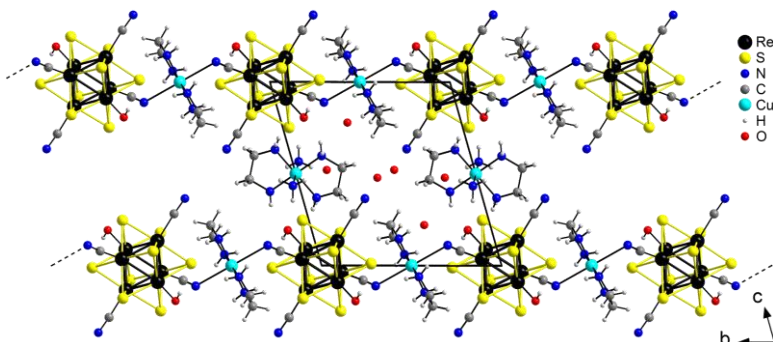


Рис. 3. Фрагмент упаковки $[Cu(en)_2(H_2O)_2][\{Cu(en)_2\}Re_6S_8(CN)_4(OH)_2] \cdot 5.5H_2O$

В аналогичной системе $[Re_6S_8(OH)_6]^{4-} - [Cu(en)_2]^{2+}$ не образуются соединения, в которых наблюдалась бы координация OH^- -лигандов кластерного аниона к иону Cu^{2+} (например, в соединении **6** (см. табл. 1) полимерная цепь формируется за счет координации Cu^{2+} атомами S, входящих в состав кластерного ядра). Это дает основание полагать, что образование анионных цепочек $[\{Cu(en)_2\}Re_6Q_8(CN)_4(OH)_2]^{2-}$, наряду с изолированными катионами $[Cu(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$ 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 $[\{Cu(H_2O)_{0.5}(en)_2\}\{Cu(en)_2\}Re_6Se_8(CN)_6] \cdot 3H_2O$. 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.

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

Впервые были изучены реакции октаэдрических халькогенидных кластерных циано- и цианогидроксикомплексов 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, 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 набором координационных чисел, характерных для Cu^+ и Ag^+ (2, 3, 4), что позволило надеяться на получение новых типов координационных соединений. Координационные полимеры на основе Ag(I) с органическими лигандами, в том числе bpy , 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. Все это явилось предпосылкой к использованию Ag(I) для построения металлоорганических каркасов. Экспериментально было установлено, что оптимальная температура синтеза в этих реакциях $\sim 150^\circ\text{C}$. Это связано с тем, что при более высокой температуре возможно разрушение стеклянной ампулы вследствие повышения давления паров, а при более низкой – требуется большее время для синтеза и уменьшается выход кристаллического продукта реакции. В найденных 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. 5а и рис. 5б, соответственно). 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 ожидается 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. 6). 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. 7а) (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**)

и молекулярные соединения $[\text{Cu}_2(\text{en})_2(\mu\text{-CN})][\{\text{Cu}(\text{en})\}_3\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6] \cdot \text{en} \cdot \text{H}_2\text{O}$
 (Q = S – **20**, Q = Se – **21**) (рис. 7б).

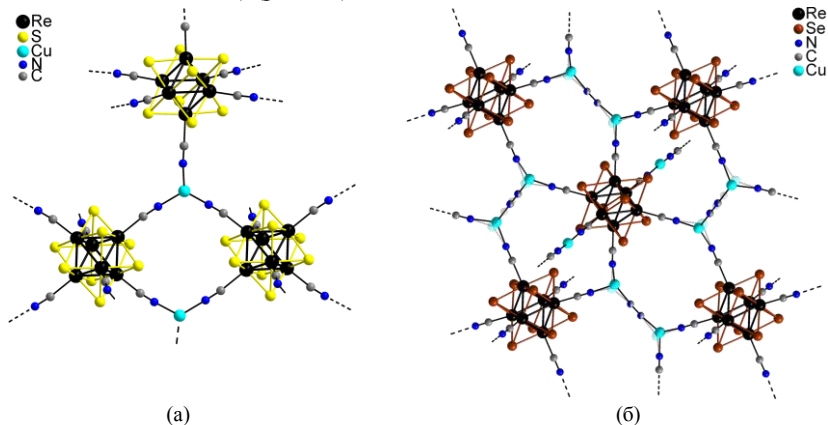


Рис. 5. Фрагмент $[\text{Cu}_2\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{2-}$ в **15** (а) и фрагмент $[\text{Cu}\{\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}^{2-}$ в **16** (б)

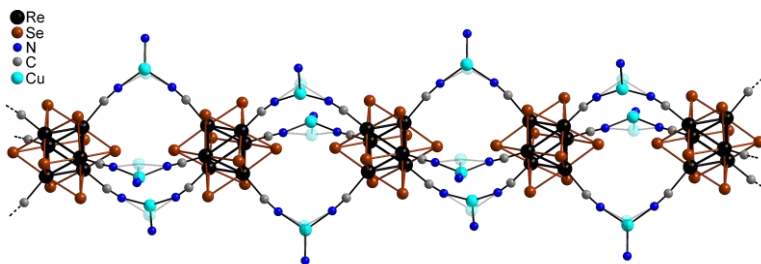


Рис. 6. Фрагмент полимерной цепи $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^-$ в **17**

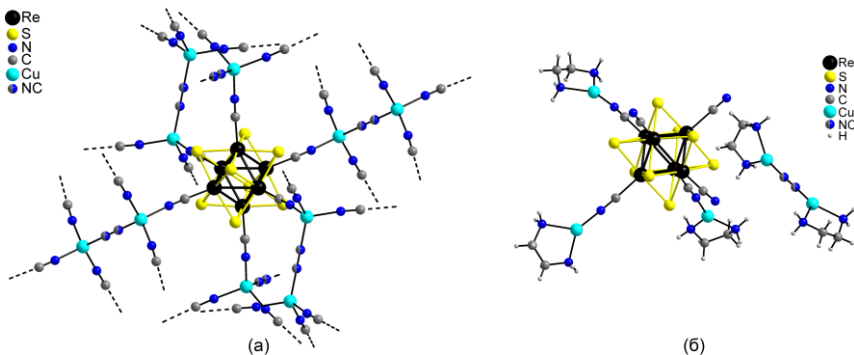


Рис. 7. Фрагмент $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}^{2-}$ в **18** (а) и строение катионного комплекса $[\text{Cu}_2(\text{en})_2(\mu\text{-CN})]^+$ и анионного комплекса $[\{\text{Cu}(\text{en})\}_3\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^-$ в **20** (б)

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. Одним из важных свойств таких комплексов является наличие люминесценции. Известно, что октаэдрические кластерные комплексы рения также люминесцируют, что вызывало интерес к изучению соединений, содержащих одновременно октаэдрический кластерный анион и катионный комплекс 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 $[\text{Cu}(\text{bpy})]_n$ (**22**). По результатам этого исследования можно сделать вывод о несомненном влиянии присутствующего в системе $\text{CuCN}-\text{bpy}$ 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 были получены 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**) (рис. 8) и полимеры цепочечного строения $[\{\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{bpy})\}_2\{\text{Cu}(\text{bpy})\}_2\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]$ (Q = Se – **25**, Q = Te – **26**) (рис. 9). В качестве побочного продукта было обнаружено соединение **22**. В случае тио-комплекса в ходе реакции происходило

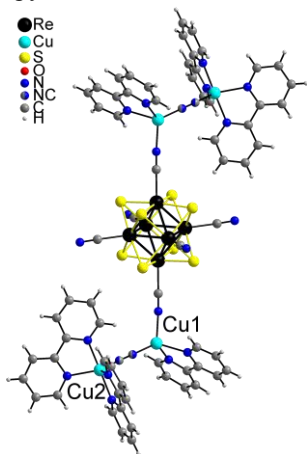


Рис. 8. Строение молекулярного $[\{\text{Cu}(\text{bpy})_2(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{bpy})\}_2\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$ комплекса в **23**

окисление части Cu(I) до Cu(II) с образованием катионного фрагмента $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\mu\text{-CN})\text{Cu}^{\text{I}}(\text{bpy})\}^{2+}$. При повышении температуры реакции до 170°C и замене атмосферы воздуха на аргон соединение **22** в продуктах реакции не обнаружено. 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. 10).

Было обнаружено, что реакция кластерного комплекса с AgCN и bpy при 150°C приводит к образованию новых изоструктурных полимеров $[\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Ag}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-CN})\}\{\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6\}]$ (Q = S – **29**, Q = Se – **30**) (рис. 11), в которых кластерные анионы объединяются мостиковыми катионными фрагментами $\{\text{Ag}(\text{bpy})\}^+$ и $\{\text{Ag}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-CN})\}^{3+}$ в координационный полимер сложного строения. В катионном фрагменте $\{\text{Ag}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-CN})\}^{3+}$ обнаружены взаимодействия $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$, являющиеся структурообразующими.

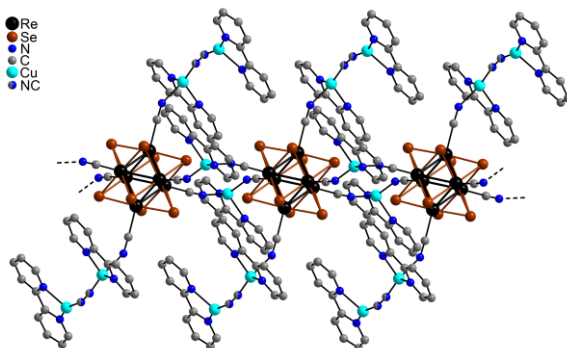


Рис.9. Фрагмент полимерной цепи в **25**, атомы водорода не показаны

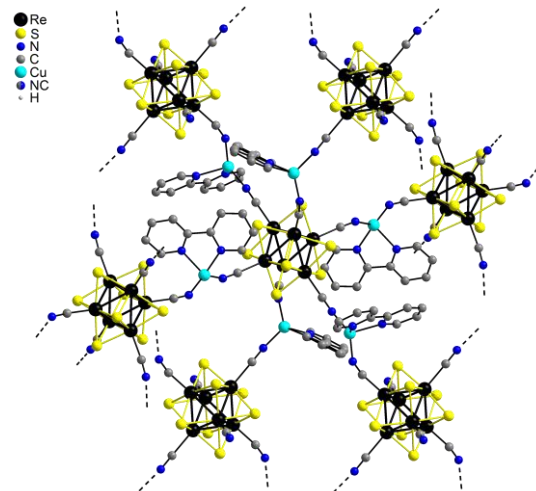


Рис. 10. Фрагмент 3D-каркаса, образованный $[\{Cu(bpy)\}_3Re_6Se_8(CN)_6]^-$ анионами в **24**, атомы водорода не показаны

Согласно литературным данным, использование 4,4'-бипиридила (4,4'-bpy) и 1,2-ди(4-пиридил)этилена (dpe) в реакциях с октаэдрическими халькогенидными кластерными комплексами рения приводит к получению пористых соединений. В данной работе в результате реакции $K_{2.75}Cs_{1.75}[Re_6Se_8(CN)_4(OH)_2] \cdot H_2O$ с CuCN и 4,4'-bpy или dpe в гидротермальных условиях получены координационные полимеры сложного строения $[Cu_2(4,4'-bpy)_3][\{Cu_{14}(4,4'-bpy)_{15}\}\{Re_6Se_8(CN)_6\}_4] \cdot 6(4,4'-bpy)$ (**27**) (рис. 12), $[\{Cu_2(\mu-dpe)(H_2O)_2\}\{Cu(\mu-dpe)\}_2\{Re_6Se_8(CN)_6\}]$ (**28**) (рис. 13). В таких же условиях соединения с использованием AgCN не образуются.

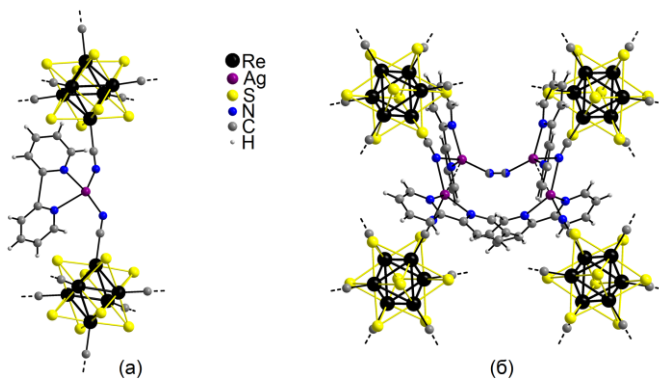


Рис. 11. Фрагмент координационного полимера **29**, в котором кластерные анионы соединены катионами $\{\text{Ag}(\text{bpy})\}^+$ (а) и $\{\text{Ag}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-CN})\}^{3+}$ (б)

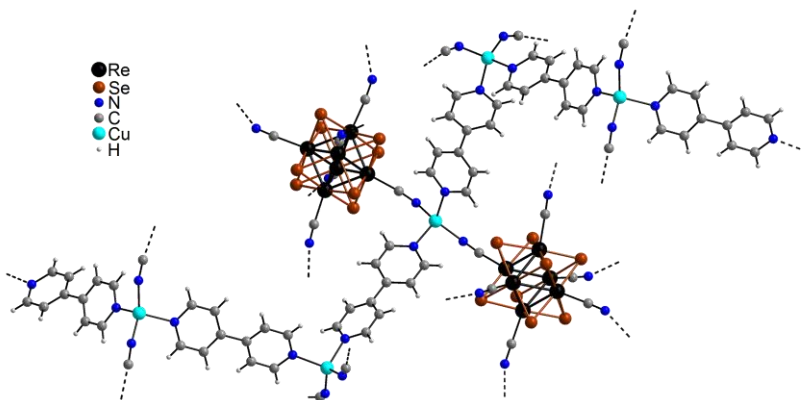


Рис. 12. Фрагмент анионного каркасного полимера $[\{\text{Cu}_{14}(\mu\text{-bpy})_{15}\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_4]^{2-}$ в **27**

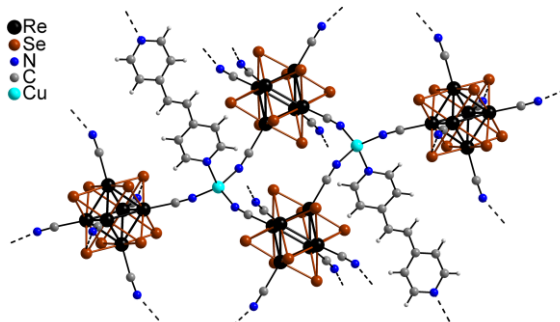


Рис. 13. Фрагмент полимера $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-dpe})(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{Cu}(\mu\text{-dpe})_2\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$ в **28**

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 $[\{\text{Ag}(\mu\text{-dpe})\}_4\{\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6\}]\text{dpe}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**34**) (Q = S – **33**, Q= Se – **34**) (рис. 14). Соединения **27**, **31** и **32** изоструктурны.

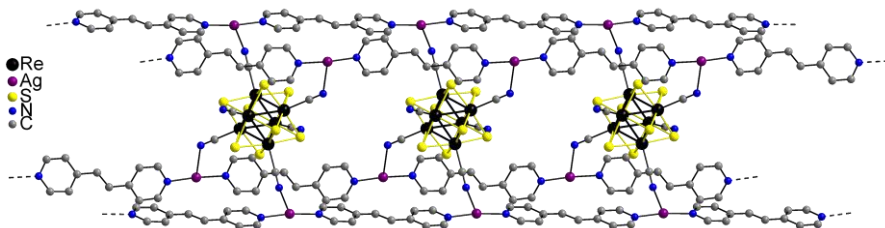


Рис. 14. Фрагмент цепочечного полимера $[\{\text{Ag}(\mu\text{-dpe})\}_4\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}]$ в соединении **33**, атомы водорода не показаны

Между соседними атомами серебра наблюдаются взаимодействия $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$. Впервые полученные соединения, включающие в состав октаэдрические кластерные комплексы рения и комплексные катионы меди (I) и серебра (I), открывают возможности для целенаправленного получения люминесцентных пористых материалов, что требует дальнейшего исследования.

Люминесцентные свойства

На сегодняшний день детально изучены люминесцентные свойства для различных ионных и молекулярных соединений на основе октаэдрических кластерных халькогенидных комплексов рения. Показано, что кластерные комплексы 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. Согласно расчетам, люминесценция в октаэдрических халькогенидных кластерных комплексах рения происходит из триплетного возбужденного состояния, причем как низшая свободная молекулярная орбиталь, так и высшая занятая молекулярная орбиталь в основном сосредоточены в кластерном ядре. В данной работе были изучены люминесцентные свойства для ряда синтезированных соединений. Фотофизические характеристики, такие как максимальные длины волн максимумов спектров эмиссии ($\lambda_{\text{эм}}$), квантовые выходы ($\Phi_{\text{эм}}$) и времена жизни ($\tau_{\text{эм}}$) показаны в табл. 2. 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 $\text{Re}-\text{CN}-\text{M}$ мостики, о люминесцентных свойствах таких соединений сведения отсутствуют. 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.

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 ₄ N) ₄ [Re ₆ S ₈ (CN) ₆] [1] в дихлорметане	~745	5.85	0.021
(Bu ₄ N) ₄ [Re ₆ Se ₈ (CN) ₆] [1] в дихлорметане	~735	14.1	0.049
K ₄ [Re ₆ S ₈ (OH) ₆]·8H ₂ O (pH ~ 13) [2] в воде	~655	2.2	0.010
K ₄ [Re ₆ S ₈ (OH) ₆]·8H ₂ O (pH ~ 7) [2] в воде	~665	1.1	0.003
K ₄ [Re ₆ S ₈ (OH) ₆]·8H ₂ O (pH ~ 1) [2] 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
$Cs_{2.75}K_{1.25}[Re_6Se_8(CN)_4(OH)_2] \cdot H_2O$ [3] в твердом состоянии	~710	$\tau_1 = 2.3$ (0.62) $\tau_2 = 0.69$ (0.38)	0.056
<i>транс</i> -[Re ₆ S ₈ (3,5-Ме ₂ РzН) ₄ (CN) ₂]·2H ₂ O (2) в DMF	~725	5.9	0.016
<i>транс</i> -[Re ₆ S ₈ (3,5-Ме ₂ РzН) ₄ (CN) ₂]·2H ₂ O (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 (μ-CN)} ₄ {Re ₆ S 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 (μ-CN)} ₄ {Re ₆ Se 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 ₆ S ₈ (CN) ₆ } ₄ ·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 ₆ Se ₈ (CN) ₆ } ₄ ·6(4,4'-bpy) (32) в твердом состоянии	~730	$\tau_1 = 13.4$ (0.33) $\tau_2 = 3.13$ (0.67)	0.030
[{Ag(μ-dpe)} ₄ {Re ₆ S ₈ (CN) ₆ } ₄]·dpe·5H ₂ O (33) в твердом состоянии	~720	$\tau_1 = 4.33$ (0.19) $\tau_2 = 0.77$ (0.81)	0.010
[{Ag(μ-dpe)} ₄ {Re ₆ Se ₈ (CN) ₆ } ₄]·dpe·5H ₂ O (34) в твердом состоянии	~725	$\tau_1 = 5.74$ (0.30) $\tau_2 = 1.55$ (0.70)	0.010

[1]. 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.

[2]. 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 [Re₆Q₈(H₂O)_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.

[3]. Mironov Y.V., Brylev K.A., Kim S.-J., Kozlova S.G., Kitamura N., Fedorov V.E. Octahedral cyanohydroxo cluster complex *транс*-[Re₆Se₈(CN)₄(OH)₂]⁴⁺: Synthesis, crystal structure, and properties // Inorg. Chim. Acta. – **2011**. – V. 370. – No. 1. – P. 363-368.

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 ее гашению. Обнаружен интересный факт – порошкообразные образцы полимерных циано-мостиковых соединений $[\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Ag}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-CN})\}\{\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6\}]$, $[\text{Ag}_2(4,4'\text{-bpy})_3][\{\text{Ag}_{14}(4,4'\text{-bpy})_{15}\}\{\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6\}_4] \cdot 6(4,4'\text{-bpy})$, $[\{\text{Ag}(\mu\text{-dpe})\}_4\{\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6\}] \cdot \text{dpe} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Q} = \text{S}$ – **29**, **31**, **33**, $\text{Q} = \text{Se}$ – **30**, **32**, **33**, соответственно) обладают эмиссией в области длин волн $\sim 550\text{--}950$ нм, типичной для октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения. Более того, время жизни эмиссии **29** оказалось наибольшим в сравнении с ранее изученными октаэдрическими кластерными халькогенидными комплексами рения.

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 цианогидрококомплексов рения с комплексными катионами меди (I) и серебра (I) (Cu(en)^+ , Cu(bpy)^+ , $\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})^+$, Cu(dpe)^+ , Ag(bpy)^+ , $\text{Ag}(4,4'\text{-bpy})^+$, Ag(dpe)^+ и др.). Получено 19 новых соединений молекулярного, цепочечного и каркасного строения. Впервые получен молекулярный кластерный комплекс $[\{\text{Cu}(\text{bpy})_2(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{bpy})\}_2\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot \text{bpy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, содержащий смешанновалентный 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.

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 $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$). 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.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Ермолаев А.В., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В. Структура нового молекулярного кластерного комплекса рения *транс*- $[\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\}_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2\}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // Журн. структур. химии. – 2011. – Т. 52, №. 6. – С. 1161-1163.
2. 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, $[\text{Ni}(\text{en})_3]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ni}(\text{en})_3]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ // J. Molec. Struct. – 2012. – V. 1014. – P. 57-62.
3. Миронов Ю.В., Яровой С.С., Ермолаев А.В., Брылев К.А. Комплексы на основе анионных халькогенидных октаэдрических кластеров рения и катионов $[\text{M}(\text{En})_2]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$) // Коорд. химия. – 2012. – Т. 38, №. 4. – С. 276-284.
4. Mironov Y.V., Brylev K.A., Smolentsev A.I., Ermolaev A.V., Kitamura N., Fedorov V.E. New mixed-ligand cyanohydroxo octahedral cluster complex *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$, its luminescence properties and chemical reactivity // Rsc Adv. – 2014. – V. 4. – No. 105. – P. 60808-60815.

5. Ермолаев А.В., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В. Полимеры на основе анионных октаэдрических кластерных халькоцианогидроксокомплексов рения и катионов $[\text{Cu}(\text{En})_2]^{2+}$ // Коорд. химия. – 2014. – Т. 40, №. 8. – С. 487-493.
6. 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.
7. 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.
8. Ермолаев А.В., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В. Синтез и физико-химические исследования соединений на основе катионов $[\text{Ni}(\text{Dien})(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{Trien})(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ и октаэдрического кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ // Коорд. химия. – 2016. – Т. 42, №. 11. – С. 700-706.

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. Коцеевой О.С. (аналитическая лаборатория) за проведение элементного анализа на содержание легких элементов (C, H, N, S); к.х.н. Даниловичу В.С. (лаборатория эпитаксиальных слоев) и к.ф.-м.н. Кучумову Б.М. (лаборатория химии летучих координационных и металлорганических 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.

ЕРМОЛАЕВ Андрей Васильевич

ХИМИЯ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ
КЛАСТЕРНЫХ ЦИАНОГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 19.06.2017

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

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 246
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090