

на соотв. описании

На правах рукописи

ЯРОВОЙ Спартак Сергеевич

**ХАЛЬКОБРОМИДНЫЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ
КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ (III)**

02.00.01 — неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск 2000

Работа выполнена в Институте неорганической химии
Сибирского отделения Российской академии наук

Научные руководители

доктор химических наук, профессор В.Е. Федоров
кандидат химических наук, с.н.с. Ю.В. Миронов

Официальные оппоненты

доктор химических наук, профессор В.В. Волков
доктор химических наук, профессор С.Д. Кирик

Ведущая организация

Новосибирский государственный университет

Защита состоится “__” ноября 2000 г. в 10. 00
на заседании диссертационного совета Д 002.52.01
в Институте неорганической химии СО РАН по адресу:
просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Института неорганической химии СО РАН

Автореферат разослан “__” октября 2000 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Л.М. Буянова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Настоящее исследование выполнено в области синтетической и структурной химии кластерных халькогалогенидных комплексов рения. Интенсивно развивающаяся химия халькогалогенидных комплексов переходных металлов, включая металлокластерные соединения, представляет большой интерес в связи с поисками подходов к направленному регулированию свойств соединений со смешанными лигандами и с целью более глубокого понимания закономерностей образования соединений сложного состава. С практической точки зрения халькогенидные и халькогалогенидные комплексы рения представляют несомненный интерес в химической технологии, и прежде всего, в катализе. Например, некоторые сульфидные комплексы рения значительно превосходят по активности сульфиды молибдена и кобальта, широко используемые в процессах десульфуризации нефтей; при этом они обладают чрезвычайно высокой устойчивостью по отношению к "отравлению". Кластерные халькогенидные комплексы рения могут быть использованы для эффективного отделения рения от молибдена, поскольку известно, что их низковалентные состояния существенно отличаются по своей химии. Наконец, кластерные комплексы малых размеров можно рассматривать как "строительные блоки", которые с успехом используются при целенаправленном получении более крупных кластеров. Ввиду этого развитие новых методов синтеза и систематическое изучение кластерных халькогалогенидов рения с привлечением методов ЯМР и рентгеноструктурного анализа представляют несомненный интерес.

Цель работы. Цель настоящего исследования состояла в синтезе новых тио- и селенобромидных кластерных соединений рения, в систематическом изучении их структуры и свойств, в получении новых фундаментальных данных в области кластерной химии рения.

Научная новизна. Изучено взаимодействие в системах $\text{Re}-\text{X}-\text{Br}$ и $\text{Re}-\text{X}-\text{Br}-\text{MBr}$, где $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{M} =$ щелочной металл; определены условия образования и составы кластерных тио- и селенобромидных комплексов. Предложены и развиты новые оригинальные подходы к синтезу соединений, содержащих тиобромидные и селенобромидные кластерные анионы. С использованием разработанного метода конденсации кластерных фрагментов получен первый биоктаэдрический

кластер Re_3 , неизвестный ранее в кластерной химии рения. Синтезировано 23 новых кластерных соединения рения, из которых 16 охарактеризовано методом рентгеноструктурного анализа на монокристаллах.

Практическая значимость. Разработка оригинальных методов синтеза новых кластерных соединений рения с различными типами лигандов, установление строения и изучение их свойств является вкладом в фундаментальные знания в области кластерной химии не только рения, но и других металлов начала переходных рядов. Полученные фундаментальные знания о закономерностях образования и взаимных превращениях могут быть положены в основу методов разделения и очистки.

На защиту выносятся:

- оригинальные данные по методам синтеза, строению и химическим свойствам октаэдрических титобромидных и селенобромидных комплексов рения(III);
- результаты изучения реакций конденсации трёхъядерного кластера рения Re_3Br_6 , приводящие к образованию шестиядерных октаэдрических и девятиядерного биоктаэдрического кластеров рения;
- результаты изучения образования различных химических форм кластерных анионов $\{[Re_6Se_{8-n}Br_n]Br_6\}^{n-}$ в расплавах бромидов щелочных металлов с использованием методов рентгеноструктурного анализа и ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{77}Se .

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на Евроазиатской конференции по химическим наукам (Китай, Гуанчжоу, 1996), IX Международной конференции ЮПАК (Корея, Сеул, 1996), Конференции по химии кластерных соединений (Чебоксары, 1997), III Семинаре Азиатско-Тихоокеанской академии материалов "Азиатские приоритеты в материаловедении" (Новосибирск, 1999).

Публикации. Результаты работы опубликованы в 1 обзорной работе, 6 статьях в отечественных и международных журналах, 3 тезисах докладов на конференциях и совещаниях.

Объём и структура работы. Диссертация изложена на 179 страницах, содержит 51 рисунок и 47 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), обсуждения

экспериментальных результатов (гл. 3), выводов и списка цитируемой литературы (135 наименований).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность темы, показаны научная и практическая значимость, выбор объектов и цель исследования, сформулирована цель работы и положения, выносимые на защиту.

Первая глава является литературным обзором, в котором рассмотрено строение, синтез и методы характеристики октаэдрических кластерных халькогалогенидов рения (III), а также возможные превращения: реакции деполимеризации, замещения в кластерном ядре и замещение терминальных лигандов. Обзор литературы завершается постановкой задачи, в которой определена проблематика работы, пути ее решения.

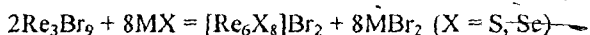
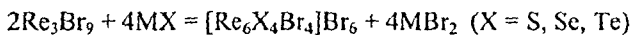
Вторая глава — экспериментальная часть. В ней представлены методики синтеза, результаты рентгеноструктурных экспериментов, данные по использованным материалам, оборудованию и методам исследования.

В третьей главе приведены экспериментальные результаты и их обсуждение. Октаэдрические кластерные комплексы рения (III) относятся к комплексам типа $[M_6L_6]L_6$. Они представлены большим набором соединений как с молекулярным, так и с полимерным строением. При этом в халькогалогенидах рения кластерное ядро $[Re_6Q_8]$ часто содержит смешанные лиганды $Q = Y+X$ ($Y = S, Se, Te$; $X = Cl, Br$). Разнообразие состава в таких комплексах можно описать общей формулой $Re_6Y_{4+n}X_{10-2n}$ $n = 0—4$ для тройных халькогалогенидов или $[Re_6Y_{4+n}X_{10-n}]^n$ для халькогалогенидных комплексов. В данной работе нами были получены и охарактеризованы ранее не изученные халькобромидные октаэдрические кластерные комплексы рения.

Синтез халькогалогенидов рения методом конденсации кластерных фрагментов

Одним из эффективных методов синтеза кластерных соединений является „конденсация” кластерных фрагментов в более высокоядерные кластеры. Нами предложен новый, в значительной степени универсальный метод синтеза октаэдрических кластерных халькогалогенидов рения $Re_6Q_4Br_{10}$ ($Q = S, Se, Te$) и $Re_6Q_8Br_2$

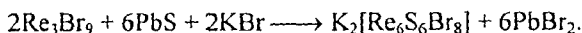
(Q = S, Se), заключающийся во взаимодействии трибромид рения с халькогенидами свинца и кадмия. Данный метод позволяет получать комплексы при достаточно низких температурах (450—550 °С) и с высоким выходом (75—95 %). Реакция заключается в конденсации трехъядерных кластерных фрагментов (образующихся из Re_3Br_9) и может быть описана уравнениями:



Конденсация Re_3Br_9 в октаэдрические кластеры обусловлена тем, что при замещении двух ионов Br^- на один ион Q^{2-} у атомов рения появляются вакантные координационные места, что, в свою очередь, делает возможным образование связей металл—металл между двумя трехугольными кластерами. В ходе данного превращения состояние окисления рения не меняется и остается равным III (электронная конфигурация d^1). В двух молекулах Re_3Br_9 , каждая из которых содержит три двойных связи $\text{Re}=\text{Re}$ ($4e^-$), число валентных электронов равняется $24e^-$, что является достаточным для образования 12 двухэлектронных связей металл—металл в октаэдрическом кластере Re_6 .

В чистом виде удается выделить только крайние формы $\text{Re}_6\text{Q}_4\text{Br}_{10}$ и $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2$, в то время как продукты синтеза промежуточных членов ряда $\text{Re}_6\text{Y}_{4+n}\text{X}_{10-2n}$ с $n = 1-3$, как правило, содержат примеси соседних фаз.

Нами также было показано, что присутствие избытка ионов брома в реакционной смеси приводит к образованию анионных форм $\{[\text{Re}_6(\text{Q}_3\text{Br}_3)]\text{Br}_6\}^-$, $[\text{Re}_6(\text{Q}_6\text{Br}_2)]\text{Br}_6\}^{2-}$, $\{[\text{Re}_6(\text{Q}_7\text{Br})]\text{Br}_6\}^{3-}$. Так, например, взаимодействие Re_3Br_9 с PbS в присутствии KBr протекает в соответствии с уравнением



Тройные халькогалогениды рения

Молекулярные комплексы $\text{Re}_6\text{Se}_4\text{Br}_{10}$ и $\text{Re}_6\text{Te}_4\text{Br}_{10}$ имеют наименьшее возможное содержание халькогена в кластерном ядре. Они структурны друг другу и ранее охарактеризованным хлоридным комплексам аналогичного состава. По данным рентгеноструктурного исследования $\text{Re}_6\text{Y}_4\text{Br}_{10}$ содержит в элементарной ячейке два независимых

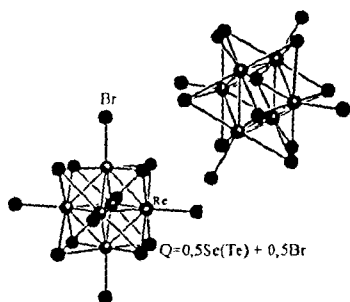


Рис. 1. Взаимное расположение кластеров в структуре $\text{Re}_6\text{Q}_4\text{Br}_{10}$. $Q = \text{Se}, \text{Te}$

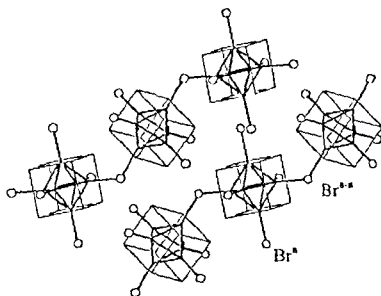


Рис. 2. Цепочечное строение кластера $\text{Re}_6\text{Se}_3\text{Br}_8$

центросимметричных изолированных нейтральных кластера $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Y})_4(\mu_3\text{-Br})_4]\text{Br}_6$ (рис. 1). Для $\text{Re}_6\text{Se}_4\text{Br}_{10}$ в силу практической неразличимости кривых атомного рассеяния Se и Br нами было принято их полностью разупорядоченное распределение по μ_3 -позициям. Для $\text{Re}_6\text{Te}_4\text{Br}_{10}$ получены данные о неравномерности распределения Te/Br — содержание теллура в μ_3 -позициях варьирует в пределах 32—64 %.

Тройной октаэдрический кластерный селенобромид $\text{Re}_6\text{Se}_3\text{Br}_8$ был получен методом высокотемпературного ампульного синтеза. Результаты структурного исследования показали, что это цепочечный полимер $[\text{Re}_6\text{Se}_3\text{Br}_3]\text{Br}_4\text{Br}_{2/2}$, изоструктурный описанным ранее соединениям $\text{Re}_6\text{Y}_5\text{Cl}_8$ ($Y = \text{S}, \text{Se}$) (рис. 2).

Соли кластерных анионов с катионами щелочных металлов

Методом высокотемпературного ампульного синтеза нами был получен ряд четверных кластерных соединений с катионами щелочных металлов. При перекристаллизации из водного раствора выделили соли следующего состава: $\text{Cs}_3[\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{Re}_6\text{S}_7\text{Br}_7]$, $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]$, $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Следует отметить, что соль с трехзарядным анионом $[\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}_7]^{3-}$ получена нами впервые.

Для строения данных соединений можно выделить некоторые общие черты:

- 1) кластерные анионы образуют слоистую упаковку;
- 2) специфических взаимодействий между анионами не наблюдается;
- 3) катионы и молекулы воды располагаются в полостях, образованных значительно более крупными кластерными анионами;
- 4) структуры, в основном, имеют ионный характер.

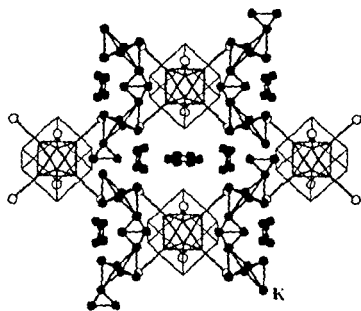


Рис. 3. Разупорядочение атомов калия в структуре $K_4[Re_6S_8Cl_6]$

Существенное различие было обнаружено при сравнении калиевых и цезиевых солей, которое можно объяснить разницей в размерах катионов K^+ и Cs^+ .

Оказалось, что в солях $K_3[Re_6S_7Br_7]$ и $K_4[Re_6S_8Cl_6]$ наблюдается значительное разупорядочение катиона K^+ , особенно в $K_4[Re_6S_8Cl_6]$ (рис. 3), где калиевые позиции образуют дискретные циклические кластеры (4- и 6-членные) и изогнутые цепочки из тетраэдрических кластеров K , имеющих общую вершину или ребро. Присущая этим структурам разупорядоченность K^+ , возможно, возникает из-за недостаточного размера катиона по сравнению с большим размером полости между кластерными анионами. Это заставляет катион сдвигаться из центра полости и занимать “нестабильные” позиции.

Иная ситуация наблюдается в структурах цезиевых солей $Cs_3[Re_6Se_7Br_7] \cdot H_2O$ и $Cs_4[Re_6S_8Br_6] \cdot 2H_2O$. В них более крупные катионы Cs^+ занимают более “стабильные позиции”.

Роль катиона в фазообразовании в системе $Re—Se—Br—MBr$

Основываясь на полученных данных для вышеописанных солей с катионами щелочного металла, мы изучили влияние катиона на фазообразование в четверных системах $Re—Se—Br—MBr$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$) в условиях высокотемпературного ампульного синтеза в избытке расплава галогенида щелочного металла. Результаты наших исследований представлены в табл. 1. Жирным шрифтом выделены основные

продукты реакций в условиях высокотемпературного ампульного синтеза в избытке расплава галогенида щелочного металла.

Как видно из табл. 1, LiBr и NaBr не принимают участия в образовании октаэдрических кластерных анионов. Калий-ион можно рассматривать как “пограничный” катион, присутствие которого в синтезе при соотношении Re:Se = 6:7 и 6:8 допускает образование молекулярных комплексов $K_3Re_6Se_7Br_7$, но при этом доля образующегося полимерного селенобромидов достаточно высока. В случае использования бромидов рубидия происходит качественный переход — при Re:Se = 6:7 образуется молекулярный комплекс $Rb_3Re_6Se_7Br_7$. При повышении содержания селена, как и в случае с CsBr, образуется два продукта: $M_3Re_6Se_7Br_7$ и полимерная соль $M_2Re_6Se_8Br_4$ (M = Rb, Cs). Отсюда можно сделать вывод, что в данной системе катионы Rb^+ и Cs^+ являются химически и кристаллографически эквивалентными. Оба рубидиевые соединения получены впервые, и для них определены параметры элементарных ячеек.

При более низком отношении рений/селен в системах Re—Se—Br—(KBr/CsBr) происходит образование молекулярных комплексов. В данном случае разница между катионами заключается во влиянии на соотношение концентраций получаемых кластерных комплексов.

Т а б л и ц а 1

Фазообразование в системах Re—Se—Br—MBr

Отношение (Re:Se)/MBr	Li	Na	K	Rb	Cs
(6:8) + + 2MBr	$Re_6Se_8Br_2$	$Re_6Se_8Br_2$	$Re_6Se_8Br_2$	$Rb_2Re_6Se_8Br_4$	$Cs_2Re_6Se_8Br_4$
(6:8) + + MBr(11б)	$Re_6Se_8Br_2$	$Re_6Se_8Br_2$	$Re_6Se_8Br_2$ $K_3Re_6Se_7Br_7$	$Rb_2Re_6Se_8Br_4$ $K_3Re_6Se_7Br_7$	$Cs_2Re_6Se_8Br_4$ $Cs_3Re_6Se_7Br_7$
(6:7) + + MBr(11б)	—	—	$Re_6Se_8Br_2$ $K_3Re_6Se_7Br_7$	$Rb_2Re_6Se_8Br_4$ $K_3Re_6Se_7Br_7$	$Cs_2Re_6Se_8Br_4$ $Cs_3Re_6Se_7Br_7$
(6:6) + + MBr(11б)	—	—	$K_3Re_6Se_7Br_7$ $K_2Re_6Se_8Br_8$	—	$Cs_3Re_6Se_7Br_7$ $Cs_2Re_6Se_8Br_8$

Жирным шрифтом выделены основные продукты реакций.

ЯМР-исследование образования химических форм в системе Re—Se—Br—MBr

Тот факт, что в продуктах высокотемпературного синтеза в присутствии избытка бромидов щелочного металла образуются хорошо растворимые в воде и органических растворителях соли, позволил нам провести их дополнительное изучение методом ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{77}Se .

Мы предположили, что в выбранной нами системе может наблюдаться равновесие между формами, имеющими различное отношение селен/бром в кластерном ядре. Подобные равновесия хорошо известны в координационной химии в реакциях ступенчатого замещения лигандов, наблюдаемых на моноядерных комплексах.

В нашем случае хорошо зарекомендовавший себя прием расшифровки ЯМР спектров через определение аддитивного влияния заместителей на исследуемое ядро оказался неприменим. При замене двухзарядного селена на однозарядный бром изменяется общий заряд кластерного ядра, и влияние заместителей оказывается более сложным, чем в простой аддитивной схеме. Были получены чистые соединения, содержащие только одну химическую форму, спектры которых послужили реперами для расшифровки более сложных систем.

Теоретически в ^{77}Se ЯМР спектре комплекса, содержащего ядро $[\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}]^{3+}$, должны быть три линии с соотношением интенсивностей 3:3:1, т.к. в кубе $[\text{Se}_7\text{Br}]$ можно выделить три неэквивалентные по отношению к заместителю группы атомов селена. В действительности в спектре ЯМР аниона $[\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}_7]^{3-}$ наблюдается только две линии: -223 и -282 м.д. с соотношением интенсивностей 4:3 (рис. 4, а). Такой фактический результат можно объяснить тем, что влияние заместителя (Br) на атомы Se, расположенные на грани и объемной диагонали куба, одинаково.

Для кластерного ядра $[\text{Re}_6\text{Se}_6\text{Br}_2]^{4+}$ возможно существование трёх изомеров, которые должны быть представлены пятью сигналами в ЯМР спектре, однако в экспериментальном спектре аниона $[\text{Re}_6\text{Se}_6\text{Br}_8]^{2-}$ присутствуют только три линии: -166 , -190 и -200 м.д. (рис. 4, б). Если использовать указанное выше предположение об одинаковом влиянии заместителя на расположенные на грани и объемной диагонали куба атомы селена, то тогда должно быть три сигнала с соотношением интенсивностей 3:2:1.

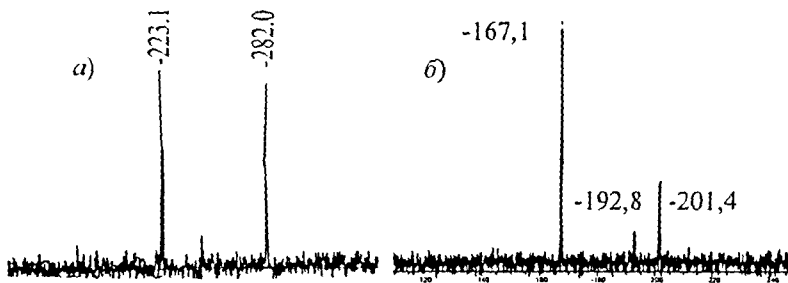
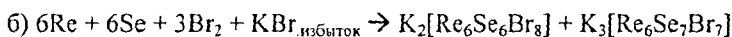
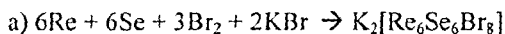


Рис. 4. ЯМР спектры анионов $[\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}_7]^{3-}$ (а) и $[\text{Re}_6\text{Se}_6\text{Br}_8]^{2-}$ (б) на ядре ^{77}Se

Как видно из спектра, отношение интенсивностей не совпадает с теоретически рассчитанной картиной. Это может объясняться существованием изомеров кластерного ядра $[\text{Re}_6\text{Se}_6\text{Br}_8]^{2-}$. Присутствие в спектре трех линий с соотношением 3:2:1 возможно в том случае, когда все возможные изомеры образуются в равном молярном соотношении.

Принципиальную разницу между синтезом, когда исходные вещества взяты в строгой стехиометрии, и взаимодействием в избытке-расплаве галогенида щелочного металла можно увидеть, сравнив продукты двух синтезов:



В случае *а* присутствует только одна форма $[\text{Re}_6\text{Se}_6\text{Br}_8]^{2-}$, а в случае *б*, при том же соотношении Re—Se—Br — две: $[\text{Re}_6\text{Se}_6\text{Br}_8]^{2-}$ и $[\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}_7]^{3-}$. Это свидетельствует о том, что в расплаве KBr происходит перераспределение лигандов между различными химическими формами, находящимися в равновесии.

Таким образом, из проведенных ЯМР исследований в совокупности с данными других методов можно сделать следующее заключение. При высоких температурах в реакциях с избытком MBr наблюдается равновесие между отдельными химическими формами вследствие растворимости соединений в расплавах MBr . При этом формы $[\text{Re}_6\text{Se}_6\text{Br}_8]^{2-}$ и $[\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}_7]^{3-}$ оказываются доминирующими, в то время как анионы

$[\text{Re}_6\text{Se}_5\text{Br}_9]^-$ и $[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_6]^{4-}$ практически не обнаруживаются в заметных количествах. Наблюдаемые соотношения форм, по-видимому, объясняются величинами констант соответствующих равновесий.

Соли трехзарядных кластерных анионов $[\text{Re}_6\text{Y}_7\text{X}_7]^{3-}$ ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) с комплексными катионами $[\text{LnL}_8]^{3+}$

С целью выяснения особенностей упаковки кластерных октаэдрических анионов в солях с различными катионами в настоящей работе получена серия соединений, содержащих кластерные анионы $[\text{Re}_6\text{Y}_7\text{X}_7]^{3-}$ ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$) и крупные комплексные катионы $[\text{Ln}(\text{DMFA})_8]^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Pr}, \text{Yb}, \text{Gd}$) (рис. 5, а) и $[\text{Th}(\text{DMCO})_7\text{Cl}]^{3+}$ (рис. 5, б). Оказалось, что практически со всеми Ln кристаллизуются изоструктурные комплексы. Это свидетельствует о том, что природа Ln^{3+} и, в частности, величина ионного радиуса почти нивелируется большими размерами его координационного окружения.

РЗЭ, для которых получены изоструктурные соли состава $[\text{Ln}(\text{DMFA})_8][\text{Re}_6\text{Y}_7\text{X}_7]$, выделены жирным шрифтом.

$\text{Y} = \text{S}$

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	-----------	----	----	----	----	-----------	----	----

$\text{Y} = \text{Se}$

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	-----------	----	----	----	----	-----------	----	----

В случае солей с кластерным анионом $[\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}_7]^{3-}$ нами был получен ряд изоструктурных солей состава $[\text{Ln}(\text{DMFA})_8][\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}_7]$. Однако соли, содержащие крайние члены ряда лантаноидов, а именно La и Lu, дают отличные от других дифрактограммы. Возможно, в этих соединениях реализуется другое координационное число лантаноида и, соответственно, меняется состав комплексного катиона. Следует отметить избирательность комплексного катиона $\text{Ln}(\text{DMF})_8^{3+}$, образующего соли только с изозарядным анионом, выделяя его из смеси, содержащей двух-, трёх- и четырёхзарядные кластерные анионы.

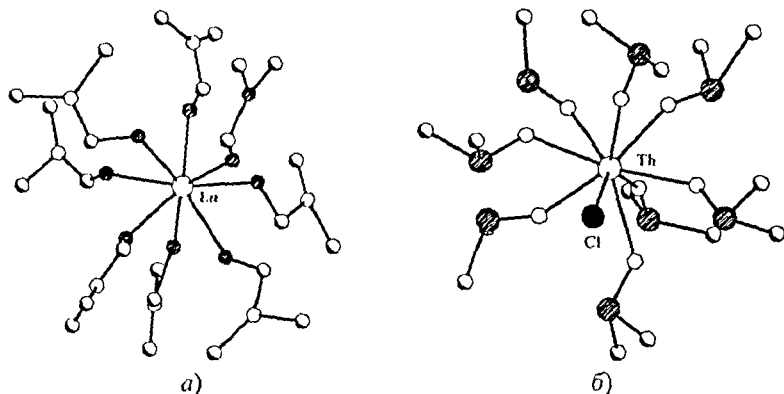


Рис. 5. Общий вид комплексных катионов $\text{Ln}(\text{DMFA})_8]^{3+}$ (а) и $[\text{Th}(\text{DMSO})_7\text{Cl}]^{3+}$ (б).

По аналогии с бромидными комплексами был получен $[\text{Th}(\text{DMSO})_7\text{Cl}][\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Cl}_7]$.

Следует отметить общую черту для всех полученных нами структур солей с комплексными катионами: катионы и анионы образуют равноправные чередующиеся слои, связанные между собой ионными и вандер-ваальсовыми связями.

Помимо структурных исследований, для комплексов типа $[\text{Ln}(\text{DMFA})_8][\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}_7]$ был проведен термогравиметрический анализ в атмосфере аргона с целью установления термической стабильности соединений и выяснения возможности существования комплексов с различным содержанием лигандов ДМФА во внутренней сфере комплексного катиона. Экспериментальные данные показали, что несмотря на идентичность составов исходных комплексов, их поведение при нагревании сильно различается. Термогравиметрические кривые характеризуются ступенчатыми процессами разложения. Однако интересно отметить, что для серии исследованных комплексов, содержащих Gd, Yb, Lu, первая стадия разложения сопровождается потерей 2 молекул ДМФА и образованием комплексов состава $[\text{Ln}(\text{DMFA})_6][\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}_7]$. В отличие от вышеуказанных соединений для Eu комплекса первая стадия сопровождается потерей 3 молекул ДМФА. Хотя дальнейшее нагревание комплексов (выше 200 °С) сопровождается потерями массы, которые можно связать с дальнейшим отщеплением молекул ДМФА, тем не менее в конце процесса, по-видимому, происходят более глубокие превращения, затрагивающие и кластерный анион.

Факторы, влияющие на геометрию октаэдрических кластеров Re(III)

При рассмотрении достаточно представительного ряда октаэдрических кластеров рения обнаруживается, что расстояние Re—Re в октаэдре Re_6 зависит только от внутренних лигандов, образующих куб. Эти данные отображены графически на рис. 6, на котором приведены примеры кластеров, где все μ_3 -позиции заняты одинаковыми халькогенидными лигандами. По оси абсцисс отложены порядковые номера соединений, а по оси ординат — средние значения длин связей Re—Re. Оказалось, что значения $(Re—Re)_{cp}$ лежат в достаточно узком интервале и увеличиваются при переходе от серы к селену и теллуру. Следует отметить еще один факт, а именно: в списке рассматриваемых соединений присутствуют существенно различающиеся по строению и заряду кластеры, среди которых имеются:

- 1) полимерные кластеры, связанные в структуру ромбическими фрагментами Re_2Y_2 , халькогенидными, дихалькогенидными и $(Te)_7$ мостиковыми лигандами;
- 2) молекулярные кластеры, имеющие в качестве апикальных лигандов галогенид, цианид ионы и различные нейтральные лиганды;
- 3) молекулярные кластеры с различным зарядом кластерного фрагмента $\{[Re_6Y_8]L_6\}^n$ (n изменяется от 4– до 2+), возникающим при замещении галогенидных лигандов на нейтральные.

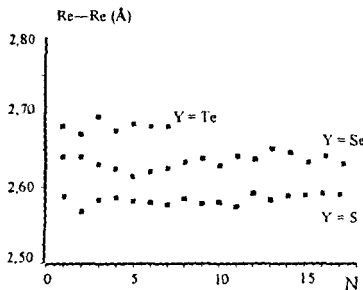


Рис. 6. Графическое отображение среднего расстояния Re—Re для ряда октаэдрических кластеров типа $[Re_6Y_8]$ ($Y=S, Se, Te$)

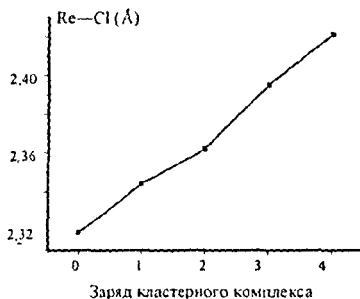


Рис. 7. Зависимость расстояния Re—Clⁿ от заряда кластерного комплекса

Однако все эти факторы не оказывают существенного влияния на расстояния Re—Re в октаэдре.

Кроме этого можно заметить, что замещение разнозарядных, но кристаллохимически близких лигандов, таких как пары S—Cl, Se—Br, также не приводит к изменению расстояния Re—Re. Таким образом, Re₆ октаэдр как бы подстраивается под размеры куба из μ₃-лигандов, размеры которого определяются расстоянием Re—(μ₃-Q), то есть лиганды (куб) выступают в роли матрицы, а их влияние можно назвать матричным эффектом.

Рассмотрим зависимость расстояний рений—апикальный лиганд. Если проводить неизозарядное замещение в кластерном ядре [Re₆Y₄X₄]⁶⁺ галогенидных лигандов на халькогенидные до состава [Re₆Y₈]²⁺, то общий положительный заряд кластерного ядра уменьшается и, соответственно, возрастает отрицательный заряд на анионных комплексах [Re₆Y₄₋₂X₄₋₂]⁻⁴⁻². Как видно из рис. 7, наблюдается увеличение расстояния Re—X^a при увеличении общего отрицательного заряда кластерного комплекса. Если кластерное ядро принять за центральный атом в классической координационной химии, то тогда мы можем рассмотреть взаимодействие апикальных лигандов с положительно заряженным ядром, как в моноядерных октаэдрических комплексах. Естественно, что увеличение положительного заряда вызывает укорочение связи металл—ионный лиганд.

Реакции деполимеризации и замещения лигандов.

Замещение внутренних и апикальных лигандов в кластерных халькобромидов рения

При взаимодействии молекулярного Re₆S₄Br₁₀ с PbS в присутствии KBr происходит замещение внутренних лигандов и образуется соль [Re₆S₇Br₇]³⁻, поскольку, в данных условиях халькогенид-ион является более нуклеофильным по сравнению с галогенид-ионом. Образующаяся соль была выделена и охарактеризована с органическим катионом в виде (PPh₄)₃[Re₆S₇Br₇]. Анион такого состава был получен нами впервые.

Подобное замещение внутреннего лиганда было нами обнаружено при попытке перевести полимер Re₆Se₃Br₈ в молекулярную форму путем кипячения в ДМФА в присутствии Bu₄NBr. Реакция деполимеризации проходит, но происходит замещение одного μ₃-бромидного лиганда на кислород при длительном кипячении.

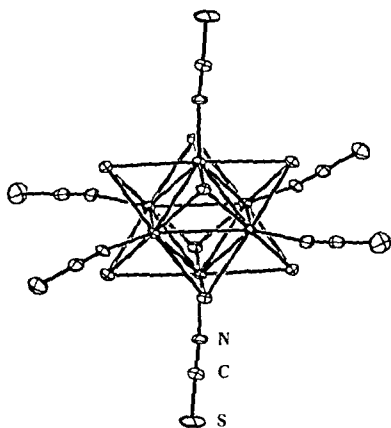


Рис. 8. Строение кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{NCS})_6]^{4-}$

ид-ионы, и основным продуктом оказывается соль, содержащая окисленный кластерный анион $\{[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{SCN})_6]^{3-}$. Но при очень медленном упаривании раствора в ДМФА соли с PPN^+ катионом было обнаружено небольшое количество оранжевых кристаллов состава $(\text{PPN})_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{SCN})_6]$, для которых проведено рентгеноструктурное исследование. Строение кластерного аниона представлено на рис. 8.

Следует отметить, что это первый октаэдрический кластерный комплекс рения с роданидным лигандом. Данные РСА показали, что основными блоками структуры являются кристаллографически идентичные кластерные анионы $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{NCS})_6]^{4-}$ и два сорта PPN^+ катионов. Молекулы диметилформамида располагаются в полостях катион-анионной упаковки. Роданидные лиганды координированы через атом азота и расположены практически перпендикулярны граням Se_8 -куба и практически линейны, угол $\text{Re}-\text{N}-\text{C}$ лишь слегка отличается от 180° .

$[\text{Re}_9\text{Se}_{11}\text{Br}_6]^{2-}$ — первый конденсированный биоктаэдрический кластер рения

В процессе дальнейшего изучения конденсации треугольного трибромид рения при взаимодействии с халькогенидами свинца и кадмия нами был получен первый девятиядерный конденсированный кластер

рения в виде дианиона $[\text{Re}_9\text{Se}_{11}\text{Br}_6]^{2-}$ (рис. 9). Пригодные для рентгеноструктурного анализа кристаллы были получены в виде PPh_4^+ соли.

Число валентных электронов, приходящихся на кластер Re_9 в данном соединении, равно 37. Это означает, что атомы рения находятся в смешанновалентном состоянии: 8Re(III) (электронная конфигурация d^4) + 1Re(II) (электронная конфигурация d^5). Анализ расстояний $\text{Re}-\text{Re}$ в биооктаэдре Re_9 показывает, что имеется три группы связей $\text{Re}-\text{Re}$: первая группа включает расстояния во внешних треугольниках Re_3 со средними значениями $2,596(1)$ и $2,594(1)$ Å соответственно. Эти расстояния являются кратчайшими в кластере Re_9 . Вторая группа — расстояния между атомами рения во внутреннем треугольнике Re_3 . Эти расстояния являются самыми длинными в кластере и равны в среднем $2,687(1)$ Å. Третья группа включает расстояния между треугольниками с расстояниями в интервале $2,645(1) - 2,663(1)$ Å. Хорошо известно, что расстояния металл—металл в октаэдрических конденсированных кластерах зависят от числа валентных электронов на атом металла, которые доступны для образования внутрикластерных связей металл—металл. Основываясь на этих данных, можно предположить, что формальная степень окисления атомов рения внешних треугольников Re_3 равна $3+$ (межатомные $\text{Re}-\text{Re}$ расстояния здесь ничем не отличаются от таковых в октаэдрических кластерах рения). Тогда среднее значение степени окисления атомов рения внутреннего треугольника Re_3 должно быть равно приблизительно $2,7$: $2\text{Re(III)} + 1\text{Re(II)}$. Интересной особенностью структуры являются протяженные цепочки кластеров вдоль кристаллографической оси c , где каждый кластерный фрагмент $[\text{Re}_9\text{Se}_{11}\text{Br}_6]^{2-}$ взаимодействует с двумя соседними кластерами посредством коротких контактов $\text{Se}\cdots\text{Br}$ через центры инверсии.

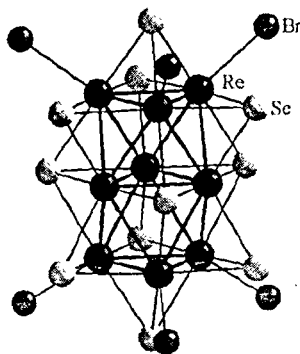


Рис. 9. Строение биооктаэдрического аниона $[\text{Re}_9\text{Se}_{11}\text{Br}_6]^{2-}$

ВЫВОДЫ

1. Комплексом физико-химических методов изучено фазообразование в наименее исследованных системах Re—Y—Br—MBr ($\text{Y} = \text{S, Se}$; $\text{M} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$), получены и охарактеризованы 23 новых тройных и четверных халькобромидных кластерных соединения рения с разнообразным составом и типом структуры.
2. Методом рентгеноструктурного анализа на монокристаллах изучено строение 16 кластерных соединений, определены их основные структурные характеристики. Установлено влияние катиона на формирование кластерных комплексов и их упаковку в кристаллических структурах различных фаз.
3. На представительных сериях родственных соединений проведен анализ важнейших межатомных расстояний Re—Re , $\text{Re—}(\mu_3\text{-L})$ и Re—L^a в октаэдрических кластерных комплексах. Выявлены факторы, определяющие величины длин связей в кластерном ядре.
4. Предложен оригинальный метод синтеза октаэдрических и биоктаэдрических кластерных комплексов конденсацией треугольных кластерных фрагментов Re_3 . Этим методом получен и структурно охарактеризован первый биоктаэдрический комплекс $[\text{Re}_9\text{Se}_{11}\text{Br}_6]^{2-}$, неизвестный ранее в кластерной химии рения.
5. Разработаны новые методы модификации октаэдрических кластерных комплексов путем замены внешних и внутренних лигандов, а также деполимеризацией кластерных материалов с разрывом мостиковых лигандов и связей типа Re_2Se_2 .
6. Проведено ЯМР спектроскопическое исследование растворимых комплексов, образующихся в системах Re—Se—Br—MBr . Получены экспериментальные доказательства существования равновесия между химическими формами различного состава в расплаве бромидов щелочных металлов (KBr, CsBr).

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Fedorov V.E., Mironov Yu.V., Fedin V.P., Naumov N.G., Yarvovoi S.S., Paek U-H., Shin S.C., Seo M.-L. New inorganic cluster materials // Proc. of IUPAC CHEMRAWN IX World Conference on The Role of Advanced Materials in Sustainable Development. Seoul, 1996. P. 267—274.

2. Fedin V.P., Imoto H., Saito T., Fedorov V.E., Mironov Yu.V., Yarovoi S.S. Molecular Octahedral Sulfido-Bromide Rhenium Clusters — Synthesis and Crystal Structures of $(PPh_4)_2(Re_6S_6Br_6 \cdot CH_3C_6H_5)$ and $(PPh_4)_3(Re_6S_7Br_7)$ // Polyhedron. 1996. V. 15. P. 1229—1233.
3. Yarovoi S.S., Mironov Yu.I., Mironov Yu.V., Virovets A.V., Fedorov V.E., Paek U.-H., Shin S.C., Seo M.-L. Synthesis of Octahedral Rhenium Cluster Chalcobromides $Re_6X_4Br_{10}$ and $Re_6X_8Br_2$ ($X = S, Se, Te$) by Condensation from Triangular Rhenium Bromide Re_3Br_9 // Mat. Res. Bull. 1997. V. 32, No. 9. P. 1271—1277.
4. Fedorov V.E., Elsegood M.R.J., Yarovoi S.S., Mironov Yu.V. $[Re_9Se_{11}Br_6]^{2-}$: the First Example of an Re_9 Condensed Cluster // Chem. Comm. 1998. P. 1861—1862.
5. Yarovoi S.S., Solodovnikov S.F., Mironov Yu.V., Fedorov V.E. Synthesis and crystal structure of a new octahedral rhenium cluster compound $Cs_3Re_6Se_7Br_7 \cdot H_2O$ // Mater. Res. Bull. 1999. V. 34, No. 8. P. 1345—1351.
6. Федоров В.Е., Наумов Н.Г., Миронов Ю.В., Вировец А.В., Артемкина С.Б., Яровой С.С. От полимерных кластерных соединений к молекулярным комплексам и обратно к полимерным кластерным материалам // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. Т. 8, № 1—2. С. 297—304.
7. Солодовников С.Ф., Федоров В.Е., Миронов Ю.В., Вировец А.В., Яровой С.С. Кристаллохимия октаэдрических кластерных халькогалогенидов рения $Re_6X_4Br_{10}$ ($X = S, Se, Te$; $Y = Cl, Br$) // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. Т. 8, № 1—2. С. 285—290.

ЛР № 020909 от 01.09.94.

Подписано к печати и в свет 18.10.2000.

Формат 60x84/16. Бумага офсетная № 1

Гарнитура «Times New Roman». Печать офсетная

Печ. л. 1,3. Уч.-изд. л. 0,85. Тираж 100. Заказ № 97.

Издательство СО РАН.

Институт неорганической химии СО РАН.
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090.