

На правах рукописи

БРЫЛЁВ Константин Александрович

**ХАЛЬКОЦИАНИДНЫЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ  
КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МОЛИБДЕНА И РЕНИЯ:  
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА**

02.00.01 —неорганическая химия

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

Новосибирск 2004

Работа выполнена в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук

**Научный руководитель**

кандидат химических наук  
Наумов Николай Геннадьевич

**Официальные оппоненты**

доктор химических наук, профессор  
Крылова Людмила Федоровна

кандидат химических наук, доцент  
Конченко Сергей Николаевич

**Ведущая организация**

Санкт-Петербургский государственный университет

Защита состоится «**22**» сентября 2004 г. в 10.00  
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01  
в Институте неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН  
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке  
Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН

Автореферат разослан «**20**» августа 2004 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук



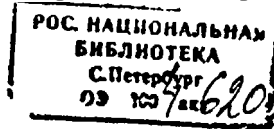
Л. М. Буянова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы..** Настоящее исследование выполнено в области синтетической и структурной неорганической химии халькоцианидных октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения. Актуальность данной работы определяется возрастающим интересом к получению различных неорганических полимерных материалов, исходя из соответствующих предшественников— «строительных блоков», обеспечивающих успешное конструирование твердых тел с заданным строением и физико-химическими свойствами. Одним из важных классов подобных предшественников являются наноразмерные халькоцианидные октаэдрические кластерные комплексы, которые при различных химических превращениях могут сохранять свою архитектуру. Поэтому систематические исследования взаимодействий известных кластерных анионов  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) и  $[\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{7-}$  с различными электрофильными комплексами переходных и постпереходных металлов, а также разработка методов синтеза новых халькоцианидных шестиядерных кластерных комплексов являются весьма актуальными. Ранее на примере комплексов  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) было показано, что взаимодействие кластерных халькоцианидов с аквакомплексами переходных металлов приводит к образованию координационных полимеров. В данной работе была использована идеология частичного блокирования координационных; мест катионных комплексов N-донорными лигандами в качестве способа понижения размерности образующихся кластерных полимерных соединений вплоть до образования островных структур.

**Цель работы** состояла: 1) в разработке методов синтеза, получении и изучении свойств новых халькоцианидных шестиядерных кластерных комплексов молибдена и рения; 2) в систематическом исследовании продуктов реакций, протекающих в растворах между анионными кластерными комплексами  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) и  $[\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{7-}$  и катионами переходных и постпереходных металлов в присутствии моно- и полидентатных N-донорных лигандов; 3) в выявлении факторов, влияющих на типы структур образующихся соединений.

**Научная новизна..** Синтезированы и охарактеризованы комплексом методов три новых халькоцианидных шестиядерных кластерных комплекса молибдена. Разработан подход к синтезу октаэдрических гетерометаллических кластерных комплексов с общей формулой  $[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ , основанный на превращении тетраэдрического кластерного ядра исходного полимера  $\text{Re}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{Te}_4$  в октаэдрическое. Изучено взаимодействие халькоцианидных октаэдрических кластерных



комплексов  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) и  $[\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{7-}$  с катионами ряда переходных и постпереходных металлов в присутствии аммиака, этилендиамина, диэтилентриамина, триэтилентетрамина, *1,2S,3S,4*-тетрааминобутана и N, N'-бис-(салицилиден)этилендиамина. При этом синтезировано 29 новых координационных-соединений, где кластерные комплексы  $[\text{M}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{n-}$  являются основными строительными блоками. Методы синтеза новых халькоцианидных шестиядерных кластерных комплексов молибдена и рения, а также соединений на их основе, их кристаллическая структура и физико-химические свойства, являются вкладом в фундаментальные знания в области координационной химии;

**Практическая значимость.** Рассмотренные закономерности образования координационных соединений с разнообразными структурами, а также исследование влияния различных экспериментальных условий на их состав и свойства могут быть использованы при направленном синтезе новых кластерных соединений. Хиральные координационные полимеры, полученные в настоящей работе и характеризующиеся наличием достаточно больших каналов, могут быть использованы для взаимодействий типа гость—хозяин с предпочтительной- сорбцией одного из оптических изомеров.

Данные по кристаллическим структурам полученных в рамках настоящего исследования соединений депонированы в банках структурных данных и являются общедоступными.

#### **На защиту выносятся:**

- оригинальные данные по синтезу, строению и свойствам солей на основе октаэдрических кластерных комплексов молибдена  $[\text{Mo}_6\text{S}_{1,2}\text{Se}_{6,8}(\text{CN})_6]^{7-}$  и  $[\text{Mo}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{7-}$ , а также данные по превращению октаэдрического кластерного комплекса  $[\text{Mo}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{7-}$  в битетраэдрический  $[\text{Mo}_6\text{S}_6(\text{CN})_{16}]^{3-}$ ;
- метод синтеза тиоцианидных октаэдрических гетерометаллических кластерных комплексов, основанный на превращении тетраэдрического кластерного ядра исходных полимерных фаз  $\text{Re}_x\text{Mo}_{4-x}\text{S}_4\text{Te}_4$  в октаэдрическое  $\{\text{Re}_y\text{Mo}_{6-y}\}$ ; строение и свойства солей  $\text{Cs}_3[\text{Re}_y\text{Mo}_{6-y}\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;
- оригинальные данные по синтезу и кристаллическому строению 29 координационных соединений на основе октаэдрических халькоцианидных кластерных комплексов молибдена и рения и катионов переходных и постпереходных металлов;
- результаты изучения закономерностей образования соединений с различными типами структур от таких факторов, как исходное соотношение реагентов, состав кластерного аниона, природа катиона и лигандов» присутствующих в растворе.

**Апробация работы.** Основные результаты работы доложены и обсуждены на III Всероссийской конференции по химии кластеров (Казань—Чебоксары, 2001); XV Украинской конференции по неорганической химии (Украина, Киев, 2001); XIII Конференции им. академика А.В. Николаева (Новосибирск, 2002); XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Украина, Киев, 2003); Международном симпозиуме «Второе поколение октаэдрических соединений металлов: новые разработки и перспективы» (Япония, Хоккайдо, 2004); Международном тематическом совещании «Наночастицы, наноструктуры и нанокompозиты» (Санкт-Петербург, 2004); IV Всероссийская конференция по химии кластеров (Иваново, 2004) и др.

**Публикации.** Результаты работы изложены в 1 обзорной работе и 8 оригинальных статьях, опубликованных в отечественных и международных рецензируемых журналах, тезисах 16 докладов на российских и международных научных конференциях.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 205 страницах, содержит 118 рисунков, 13 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), описания экспериментальных результатов и их обсуждения (гл. 3), выводов, списка цитируемой литературы и приложений, в которых приведены детали рентгеноструктурных экспериментов на монокристаллах и избранные значения длин связей и валентных углов в решенных кристаллических структурах.

Работа проводилась в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИНХ СО РАН по теме «Развитие химии кластерных, полиядерных и супрамолекулярных веществ для создания новых материалов и решение актуальных проблем энергетики, молекулярной и нанoeлектроники», в рамках проектов РФФИ, INTAS, а также при поддержке грантом Минпромнауки РФ для ведущих научных школ и грантом Северо-западного университета (США).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Первая глава** диссертации содержит литературный обзор, в котором рассмотрены основные методы синтеза и строение соединений, содержащих халькогенидные октаэдрические кластерные комплексы молибдена, вольфрама и рения. Обзор литературы завершается постановкой задачи, в которой определена проблематика работы.

**Вторая глава** — экспериментальная часть. В ней приведены методики синтеза, данные по использованным материалам, оборудованию,

методам исследования и аналитические данные. Детали рентгеноструктурных экспериментов, а также значения избранных длин связей и валентных углов в полученных кристаллических структурах даны в Приложении.

В третьей главе приведены экспериментальные результаты и их обсуждение.

## СОЕДИНЕНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ В РАБОТЕ

Впервые получены и охарактеризованы набором методов соли новых халькоцианидных шестиядерных кластерных комплексов молибдена и рения, а также сложные координационные соединения, содержащие халькоцианидные октаэдрические кластерные анионы и катионы металлов:  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Список полученных соединений

№ пп.	Формула	Методы*
1	$K_{1,5}Cs_{5,5}[Mo_6S_{1,2}Se_{6,8}(CN)_6] \cdot 8H_2O$	РСА, ИК, УФ, РФА
2	$K_7[Mo_6S_8(CN)_6] \cdot 8H_2O$	РСА, ИК, УФ, РФА, МВ
3	$(18\text{-crown-}6K)_8[Mo_6S_6(CN)_{16}] \cdot 17,5H_2O$	РСА, ЭА
4	$Cs_5[Re_{4,5}Mo_{1,5}S_8(CN)_6] \cdot 2H_2O$	РСА, ЭА, ИК, УФ, РФА, МВ
5	$[Zn(NH_3)_4]_2[Re_6Te_8(CN)_6]$	РСА, ЭА, ИК
6	$[\{Co(NH_3)_5\}_2Re_6Te_8(CN)_6] \cdot 4H_2O$	РСА, ЭА, ИК
7	$\alpha\text{-}[\{Ni(NH_3)_5\}_2Re_6Te_8(CN)_6] \cdot 4H_2O$	РСА, ЭА, ИК
8	$\beta\text{-}[\{Ni(NH_3)_5\}_2Re_6Te_8(CN)_6] \cdot 4H_2O$	РСА, ЭА
9	$[Ni(NH_3)_4(en)]_2[Re_6Te_8(CN)_6] \cdot 2H_2O$	РСА, ЭА, ИК
10	$(Et_4N)_2[Cu(NH_3)(en)]_2[\{Cu(en)_2\} \{Re_6Te_8(CN)_6\}] \cdot 2H_2O$	РСА, ЭА, ИК
11	$[\{Mn(H_2O)(en)_2\} \{Mn(en)_2\} Re_6Te_8(CN)_6] \cdot 3H_2O$	РСА, ИК
12	$[\{Cu(H_2O)(en)_2\} \{Cu(en)_2\} Re_6Se_8(CN)_6] \cdot 4H_2O$	РСА
13	$[\{Zn(H_2O)(en)_2\} \{Zn(en)_2\} Re_6Te_8(CN)_6] \cdot 3H_2O$	РСА, ЭА, ИК
14	$[\{Cd(NH_3)(en)_2\} \{Cd(en)_2\} Re_6Te_8(CN)_6] \cdot 3H_2O$	РСА, ЭА, ИК
15	$[Co(NH_3)_2(en)]_2[\{Co(en)_2\} Re_6Te_8(CN)_6] Cl_2 \cdot H_2O$	РСА, ЭА, ИК
16	$[Ni(NH_3)_2(en)_2]_2[\{Ni(NH_3)_4\} Re_6Se_8(CN)_6] Cl_2 \cdot 2H_2O$	РСА, ЭА
17	$[Ni(NH_3)_2(en)_2]_2[\{Ni(NH_3)_4\} Re_6Te_8(CN)_6] Cl_2 \cdot H_2O$	РСА, ЭА
18	$(NH_4)_2[\{Ni(en)_2\}_3 \{Re_6Te_8(CN)_6\}] \cdot 6H_2O$	РСА, ЭА
19	$[Ni(en)_3]_2[Re_6Te_8(CN)_6] \cdot 10H_2O$	РСА, ЭА, ИК
20	$[Co(dien)_2]_2[Re_6Te_8(CN)_6] \cdot 4H_2O$	РСА

21	$[\text{Co}(\text{dien})_2]_3[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА
22	$[\text{Cu}(\text{dien})_2]_2[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	РСА
23	$[\text{Cd}(\text{dien})_2]_2[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	РСА
24	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{trien})]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ИК
25	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{trien})]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$	РСА, ЭА, ИК
26	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{trien})]_2[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ИК, РФА
27	$[\{\text{Cd}_6(\text{tren})(\text{trien})_6\} \{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	РСА
28	$[\{\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{threo-tab})_2\} \{\text{Cu}(\text{threo-tab})\} \text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ИК
29	$[\{\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{threo-tab})_2\} \{\text{Cu}(\text{threo-tab})\} \text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ИК
30	$[\{\text{Cu}(\text{threo-tab})\}_2 \text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 13,5\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ИК, РФА
31	$\text{K}_4[\text{MnMo}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	РСА
32	$(\text{M}_4\text{N})_8[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2\}_3\{\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_2]$	РСА, ЭА
33	$\text{K}_3[\{\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_4\} \text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	РСА

\* Методы, которыми были охарактеризованы полученные вещества: РСЛ — рентгеноструктурный анализ, РФА — рентгенофазовый анализ, ЭА — элементный анализ, ИК — инфракрасная спектроскопия, УФ — электронная спектроскопия, МВ — измерение магнитной восприимчивости.

## НОВЫЕ ХАЛЬКОЦИАНИДНЫЕ ШЕСТИЯДЕРНЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МОЛИБДЕНА И РЕНИЯ

Разработаны методики синтеза новых халькоцианидных октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения. Соединения 1, 2 и 4 были получены взаимодействием полимерных фаз  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ ,  $\text{ZnMo}_6\text{S}_8$  и  $\text{Re}_3\text{MoS}_4\text{Te}_4$  соответственно с KCN (при синтезе комплекса! использовалась смесь цианида и роданида калия). Реакции проводились в запаянных кварцевых ампулах при температурах 650 (для 1), 600 (для 2) и 850 °С (для 4). Соединения выделялись перекристаллизацией продуктов реакций из водных растворов (в присутствии катионов  $\text{Cs}^+$  для 1 и 4). Кластерные анионы в 1, 2 и 4 имеют строение типичное для других октаэдрических кластерных комплексов типа  $\{\text{M}_6\text{Q}_8\text{L}_6\}$ : октаэдр  $\text{M}_6$  окружен восемью лигандами  $\mu_3\text{-Q}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ), образующими куб  $\text{Q}_8$ ; каждый атом металла в кластерном ядре дополнительно координирован линейным CN-лигандом, связанным через атом углерода (рис. 1). При синтезе комплексов

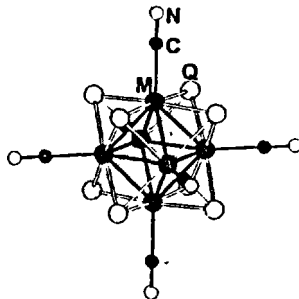


Рис. 1. Строение кластерных анионов  $[\text{M}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{n-}$

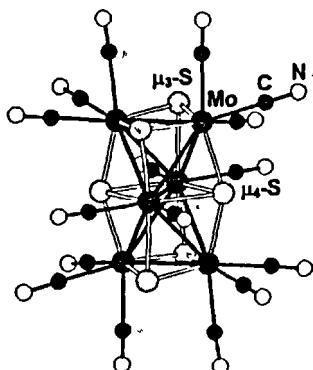


Рис. 2. Строение аниона в 3

1 и 2 происходит «вырезание» кластерного ядра из исходной полимерной фазы (при синтезе комплекса 1 происходит частичное замещение атомов халькогена в кластерном ядре). Кластерный анион  $[\text{Re}_{4,5}\text{Mo}_{1,5}\text{S}_8(\text{CN})_6]^{5-}$  в 4 является продуктом превращения тетраэдрического металлокластера  $\text{M}_4$  исходной фазы  $\text{Re}_3\text{MoS}_4\text{Te}_4$  в октаэдрический  $\text{M}_6$ .

При изучении свойств комплекса  $[\text{Mo}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{7-}$  было показано, что последовательная обработка соли  $\text{K}_7[\text{Mo}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \times 8\text{H}_2\text{O}$  (2) концентрированной серной кислотой и цианидом калия приводит к превращению комплекса  $[\text{Mo}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{7-}$  в  $[\text{Mo}_6\text{S}_6(\text{CN})_{16}]^{3-}$  (выделена соль  $(18\text{-crown-6K})_8[\text{Mo}_6\text{S}_6(\text{CN})_{16}] \cdot 17,5\text{H}_2\text{O}$  (3)). Металлокластер  $\text{Mo}_6$  в 3 может быть описан как два сочлененных по ребру тетраэдра. Четыре внешние грани  $\text{Mo}_3$  координированы атомами серы по  $\mu_3$  типу, в то время как сопряженные внутренние грани  $\text{Mo}_3$  координированы атомами серы по  $\mu_4$  типу. Дополнительно каждый атом молибдена связующего ребра битетраэдра координирован двумя CN-группами через атом углерода, остальные атомы молибдена имеют в своем лигандном окружении по три атома углерода CN-групп (рис. 2).

### КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ $[\text{Re}_6\text{Q}_6(\text{CN})_6]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

К началу наших исследований было известно, что взаимодействие халькоцианидных октаэдрических кластерных анионов  $[\text{Re}_6\text{Q}_6(\text{CN})_6]^{4-}$  (Q = S, Se, Te) с катионами переходных и постпереходных металлов в водных растворах приводит к образованию полимерных соединений на основе ковалентных  $\text{—Re—C}\equiv\text{N—M—}$  связей (M — катион переходного или постпереходного металла), в которых четыре или все шесть CN-лигандов кластерных анионов координированы к катионам металлов. В данной работе предложен подход к понижению размерности кластерных координационных полимеров (вплоть до образования ионных соединений) путем частичного (или полного) блокирования координационных мест катионов металлов лигандами, способными конкурировать с CN-группами кластерных анионов. Этот подход широко применялся в координационной химии мооядерных цианометаллатов, но является новым в химии кластерных халькоцианидов.



В работе впервые получены и структурно охарактеризованы 26 сложных координационных соединений, содержащих кластерные комплексы  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) и катионы металлов ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  или  $\text{Cd}^{2+}$ ), координационные места которых частично или полностью заняты N-донорными лигандами: аммиаком, этилендиамином (en), диэтилентриамином (dien), триэтилентетраамином (trien),  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\beta''$ -триаминотриэтиламином (tren) или хиральным 1,2S,3S,4-тетрааминобутаном (*threo-tab*) (соединения 5—30). Указанные соединения были получены при взаимодействии растворов солей кластерных анионов с растворами солей катионов металлов, содержащими соответствующие лиганды.

### Комплексы с аммиаком

Кристаллы соединений 5—8 получены из растворов в концентрированном водном аммиаке. Соединение 5 имеет ионную структуру и представляет собой упаковку катионных комплексов  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и кластерных анионов  $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ . Изоструктурные соединения 6 и 7, а также соединение 8 построены из молекулярных комплексов  $[\{\text{M}(\text{NH}_3)_3\}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$  ( $\text{M} = \text{Co}^{2+}$  (6),  $\text{Ni}^{2+}$  (7, 8)), в которых *транс*-цианогруппы кластерных анионов координированы к катионам переходных металлов. Лигандное окружение катионов достраивается до октаэдрического молекулами аммиака (рис. 3).

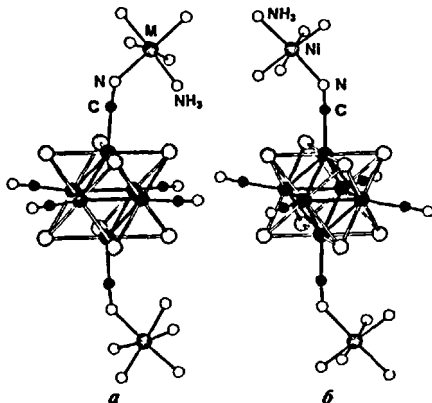


Рис. 3. Строение молекулярных комплексов в 6, 7 (а) и 8 (б)

### Комплексы с этилендиамином

Взаимодействие катионов переходных металлов  $\text{M}^{2+}$  с этилендиамином в водном или водно-аммиачном растворе приводит к образованию катионных комплексов с различным отношением  $\text{M}/\text{en}$ :  $[\text{ML}_4(\text{en})]^{2+}$ ,  $[\text{ML}_2(\text{en})_2]^{2+}$  и  $[\text{M}(\text{en})_3]^{2+}$  ( $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$ ). В структурах полученных нами соединений были найдены примеры всех указанных форм.

*Соединение, содержащее форму  $[ML_4(en)]^{2+}$*

Соединение 9 имеет ионную структуру и представляет собой упаковку катионных комплексов  $[Ni(NH_3)_4(en)]^{2+}$  и кластерных анионов  $[Re_6Te_8(CN)_6]^{4-}$ .

*Соединения, содержащие формы  $[ML_2(en)_2]^{2+}$*

В большинстве соединений, полученных в присутствии этилендиамина, катионы металлов имеют лигандное окружение *транс*- $[ML_2(en)_2]^{2+}$ . Такие фрагменты найдены в структурах соединений 10—18.

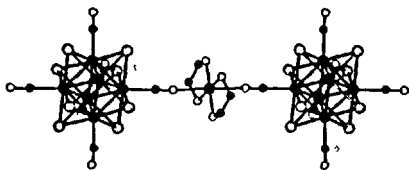


Рис. 4. Строение аниона в 10

Соединение 10 имеет ионную структуру и построено из катионов  $Et_4N^+$  и  $[Cu(NH_3)(en)_2]^{2+}$  и кластерных анионных димеров  $\{[Cu(en)_2]\{Re_6Te_8(CN)_6\}_2\}^{6-}$  (рис. 4).

Соединения 11—17 имеют цепочечные структуры (1D полимер) и различаются строением полимерных цепочек. В соединениях 11—14, три атома азота CN-групп кластерных анионов, принадлежащие одной и той же грани октаэдра  $Re_6$ , координированы к фрагментам *транс*- $\{M(en)_2\}$ . Один из этих трех фрагментов дополнительно координирован молекулой воды (11—13) или аммиака (14), что приводит к образованию

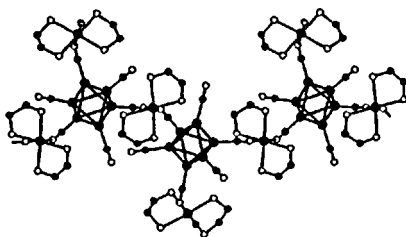


Рис. 5. Фрагмент цепи в 11—14

терминальной группы  $\{M(L)(en)_2\}$  ( $L = H_2O, NH_3$ ); оставшиеся два фрагмента  $\{M(en)_2\}$  являются мостиковыми, поскольку лигандное окружение катионов металлов в них достраивается атомами азота CN-группы от соседних кластерных анионов. Следствием такого связывания является изогнутое строение полимерных цепочек

$\{\{M(L)(en)_2\}\{M(en)_2\}Re_6Q_8(CN)_6\}_\infty$  ( $L = H_2O$ ;  $M = Mn^{2+}$ ,  $Q = Te$  в 11,  $M = Cu^{2+}$ ,  $Q = Se$  в 12,  $M = Zn^{2+}$ ,  $Q = Te$  в 13;  $L = NH_3$ ,  $M = Cd^{2+}$ ,  $Q = Te$  в 14) (рис. 5).

Соединения 15—17 построены из анионных линейных цепочек  $\{\{M(L)_n\}Re_6Q_8(CN)_6\}^{2-}_\infty$  ( $M = Co^{2+}$ ,  $L = en$ ,  $n = 2$ ,  $Q = Te$ ;  $M = Ni^{2+}$ ,  $L = NH_3$ ,  $n = 4$ ,  $Q = Se, Te$ ). Цепочки образованы за счет ковалентного *транс*-связывания кластерных анионов и катионов переходных металлов мостиковыми CN-группами и различаются лигандным окружением

катионов металлов: 2 молекулы en в 15 (рис. 6) или 4 молекулы NH<sub>3</sub> в 16 и 17. Между отрицательно заряженными цепочками располагаются анионы Cl<sup>-</sup>, катионные комплексы *транс*-[M(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> и сольватные молекулы воды.

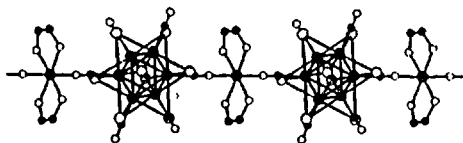


Рис. 6 Фрагмент цепи в 15

Соединение 18 имеет слоистую структуру (2D полимер) и построено из полимерных слоев  $\{\{Ni(en)_2\}_3\{Re_6Te_8(CN)_6\}_2\}^{2-x\infty}$  (рис. 7). Слои образованы за счет координации атомов азота CN-групп соседних кластерных анионов в *транс*-положения катионов Ni<sup>2+</sup>. Лигандное окружение никеля достраивается двумя молекулами en. В структуре полимерные слои упаковываются точно один над другим, образуя протяженные каналы. Эти каналы имеют диаметр, варьирующий от 4 до 7,2 Å. Аминогруппы молекул этилендиамина, координированных к Ni<sup>2+</sup>, обрамляют узкие места каналов, которые разделяют большие сферические полости объемом 631 Å<sup>3</sup>.

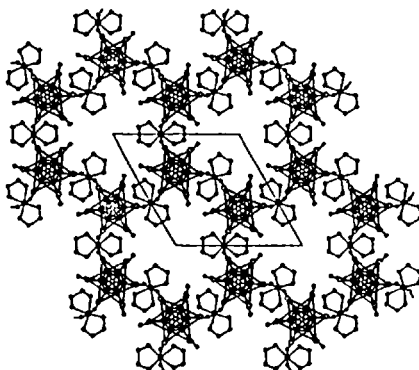


Рис. 7. Фрагмент слоя в 18

#### Соединение, содержащее форму [M(en)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>

Соединение 19 имеет ионную структуру и представляет собой упаковку катионных комплексов [Ni(en)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> и кластерных анионов [Re<sub>6</sub>Te<sub>8</sub>(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>.

#### Комплексы с диэтилентриамином и триэтилентетраамином

Полидентатные лиганды dien и trien эффективно блокируют координационные места катионов металлов от связывания с CN-группами кластерных анионов, что приводит к образованию соединений с ионными структурами. Соединения 20—26 представляют собой упаковку кластерных анионов [Re<sub>6</sub>Te<sub>8</sub>(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> и катионных комплексов [M(dien)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (M = Co<sup>2+</sup> (20, 21), Cu<sup>2+</sup> (22), Cd<sup>2+</sup> (23)) и [Cu(NH<sub>3</sub>)(trien)]<sup>2+</sup> (24—26).

### Комплексы с /,2УДУ,4-тетрааминобутаном

Соединения **28-30** имеют слоистые структуры (2D полимеры), причем полимерные слои являются хиральными. В отличие от *dien* и *trien*, одновременная координация всех четырех атомов азота *1,2S,3S,4-*

тетрааминобутана к одному и тому же металлоцентру невозможна. Этот лиганд координируется предпочтительно *бис-*бидентатно, что приводит к образованию цепочек  $\{(\textit{threo-tab})-\text{Cu}-(\textit{threo-tab})\}_n$ . Такие цепочки «сшиваются» кластерными анионами через CN-группы, образуя полимерные слои. В изоструктурных соединениях **28** и **29** связывание происходит через *транс-CN*-группы кластерных анионов (рис. 8, а), а в соединении **30** — путем координации *цис-CN* групп (рис. 8, б). Характерной особенностью структур соединений **28-30** является наличие больших каналов. Этот факт, наряду с их хиральностью, позволяет предположить, что соединения могут быть использованы для взаимодействий типа гость—хозяин с предпочтительной сорбцией одного из оптических изомеров.

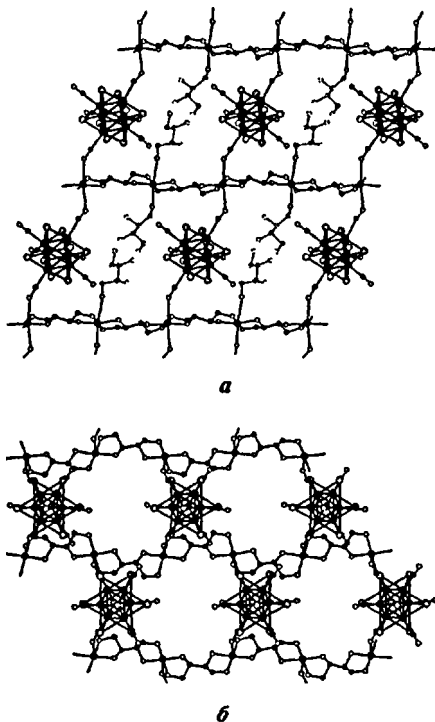


Рис. 8. Фрагменты полимерных слоев в **28, 29** (а) и в **30** (б)

### КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ $[\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{7-}$ С КАТИОНАМИ $\text{Mn}^{2+}$

Соединения **31-33** получены наслаиванием метанольного раствора, содержащего комплекс  $[\text{Mn}(\text{salen})]^+$  (*salen* — N, N'-бис-(салицилиден)этилендиамин) на водный раствор соли кластерного аниона  $[\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{7-}$  (при синтезе соединений **32** и **33** к метанольному раствору комплекса марганца были добавлены  $\text{Me}_4\text{NBr}$  и  $\text{Pr}_4\text{NBr}$ , соответственно). Кристаллические структуры соединений **31-33**

представляют собой рыхлые отрицательно заряженные координационные каркасы различного строения, заполненные сольватными молекулами воды и катионами, компенсирующими заряд. Общей чертой каркасов является то, что атомы азота всех CN-групп кластерных анионов координированы к катионам  $Mn^{2+}$

Основой структуры 31 является  $\{MnMo_6Se_8(CN)_6\}^{5-}$  каркас типа Берлинской лазури (рис. 9, а): кластерные анионы расположены в узлах гранцентрированной кубической решетки. Марганец имеет октаэдрическое координационное окружение, образованное атомами азота CN-групп шести кластерных анионов.

В  $\{ \{Mn(H_2O)_2\}_3 \{Mo_6Se_8(CN)_6\}_2 \}^{8-}$  каркасе (структура 32) катионы марганца находятся в октаэдрическом лигандном окружении: четыре координационных места в экваториальной плоскости октаэдра занимают атомы азота CN-лигандов кластерных анионов, два оставшихся места заняты атомами кислорода молекул воды. На рис. 9, б приведен фрагмент структуры, представляющий собой куб, в вершинах которого лежат анионы  $[Mo_6Se_8(CN)_6]^{2-}$ , а каждая грань координирована катионом  $Mn^{2+}$ .

В  $\{ \{Mn_2(\mu-H_2O)_2(H_2O)_2\} Mo_6Se_8(CN)_6 \}^{1-}$  каркасе (структура 33) октаэдрическое координационное окружение катионов марганца (II) состоит из трех атомов азота CN-групп кластерных

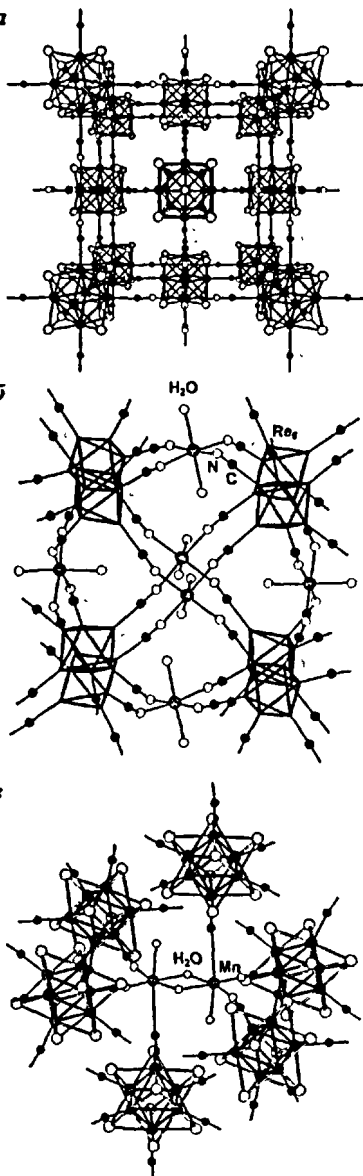


Рис. 9. Фрагменты каркасов в структурах 31 (а), 32 (б) и 33 (в)

анионов и трех атомов кислорода молекул воды, причем две молекулы воды являются мостиковыми между двумя катионами  $Mn^{2+}$ . Таким образом, катионные димеры  $\{Mn_2(\mu-H_2O)_2(H_2O)_2\}^{4+}$  связывают шесть кластерных анионов (рис. 9, в).

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ $K_x[Mo_6Q_8(CN)_6]$ ( $x = 6, 7$ ; $Q = S, Se$ )

Информация об электронном строении кластерных комплексов может быть получена из анализа электронных спектров поглощения (ЭСП) в видимой и УФ-областях в сочетании с теоретическими расчетами электронной структуры и возможных электронных переходов. Изучены ЭСП водных растворов солей  $K_x[Mo_6Q_8(CN)_6]$  ( $x = 6, 7$ ;  $Q = S, Se$ ), и в рамках теории функционала плотности (DFT) проведены расчеты электронного строения модельных диамагнитных и парамагнитных кластеров  $[Mo_6Q_8(CN)_6]^{n-}$  ( $Q = S, Se$ ;  $n = 6, 7$ ). Наблюдаемые спектры поглощения хорошо согласуются с результатами расчета.

## ВЫВОДЫ

- Разработаны методы синтеза новых халькоцианидных шестиядерных кластерных комплексов молибдена и рения:
  - синтезировано соединение  $K_7[Mo_6S_8(CN)_6] \cdot 8H_2O$ , содержащее новый тиоцианидный кластерный комплекс молибдена  $[Mo_6S_8(CN)_6]^{7-}$ »
  - при изучении свойств комплекса  $[Mo_6S_8(CN)_6]^{7-}$  обнаружено, что октаэдрический кластер претерпевает превращение, вследствие которого образуется анионный кластерный комплекс  $[Mo_6S_6(CN)_6]^{8-}$  — первый пример комплекса с кластерным ядром  $\{Mo_6(\mu_3-S)_4(\mu_4-S)_2\}$ »
  - взаимодействием тетраэдрических кластеров  $Re_xMo_{4-x}S_4Te_4$  с расплавом цианида калия получены новые тиоцианидные октаэдрические гетерометаллические кластерные комплексы  $[Re_yMo_{6-y}S_8(CN)_6]^{3-}$
- Синтезированы и охарактеризованы комплексом методов 26 сложных координационных соединений с различными типами структур, включающих анионные халькоцианидные кластерные комплексы рения и катионы металлов, координационные места которых частично или полностью заняты N-донорными лигандами: аммиаком, этилендиамином, диэтилтриамином, триэтилтетраамином или хиральным *1,2S,3S,4-*тетрааминобутаном.

3. При исследовании взаимодействия халькоцианидных кластерных комплексов рения с солями переходных ( $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) и постпереходных ( $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) металлов в присутствии этилендиамина показана возможность образования различных типов кристаллических структур: ионных, молекулярных или полимерных.
4. Показано, что блокирование координационных мест катионов металлов такими полидентатными лигандами, как диэтилентриамин и триэтилентетрамин эффективно предотвращает образование координационных полимеров с кластерными анионами, приводя к образованию соединений с ионными структурами.
5. Установлено, что взаимодействие комплекса меди (II) с бис-бидентатным лигандом 1,2S,3S,4-тетрааминобутаном и халькоцианидных октаэдрических кластерных комплексов рения  $[R_6Q_8(CN)_6]^{4-}$  ( $Q = S, Se, Te$ ) приводит к образованию хиральных координационных полимеров.
6. Впервые получены и структурно охарактеризованы координационные соединения селеноцианидного октаэдрического кластерного аниона  $[Mo_6Se_8(CN)_6]^{7-}$  с катионами переходного металла. Показано, что в зависимости от условий реакции анионы  $[Mo_6Se_8(CN)_6]^{7-}$  связываются с катионами марганца (II) в отрицательно заряженные полимерные каркасы различного строения.
7. Показано, что экспериментальные электронные спектры поглощения водных растворов кластерных соединений  $K_6[Mo_6Q_8(CN)_6]$  и  $K_7[Mo_6Q_8(CN)_6]$  ( $Q = S, Se$ ) хорошо согласуются с рассчитанным в рамках теории функционала плотности электронным строением модельных диамагнитных  $[Mo_6Q_8(CN)_6]^{6-}$  и парамагнитных  $[Mo_6Q_8(CN)_6]^{7-}$  анионов.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах.**

1. *Брылев К.А., Вировец А.В., Наумов Н.Г., Миронов Ю.В., Фенске Д., Федоров В.Е.* Синтез и структура нового тиоцианидного октаэдрического кластерного комплекса молибдена  $K_7[Mo_6(\mu_3-S)_8(CN)_6] \cdot 8H_2O$  // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 7. С. 1088—1091.
2. *Федоров В.Е., Наумов Н.Г., Миронов Ю.В., Вировец А.В., Артемкина С.Б., Брылёв К.А., Яровой С.С., Ефремова О.А., Пэк У.Х.* Неорганические координационные полимеры на основе халькоцианидных кластерных комплексов // Журн. структ. хим. 2002. Т. 43, № 4. С. 721—736.

3. *Brylev K.A., Naumov N.G., Peris G., Llusar R., Fedorov V.E.* Novel inorganic ionic compounds based on  $\text{Re}_6$  chalcocyanide cluster complexes: synthesis and crystal structures of  $[\text{CuNH}_3(\text{trien})_2][\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{CuNH}_3(\text{trien})_2][\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$  and  $[\text{CuNH}_3(\text{trien})_2][\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot \text{H}_2\text{O}$  // *Polyhedron*. 2003. V. 22, No. 25-26. P. 3383—3387.
4. *Наумов Н.Г., Брылёв К.А., Кордиер С., Хернандес О., Перрин К., Федоров В.Е.* Перегруппировка кластерного фрагмента  $\{\text{Mo}_6\text{S}_8\}$  до  $\{\text{Mo}_4\text{S}_4\}$  и нового кластерного ядра  $\{\text{Mo}_6\text{S}_6\}$ : структура солей  $\text{K}_6[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $(18\text{-crown-6K})_8[\text{Mo}_6\text{S}_6(\text{CN})_{16}]\cdot 17.5\text{H}_2\text{O}$  // *Журн. структур. хим.* 2003. Т. 44, № 4. С. 792—796.
5. *Наумов Н.Г., Брылёв К.А., Миронов Ю.В., Федоров В.Е.* Взаимодействие  $\text{Re}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{Te}_4$  с расплавленным цианидом калия: перегруппировка тетраэдрических металлокластеров  $\text{Re}_{4-x}\text{Mo}_x$  в отктаэдрические  $\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x$  // *Электронный журнал «Исследовано в России»*, 2004. Т. 7 С. 16—22. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/003.pdf>
6. *Brylev K.A., Sekar P., Naumov N.G., Fedorov V.E., Ibers J.A.* Reactions of Transition Metal Cations with  $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ : Syntheses and Structures of  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$ ,  $[\{\text{Co}(\text{NH}_3)_5\}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , and  $[\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  // *Inorg. Chim. Acta*. 2004. V. 357. P. 728—732.
7. *Mironov Y.V., Naumov N.G., Brylev K.A., Efremova O.A., Fedorov V.E., Hegetschweiler K.* Rhenium-Chalcogenide-Cyano Clusters,  $\text{Cu}^{2+}$  Ions, and 1,2,3,4-Tetraaminobutane as Molecular Building Blocks for Chiral Coordination Polymers // *Angew. Chem: Int. Ed.* 2004. V. 43, No. 10. P. 1297—1300.
8. *Naumov N.G., Brylev K.A., Mironov Y.V., Virovets A.V., Fenske D., Fedorov V.E.* Synthesis and structures of new octahedral water-soluble heterometal rhenium–molybdenum clusters // *Polyhedron*. 2004. V. 23. P. 599—603.
9. *Brylev K.A., Mironov Y.V., Naumov N.G., Fedorov V.E., Ibers J.A.* New Compounds from Tellurocyanide Rhenium Cluster Anions and 3d-Transition Metal Cations Coordinated with Ethylenediamine // *Inorg. Chem.* 2004. V. 43, No. 16. P. 4833—4838.

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 10.08.2004..

Формат 60x84/16. Бумага № 1. Гарнитура "Times New Roman".

Печать офсетная Печ. л. Ц. Уч.-изд. л. 1.0 Тираж 100 Заказ № 94

Институт неорганической химии им. Л.В. Николаева СО РАН.

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090









**# 15487**