

На правах рукописи

ТАРАСЕНКО Мария Сергеевна



**КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ
ХАЛЬКОЦИАНИДНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ АНИОНОВ
РЕНИЯ И КАТИОНОВ РЗЭ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук



003066596

Новосибирск – 2007

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

Научный руководитель
доктор химических наук Наумов Николай Геннадьевич

Официальные оппоненты
доктор химических наук, профессор Кирик Сергей Дмитриевич
(Институт химии и химической технологии СО РАН)
кандидат химических наук, доцент Конченко Сергей Николаевич
(Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН)

Ведущая организация
Санкт-Петербургский государственный университет

Защита состоится «17» октября 2007 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 «14» сентября 2007 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 рения. Актуальность данной работы определяется возрастающим интересом к получению различных неорганических полимерных материалов, исходя из соответствующих предшественников – «строительных блоков», обеспечивающих успешное конструирование координационных полимеров с заданным строением и физико-химическими свойствами. Одним из важных классов подобных предшественников являются наноразмерные халькоцианидные октаэдрические кластерные комплексы, которые при различных химических превращениях сохраняют свою архитектуру. Поэтому систематические исследования взаимодействий кластерных анионов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) с различными электрофильными комплексами металлов являются весьма актуальными. Ранее на примере комплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ было показано, что взаимодействие кластерных халькоцианидов с аквакомплексами $3d$ -переходных металлов приводит к образованию координационных полимеров.

Цель работы состояла в: 1) разработке методов синтеза и кристаллизации координационных соединений, содержащих катионы лантанидов и анионные кластерные комплексы $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), 2) исследовании их кристаллических структур, 3) выявлении факторов, влияющих на кристаллическую структуру образующихся соединений, 4) изучении некоторых физико-химических свойств полученных соединений.

Научная новизна. Изучено взаимодействие октаэдрических кластерных халькоцианидных комплексов рения $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) с катионами лантанидов. Синтезировано 53 новых координационных соединения с ионной, островной, цепочечной, слоистой и каркасной структурами, в которых кластерные комплексы служат в качестве основных строительных блоков, для всех определена кристаллическая структура. Установлено, что кластерные халькоцианидные комплексы способны связываться с катионами металла, используя 2, 3, 4, 5 или 6 цианогрупп, образуя координационные полимеры с различной размерностью. Полученные структурные данные свидетельствуют о многообразии упаковок структурных единиц и мотивов их связывания в полимерных соединениях. Для координационной хи-

мии цианометаллатов новым является образование координационных полимеров, в которых октаэдрические кластерные комплексы связаны с катионами лантанидов через цианидные мостики. Показано, что добавление полидентатных лигандов существенно меняет тип структуры образующихся соединений.

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

Практическая значимость. Разработаны методики синтеза координационных соединений, содержащих в качестве строительных блоков октаэдрические кластерные халькоцианидные комплексы рения, и установлено кристаллическое строение полученных соединений, что является вкладом в фундаментальные знания в области координационной химии. Результаты исследования влияния различных экспериментальных условий на состав и свойства полученных соединений и найденные закономерности могут быть использованы при направленном синтезе новых координационных соединений на основе октаэдрических кластерных комплексов других металлов.

На защиту выносятся:

- разработанные методики синтеза кластерных полимеров, основанных на координации цианогрупп кластерных анионов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4- / 3-}$ (Q = S, Se, Te) к катионам РЗЭ,
- оригинальные данные по кристаллическому строению координационных соединений на основе октаэдрических кластерных халькоцианидных анионов,
- результаты изучения закономерностей образования различных кристаллических фаз в зависимости от состава кластерного ядра, природы катионов, лигандов, условий кристаллизации.

Апробация работы. Основные результаты доложены и обсуждены на международной конференции «Новые границы современной координационной химии» (Новосибирск, 2005), на семинаре Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения (Звенигород, 2005), на Конкурсе молодых ученых им И И Яковлева (Новосибирск, 2005), на Летнем симпозиуме Корейского химического общества по неорганической химии (Chonju, South Korea, 2006), на 98-й национальной конференции Корейского химического общества, (Gwangju, South Korea, 2006).

Публикации. Результаты работы изложены в 5-ти оригинальных статьях, опубликованных в рецензируемых отечественных и международных журналах, 4-х тезисах докладов на конференциях

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 170 страницах, содержит 107 рисунков, 17 таблиц и приложение. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл 1), экспериментальной части (гл 2), описания и обсуждения полученных результатов (гл 3), выводов, списка цитируемой литературы (137 наименований) и приложения, в котором приведены детали рентгеноструктурных экспериментов на монокристаллах

Работа проводилась в соответствии с планами научно-исследовательских работ института неорганической химии им А В Николаева СО РАН, в рамках проектов РФФИ № 05-03-32745, 06-03-89503-ННС-а и Минпромнауки РФ по поддержке ведущих научных школ НШ-1042 2003 3, а также гранта Корейского химического общества Korea Science and Engineering Foundation (KOSEF) R11-2005-008-00000-0) Работа отмечена стипендией датской фирмы Haldor Topsoe

Личный вклад. Планирование и выполнение экспериментальной части, отработка методик по получению соединений, их очистке, получению монокристаллов для рентгеноструктурного анализа, рентгенофазовый анализ всех соединений и рентгеноструктурный анализ некоторых полученных соединений выполнены соискателем Обсуждение полученных результатов и подготовка материалов для публикаций выполнено совместно с научным руководителем.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Первая глава содержит систематический обзор литературных данных по получению и строению координационных полимерных соединений на основе октаэдрических кластерных цианидных комплексов Глава завершается формулировкой задачи, в которой определен подход к ее решению.

Вторая глава – экспериментальная часть В ней приведены методики синтеза, данные по использованным материалам, оборудованию, методам исследования и аналитические данные Детали рентгеноструктурных экспериментов для исследованных монокристаллов приведены в приложении.

В третьей главе дается описание кристаллических структур полученных соединений и их обсуждение.

СОЕДИНЕНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ В РАБОТЕ

В работе впервые получены и структурно охарактеризованы сложные координационные соединения, содержащие кластерные комплексы $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) и катионы лантанидов (III) ($\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$), а также соединения с катионом триметилолова(IV) $[\text{SnMe}_3]^+$ (табл 1)

Соединения, обсуждаемые в данной работе, получены методами растворной химии, при использовании различных подходов

Т а б л и ц а 1

Список полученных соединений

№	Формула	тип структуры ¹
1	$[(\text{H})\{\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}] 2\text{H}_2\text{O}$	К
2	$[(\text{H})\{\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}] 2\text{H}_2\text{O}$	К
3	$\text{Cs}\{\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_7\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\} 4\text{H}_2\text{O}$	О
4	$\text{Cs}\{\{\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\} 2,5\text{H}_2\text{O}$	К
5	$\text{Cs}\{\{\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\} 2,5\text{H}_2\text{O}$	К
6	$\text{Cs}\{\{\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\} 2,5\text{H}_2\text{O}$	К
7	$\text{Cs}\{\{\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\} 2,5\text{H}_2\text{O}$	К
8	$[\{\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}] 3,5\text{H}_2\text{O}$	К
9	$[\{\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}] 3,5\text{H}_2\text{O}$	К
10	$[\{\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}] 3,5\text{H}_2\text{O}$	К
11	$[\{\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}] 3,5\text{H}_2\text{O}$	К
12	$[\{\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}] 3,5\text{H}_2\text{O}$	К
13	$[\{\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}] 3,5\text{H}_2\text{O}$	К
14	$[\{\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}] 3,5\text{H}_2\text{O}$	К
15	$\text{Cs}\{\{\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}\} 4\text{H}_2\text{O}$	С
16	$[\{\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}] 2,5\text{H}_2\text{O}$	К
17	$[\{\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}] 2,5\text{H}_2\text{O}$	К
18	$[\{\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}] 2,5\text{H}_2\text{O}$	К
19	$[\{\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}] 2,5\text{H}_2\text{O}$	К
20	$[\{\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}] 2,5\text{H}_2\text{O}$	К
21	$[\{\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}] 2,5\text{H}_2\text{O}$	К
22	$[\{\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}] 2,5\text{H}_2\text{O}$	К
23	$[\{\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}]$	К

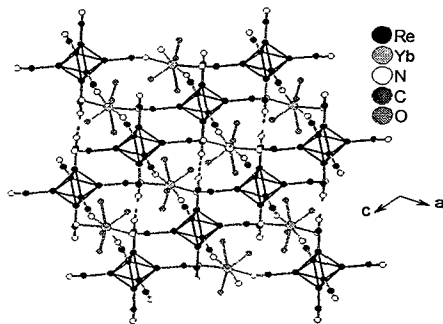
¹ — Тип структуры И — ионная, О — островная (0D), Ц — цепочечная (1D), С — слоистая (2D), К — каркасная (3D)

24	$[\{\text{Nd}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$	К
25	$\text{Pr}^{\text{III}}_4\text{N}[\{\text{Nd}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}] 2\text{H}_2\text{O}$	С
26	$\text{Pr}^{\text{III}}_4\text{N}[\{\text{Eu}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}] 2\text{H}_2\text{O}$	С
27	$[\{\text{Nd}(\text{bpy})(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}] \text{EtOH}$	С
28	$[\{\text{Nd}_2(\text{bpy})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-OH})_2\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}] 6\text{H}_2\text{O}$	Ц
29	$[\{\text{Eu}_2(\text{bpy})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-OH})_2\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}] 6\text{H}_2\text{O}$	Ц
30	$[\{\text{Yb}_2(\text{bpy})_2(\mu_2\text{-OH})_2\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}] 2\text{H}_2\text{O}$	К
31	$[\text{La}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_4][\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$	И
32	$[\text{Nd}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_4][\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$	И
33	$[\text{Gd}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_4][\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$	И
34	$[\text{La}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_4][\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$	И
35	$[\text{Nd}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_4][\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$	И
36	$[\text{Gd}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_4][\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$	И
37	$[\text{Nd}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	И
38	$[\{\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_3\}_2\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}]\text{Cl}_2$	Ц
39	$\{\{\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_3\}_2\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}\}_2$ $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 \text{H}_2\text{O}$	Ц
40	$\{\{\text{Nd}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}\} \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	Ц
41	$[\{\text{Nd}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_5(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}]$	Ц
42	$[\{\text{Nd}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_4\}\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}] \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	С
43	$[\{\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_3\}_2\{\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3\}_2$ $\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}_3] n\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	К
44	$[\text{Nd}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_4][\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] 3\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 6\text{H}_2\text{O}$	И
45	$[\{\text{Yb}_2(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_9)_2(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}] 5\text{H}_2\text{O}$	Ц
46	$[\{\text{Tb}_2(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_9)_2(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_{10})\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}] 4\text{H}_2\text{O}$	С
47	$[\{\{\text{SnMe}_3\}_2(\text{OH})\}_2\{\text{SnMe}_3\}_2\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}]$	Ц
48	$\text{Cs}[\{\text{SnMe}_3\}_3\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$	Ц
49	$[\{\{\text{SnMe}_3(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{SnMe}_3\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\} \text{H}_2\text{O}$	Ц
50	$[(\text{SnMe}_3)_3(\text{OH})_2][\{\text{SnMe}_3\}_3\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$	С
51	$(\text{Me}_4\text{N})_2[\{\text{SnMe}_3(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$	И
52	$[\{\{\text{SnMe}_2\}_4(\mu_3\text{-O})_2\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$	К
53	$[(\text{SnMe}_2)_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ $[\{\text{SnMe}_3\}_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$	Ц

СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ РЗЭ И КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ (Q = S, Se, Te)

Каркасные соединения

Комплексы с анионом $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ Взаимодействием водных растворов солей LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Lu}$) и $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$ синтезированы изоструктурные соединения 1 и 2, строение которых представляет собой трехмерный каркас (рис. 1), где в координации к катиону Ln^{3+} участвуют четыре цианогруппы (координационное окружение $\text{Ln} \cdot 4(\text{CN}) + 4(\text{H}_2\text{O})$).



Атомы серы не показаны. Водородные связи выделены пунктиром

Дополнительно в структуре присутствует катион водорода, расположенный между соседними нуклеофильными атомами азота цианогрупп (расстояние $\text{N3} \cdot \text{N3}'$ составляет $2,668 \text{ \AA}$)

Комплексы с анионами $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ Для солей селеноцианидного кластерного аниона было получено три типа соединений, строение и состав которых зависит от кислотности реакционной среды и радиуса катиона лантанида (III)

Реакция водных растворов солей LaCl_3 и $\text{Cs}_3\text{K}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ в слабощелочной среде ($\text{pH} \approx 9$) приводит к образованию островного соединения 3, в котором два катиона связаны с двумя кластерными анионами, образуя четырехчленный цикл $[\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_7\}_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_2]^{2-}$ (координационное окружение $\text{La} \cdot 2(\text{CN}) + 7(\text{H}_2\text{O})$). В структуре присутствуют два катиона цезия, компенсирующие отрицательный заряд (рис 2, а)

В аналогичных экспериментальных условиях для $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu} - \text{Tb}$ образуются изоструктурные соединения 4–7. Их строение представляет трехмерный каркас, в котором пять цианогрупп связаны с катионом (координационное окружение $\text{Ln}: 5(\text{CN}) + 3(\text{H}_2\text{O})$) (рис 2, б)

Катионы цезия, компенсирующие заряд, располагаются в полостях каркаса $[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]_{3\infty}^-$. Для лантанидов с меньшим радиусом (D_u и D_r) такие соединения не были получены. По-видимому,

уменьшение радиуса катиона Ln^{3+} приводит к уменьшению размера полостей в каркасе, занятых катионами цезия

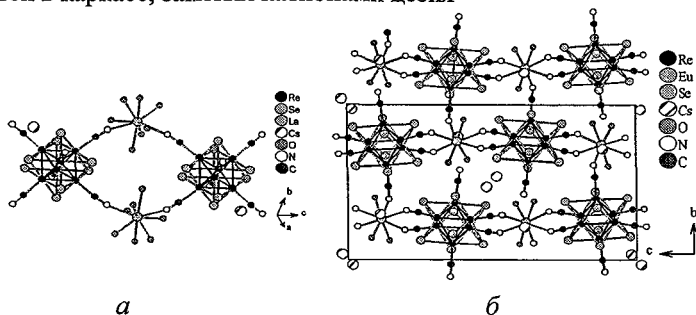


Рис 2 Строение изолированного фрагмента соединения **3** (а) и каркаса в соединениях **4–7** (б)

Взаимодействие водных растворов LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Tb}–\text{Lu}$) и $\text{Cs}_3\text{K}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ в кислой среде приводит к окислению аниона $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ кислородом воздуха и кристаллизации серии изоструктурных соединений **8–14**, содержащих парамагнитный кластерный анион $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{3-}$. Строение координационного каркаса этих соединений совпадает с найденным в **4–7**, однако в структуре отсутствуют катионы цезия. Для лантанидов начала ряда ($\text{La}–\text{Gd}$) в данных условиях соединения с окисленной формой кластерного аниона не были получены

Комплексы с анионами $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ Соединение с восстановленной формой кластерного аниона получено только для катиона Gd^{3+} (**15**), которое кристаллизуется в виде двойных слоев. Внедрение в структуру катионов цезия для компенсации заряда приводит к разрыву части мостиков (по сравнению с каркасными соединениями **16–23**) и образованию слоистой структуры (рис 3, а)

Соединения **16–23**, включающие окисленный анион $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{3-}$, были получены при подкислении водного раствора, содержащего соли LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Eu}–\text{Yb}$) и $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$. Эти соединения кристаллизуются в виде трехмерных каркасов со связностью (4,4) (рис 3, б). Хотя соединения кристаллизуются в разных пространственных группах, связность каркасов одинаковая. Для подтверждения родственности каркасов были найдены матрицы преобразования координатных систем и показано, что эти структуры могут быть описаны в терминах искаженной примитивной кубической упаковки анионов

Смена пространственных групп в данной серии связана с уменьшением радиуса лантанида от Eu^{3+} к Yb^{3+}

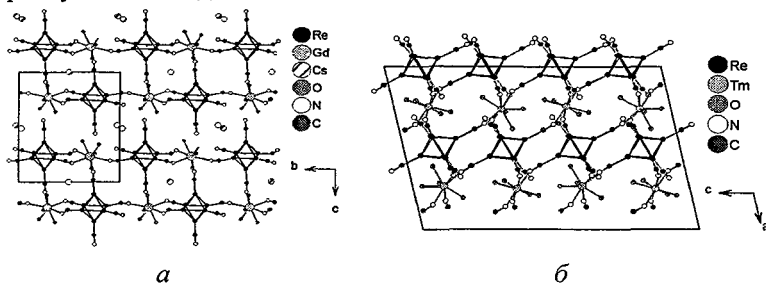


Рис 3 Фрагмент слоев соединения 15 (а), фрагмент каркаса соединения 22 (б)
Атомы теллура не показаны

Таким образом, взаимодействие водных растворов кластерных солей с солями РЗЭ приводит к образованию соединений со стехиометрией катион РЗЭ / кластерный анион = 1.1 (даже при исходном избытке соли лантанидов в реакционной смеси). Такое соотношение достигается благодаря окислению кластерного ядра или вхождению в соединение однозарядного катиона

В структурах этих соединений имеется большое число мостиков $\text{Re}-\text{CN}-\text{Ln}$, приходящихся на лантанид (четыре в 1, 2, 16 – 23, пять – в 4 – 14). Это приводит к образованию прочных ковалентно связанных трехмерных каркасов. Исключение составляют соединения 3 и 15, имеющие островное и слоистое строение. Для получения кластерных солей с меньшим числом цианомостиков было исследовано взаимодействие растворов солей катионов РЗЭ и кластерных анионных комплексов в присутствии конкурирующих полидентатных лигандов

Влияние полидентатных лигандов на тип структуры

Реакции солей РЗЭ с кластерными солями в присутствии полидентатных лигандов приводят к образованию катионных комплексов с различным соотношением Ln / полидентатный лиганд и существенному изменению типа структуры образующихся соединений. Были получены соединения с полидентатными лигандами 2,2'бипиридиллом (*bpy*), глицерином и бутан-1,2,3,4-тетраолом.

Комплексы с 2,2'бипиридиллом Реакция солей РЗЭ с кластерными солями в присутствии *bpy* может приводить к образованию катионных комплексов с различным соотношением Ln/bpy . $\text{Ln}(bpy)_n\text{L}_{n-2}$, $\text{Ln}(bpy)_2\text{L}_{n-4}$, $\text{Ln}(bpy)_3\text{L}_{n-6}$, где n – координационное число Ln^{3+}

В структурах полученных нами соединений были найдены примеры первых двух форм

Соединения **25**, **26** и **27** содержат форму $\text{Ln}(\text{bpy})\text{L}_{n-2}$, где L – либо атомы азота мостиковых CN-лигандов, либо атомы кислорода молекул воды и этанола. Эти полимеры имеют слоистое строение, в координации к катиону участвуют три (**25**, **26**) или четыре (**27**) атома азота цианогрупп.

В соединении **24** атом неодима координирован двумя молекулами *bpy* и четырьмя атомами азота мостиковых цианогрупп, при этом образуется координационный каркас со связностью (4,4) (рис 4)

При взаимодействии солей РЗЭ с кластерными солями в присутствии избытка лиганда образуются димерные катионные комплексы $[\text{Ln}_2(\text{bpy})_4(\mu_2\text{-OH})_2]^{4+}$ и $[\text{Ln}_2(\text{bpy})_2(\mu_2\text{-OH})_2]^{4+}$, в которых два атома лантанида связаны мостиковыми OH-группами

С катионами начала ряда (Nd, Eu) получены цепочечные соединения **28** и **29**, в которых димер $[\text{Ln}_2(\text{bpy})_4(\mu_2\text{-OH})_2]^{4+}$ связан с двумя кластерными анионами через мостиковые цианогруппы (рис 5, а) Для иттербия образуется соединение **30**, в котором каждый димер $[\text{Yb}_2(\text{bpy})_2(\mu_2\text{-OH})_2]^{4+}$ координирован шестью цианогруппами разных кластерных анионов, образуя трехмерный каркас со связностью (6,6) (рис 5, б).

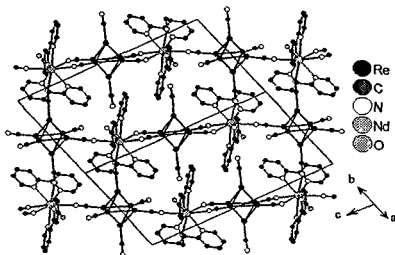


Рис. 4. Строение каркаса в соединении **24** Атомы селена не показаны

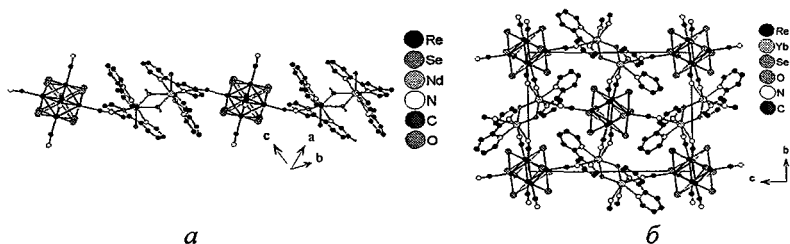


Рис. 5. Фрагменты структур соединений **28** (а) и **30** (б)

Соединения с органическими O-донорными полидентатными лигандами В качестве данных лигандов нами были выбраны полиатомные спирты – глицерин и бутан-1,2,3,4-тетраол

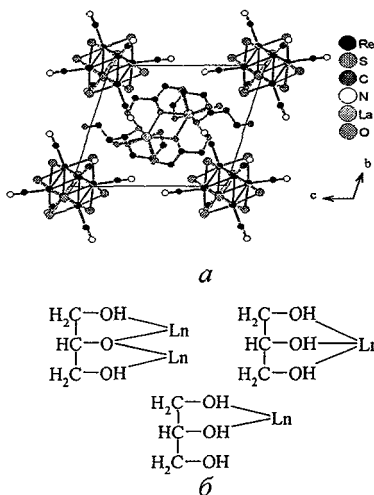


Рис 6 Фрагмент структуры соединения 31 (а) и типы координации молекул глицерина к катионам лантанидов (III) в соединениях 31 – 36 (б)

Получен ряд соединений, в которых катионы РЗЭ координированы тридентатным лигандом – глицерином. Данный лиганд способен координировать катион металла несколькими различными способами.

При подщелачивании реакционной смеси для кластерных серо- и селеносодержащих анионов был получен только один тип структуры соединений в широком интервале исследованных экспериментальных условий. Изоструктурные соединения $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_3\text{L})_4][\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]$, $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$, $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ (31–36) (где H_3L – глицерин) имеют ионную структуру (рис 6, а)

В этих соединениях, все координационные места Ln^{3+} заняты молекулами глицерина. Катионом является димерный комплекс, в кото-

ром два атома лантанида связаны двумя мостиковыми $(\text{H}_2\text{L})^-$ анионами, вторичный атом кислорода глицерина депротонирован. Дополнительно каждый атом лантанида координирован двумя молекулами глицерина бидентатно и тридентатно (рис 7, б)

Для солей теллуридного кластерного аниона образуются несколько типов кристаллических структур в зависимости от экспериментальных условий. Соединения 37, 40 – 42 и 44 (полученные из раствора с $\text{pH} \approx 9$) содержат димерные комплексы $[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_3\text{L})_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{4+}$ ($m = 0, 2, 3$), строение которых аналогично найденным в 31–36.

Соединения 37 и 44 имеют ионное строение. В соединениях 40–42 атомы азота цианогрупп координированы к атомам неодима, однако число цианогрупп принимающих участие в координации к атомам неодима, различается. В соединении 40 в связывании участвуют две из шести цианогрупп, что приводит к образованию цепочечной структуры (рис 7, а). В соединении 41 в связывании участвуют три из шести

цианогрупп, при этом образуется ленточная структура (рис 7, б) В соединении 42 в связывании с димерным комплексом принимают участие четыре из шести цианогрупп, поэтому структура получается слоистой (рис. 7, в) Так в условиях одного синтеза получено три различных типа структуры, имеющих общий элемент – цепочки (как в 40), образование дополнительной координационной связи через атом азота (2→3→4 связи) увеличивает размерность структуры

Соединения с бутан-1,2,3,4-тетраолом 45 и 46 также содержат димерные комплексы с двумя мостиковыми депротонированными молекулами спирта

В соединениях 38, 39 и 43, полученных без добавления щелочи, димерные комплексы не образуются. Атомы неодима координированы нейтральными молекулами глицерина Соединения 38 и 39 имеют цепочечное строение (рис 8) Заряд цепочек $[\{Nd(H_3L)_3\}_2\{Re_6Te_8(CN)_6\}]_\infty^{2+}$

компенсируется хлорид-ионами (38) либо анионами $[Re_6Te_8(CN)_6]^{4-}$ (39)

Образование трехмерной структуры в 43 можно представить как перераспределение и образование дополнительных связей Ln–NC–Re в упаковке соединения 39 при увеличении времени синтеза

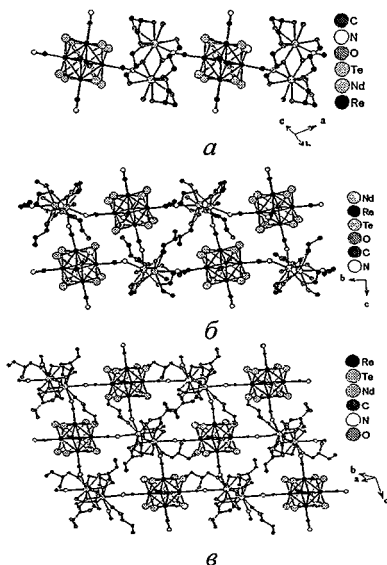


Рис. 7. Фрагменты структур 40 (а) цепочки, 41 (б) ленты, 42 (в) слои

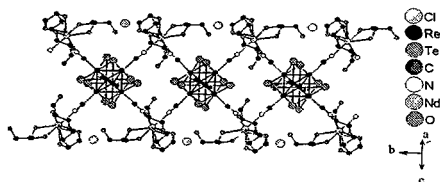


Рис. 8. Фрагмент структуры соединения 39

Соединения с триметилоловом

Особенностью катионного комплекса $\{\text{SnMe}_3\}^+$ является наличие

всего двух координационных мест в окружении металла. Это приводит к образованию необычных низкоразмерных структур, в которых соседние кластерные анионы в структуре связаны через атомы олова (рис 9). Были получены соединения, в которых соседние анионы связаны одной (49), двумя (47 и 53) либо тремя (48) мостиковыми группами $\{\text{SnMe}_3\}^+$.

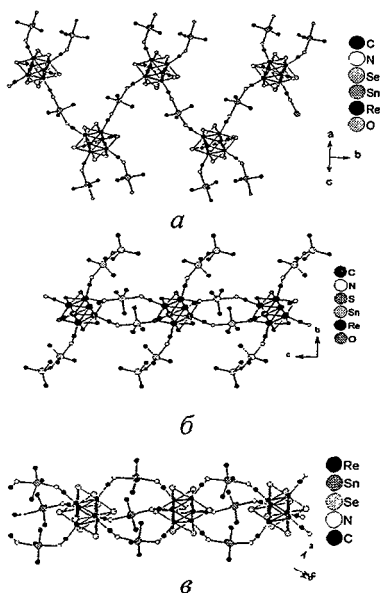


Рис. 9 Фрагменты структур соединений 49 (а), 47(б) и 48 (в)

В жестких экспериментальных условиях (гидротермальный синтез, высокое значение pH) происходит частичный гидролиз группы $\{\text{SnMe}_3\}^+$ и образование полиядерных катионных комплексов: биядерного $[(\text{SnMe}_3)_2(\text{OH})]^+$ (47), трехъядерного $[(\text{SnMe}_3)_3(\text{OH})_2]^+$ (50), четырехъядерных $[(\text{SnMe}_2)_4(\mu_3\text{-O})_2]^{4+}$ (52) и $[(\text{SnMe}_2)_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$ (53), которые, взаимодействуя с кластерными анионами, переходят в твердую фазу. Большие размеры кластерных анионных комплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ Q = S, Se (12 – 13 Å) способствуют кристаллизации таких крупных катионных фрагментов.

Влияние pH раствора на тип получаемых соединений

pH среды значительно влияет на состав и строение образующихся кластерных соединений. Так, в реакциях, протекающих между солями РЗЭ и солями кластерных анионов в присутствии лигандов (полиатомных спиртов или бипиридила) при $\text{pH} \leq 7$ образуются соединения, содержащие моноядерные комплексы $[\text{Nd}(\text{H}_3\text{L})_3]^{3+}$ (соединения 38, 39, 43) и $[\text{Ln}(\text{bpy})_n\text{L}_{9-2n}]^{3+}$ (соединения 24–27).

Повышение pH способствует депротонированию лигандов и образованию полиядерных катионных комплексов. В случае глицерина

и бутан-1,2,3,4-тетраол образуются устойчивые димерные комплексы $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_3\text{L})_n]^{4+}$ в которых вторичные гидроксогруппы депротонированы (соединения 31–37, 40–42 и 44 (глицерин) и 45, 46 (бутан-1,2,3,4-тетраол)) В случае добавления *bpy* образуются димерные комплексы $[\text{Ln}_2(\text{bpy})_4(\mu_2\text{-OH})_2]^{4+}$ и $[\text{Yb}_2(\text{bpy})_2(\mu_2\text{-OH})_2]^{4+}$ (соединения 28–30), в которых в качестве мостиковых лигандов выступают гидроксогруппы

Реакция раствора $\text{Cs}_3\text{K}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ с хлоридом триметилолова в щелочной среде также приводит к образованию полиядерного катионного комплекса (47), тогда как, в кислой среде этого не наблюдается (49), а в нейтральной ($\text{pH} \approx 7$) только при значительном повышении температуры ($\geq 100^\circ\text{C}$) (47, 52, 53).

Также изменение кислотности среды влияет на устойчивость в растворе окисленной или восстановленной формы кластерного аниона, согласно реакции $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-} + \text{H}^+ + \frac{1}{4}\text{O}_2 = [\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{3-} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ Так с селеноцианидным кластерным анионом получены соединения, имеющие одинаковую архитектуру каркаса, как для окисленной (8–14), так и для восстановленной (4–7) формы кластерного аниона

Магнитные свойства

Измерения магнитной восприимчивости соединений 31–36, содержащих диамагнитные кластерные анионы $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) и димерные катионные комплексы $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_3\text{L})_4]^{4+}$ с двумя близко расположенными катионами лантанида показали, что между катионами РЗЭ (в 33, 36) существует очень слабое взаимодействие ($J \sim 0,075 \text{ см}^{-1}$).

Измерение магнитной восприимчивости соединений, в которых парамагнитные кластерные анионы $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{3-}$ (10, 13) и $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{3-}$ (17, 19) и катионы РЗЭ связаны через цианидные мостики в трехмерные каркасы, показало, что антиферромагнитные взаимодействия между парамагнитными центрами в этих соединениях становятся заметными лишь при низких температурах (порядка 15 К)

Люминесцентные свойства

Исследование фотофизических свойств ряда образцов (5–7, 33, 51 и 53), содержащих диамагнитные анионы $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, показало, что их люминесценция определяется свечением кластерного аниона

В островных структурах при отсутствии координации цианогрупп к катионам металлов яркость эмиссии максимальна

Образование цианомостиковых структур приводит к уменьшению интенсивности люминесценции, однако положение максимума и форма спектра эмиссии не меняются. На примере **51** и **53** установлено, что тушение люминесценции зависит от количества цианогрупп кластера, участвующих в координации. Интенсивность эмиссии определяется также природой РЗЭ, координированного цианогруппами (на примере **5**, **6**, **7**)

Протонный перенос в соединении $[(\text{H})\{\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**)

Для подтверждения наличия кислого протона в структуре **2** твердый образец был исследован методом спектроскопии широких линий ^1H ЯМР в температурном диапазоне 130–300 К. Было установлено, что при низких температурах кислые протоны локализованы между близлежащими атомами азота цианогрупп. Спектры ^1H ЯМР, зарегистрированные при температурах, близких к комнатной, свидетельствуют о существовании интенсивной миграции как кислотных, так и молекулярных протонов, что можно объяснить переходом части кислотных протонов в водную подсистему с образованием комплексов типа $[\text{H} \ n\text{H}_2\text{O}]^+$. Энергия образования подобных комплексов, составляет 7 ± 2 кДж/моль. Данная протонная миграция включает в себя быстрый обмен между кислотными и молекулярными протонами в протонированных водных комплексах и сравнительно медленный молекулярный обмен между различными структурными позициями, который фактически определяет энергию активации протонной подвижности (23 кДж/моль)

ВЫВОДЫ

- 1 Разработаны методы синтеза сложных координационных соединений. Получены монокристаллы и методом рентгеновской дифракции решены кристаллические структуры для **53** соединений.
- 2 Экспериментально показано, что при взаимодействии солей октаэдрических халькоцианидных кластерных анионов с солями катионов РЗЭ в водных растворах, как правило, реализуются соединения с полимерными структурами.
- 3 Установлено, что из водных растворов кристаллизуются каркасные соединения со стехиометрией катион $\text{Ln}^{3+} \cdot [\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{n-} = 1 \cdot 1$. В слу-

чае аниона $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ заряд каркаса компенсируется протонированием цианогрупп, в случае анионов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ ($\text{Q} = \text{Se}, \text{Te}$), в зависимости от условий синтеза это соотношение достигается за счет внедрения катионов цезия либо окисления кластерного аниона

4 Изучено влияние координации катионов органическими полидентатными лигандами (многоатомными спиртами и бипиридиллом) на структуру образующихся соединений. Установлено, что наличие таких лигандов в координационной сфере лантанида, как правило, приводит к снижению размерности полимерной структуры. При повышении pH происходит образование димерных катионных комплексов за счет депротонирования мостиковых лигандов; это приводит к стехиометрии образующихся соединений $\text{Ln}^{3+} \cdot [\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-} = 2 \quad 1$

5 Исследованы магнитные свойства соединений $[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Yb}$), $[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Ho}$) и $[\text{Ln}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_4][\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Q} = \text{S}, \text{Se}$). Установлено, что антиферромагнитное взаимодействие между парамагнитными центрами наблюдается только при низких температурах

6 Изучены люминесцентные свойства соединений $[\text{Ln}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_4][\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$), $\text{Cs}[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$), $(\text{Me}_4\text{N})_2[\{\text{SnMe}_3(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$ $[(\text{SnMe}_2)_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\{\text{SnMe}_3\}_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$. Обнаружено, что люминесценция соединений определяется свечением кластерного аниона. Координация катионов металлов к цианогруппам кластерного аниона приводит к уменьшению эмиссии, положение максимума спектра при этом не меняется

7. Установлено, что в реакциях солей кластерных анионов с Me_3SnCl образуются низкоразмерные координационные полимеры, в которых соседние анионы связаны одной, двумя либо тремя мостиковыми группами $\{\text{SnMe}_3\}^+$

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

- 1 *Тарасенко М С, Наумов Н Г, Вировец А В Наумов В Ю, Куратьева Н В, Миронов Ю В, Икорский В Н Федоров В Е* «Новые координационные полимеры на основе парамагнитных кластерных анионов $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{3-}$ и редкоземельных катионов синтез и строение $[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ » // Журн структ хим 2005 – Т 46. – С 134-141.
- 2 *Naumov N G, Tarasenko M S, Virovets A V, Kim Y, Kim S-J, Fedorov V E* «Glycerol as ligand the synthesis, crystal structure and properties of compounds $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_3\text{L})_4][\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]$, Ln = La, Nd, Gd, Q = S, Se» // Eur J Inorg. Chem. 2005 – №2. – P 298-303
- 3 *Tarasenko M S, Ledneva A Yu, Naumov N G Naumov D Y, Fedorov V E* «Novel low dimensional cluster compounds syntheses and crystal structures of $\text{Cs}\{\{\text{Me}_3\text{Sn}\}_3\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\}$, $[\{\text{Me}_3\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{Me}_3\text{Sn}\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, and $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3(\text{OH})_2][\{\{\text{Me}_3\text{Sn}\}_3\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\}]$ pH control of the structural dimensionality» // J Clust. Sci 2005 – V16 – №3 – P 353-365
- 4 *Тарасенко М С, Наумов Н Г, Наумов Д Ю, Куратьева Н В, Федоров В Е* «Каркасные полимеры на основе октаэдрических халькоцианидных кластерных анионов рения $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ (Q = Se, Te) и комплексов $[\text{Nd}(\text{bpy})_n]^{3+}$ (n = 1, 2)» // Коорд хим. 2006, – Т 32 – №7 – С 494-503
- 5 *Тарасенко М С, Леднева А Ю, Куратьева Н В, Наумов Д Ю, С-Дж Ким, Федоров В Е, Наумов Н Г* «Синтез и строение новых координационных соединений на основе $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ (Q = S, Se) и $(\text{SnMe}_3)^+$ » // Коорд хим. 2007 – Т 33. – №12 – С 1-10

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 12.09.2007.

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

Печать офсетная. Печ. л. 1,1. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 120. Заказ № 134

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

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090.