

УДК 548.736+546.719+546.22/.24+541.49

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ХАЛЬКОЦИАНИДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ (Q = S, Se, Te)

© 2019 г. А. С. Пронин^{1,2}, С. С. Яровой¹, А. И. Смоленцев^{1,2}, Ю. В. Миронов^{1,2}, *

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: yuri@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 17.05.2018 г.

После доработки 03.07.2018 г.

Принята к публикации 20.08.2018 г.

Предложен новый способ получения октаэдрических халькоцианидных кластерных комплексов рения $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) с использованием в качестве исходного соединения оксида рения(IV). Из числа полученных соединений безводная кластерная соль состава $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$ впервые охарактеризована методом РСА. Кристаллы ромбические, пр. гр. *Pbcn*; $a = 13.1386(13)$, $b = 11.4941(8)$, $c = 17.2990(16)$ Å, $Z = 4$, $V = 2612.4(4)$ Å³ (CIF file ICSD № 434320). Кристаллическая структура $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$ представляет собой упаковку каркасного типа, построенную на основе катионов K^+ , координированных цианидными группами кластерных анионов $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Ключевые слова: рений, халькогены, октаэдрический кластерный комплекс, кристаллическая структура

DOI: 10.1134/S0132344X19020051

Соединения, содержащие октаэдрический кластерный анион $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ (Q = S, Se, Te), обладают широким спектром химических и физических свойств, таких как долгоживущая люминесценция [1, 2] как в растворе, так и в твердом теле, возможность окислительно-восстановительных превращений [3, 4], способность образовывать координационные полимеры [5–7], рентгеновская контрастность [8–10], что делает их объектом пристального внимания исследователей. В частности, в [10] было показано, что комплекс $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$ – перспективное соединение для возможного использования в качестве рентгеноконтрастного препарата.

В настоящее время халькоцианидные кластерные комплексы рения получают по известным методикам. Так, синтез сульфидного и селенидного комплекса проводится в две стадии, где на первой стадии осуществляется синтез октаэдрического халькогалогенида $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{X}_2$ при 850°C [11]. На второй стадии $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{X}_2$ взаимодействует с KCN при 600–650°C [12, 13]. Обе стадии проводятся в вакуумированных кварцевых ампулах и в целом синтез занимает 8.5 сут. Синтез теллуридного комплекса также протекает в две стадии: первая – синтез $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ при 900°C [14], вторая –

реакция $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ с KCN при 700°C [15]. В целом синтез занимает 17 сут. Таким образом, наличие интересных, практически важных свойств, у этих соединений делает актуальной задачу поиска более простых и удобных путей их получения.

В настоящей работе для получения октаэдрических халькоцианидных кластерных комплексов рения $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) мы впервые в качестве исходного соединения использовали оксид рения(IV). Данный способ позволяет получать эти комплексы при 600°C в одну стадию с хорошим выходом всего за 48 ч, что является несомненным его преимуществом в сравнении с существующими методами. Из числа полученных соединений безводная кластерная соль состава $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$ (I) впервые охарактеризована методом РСА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ReO_2 получали разложением NH_4ReO_4 при 400°C [16]. Остальные реагенты коммерческие.

Соотношение тяжелых элементов определяли методом энергодисперсионного элементного анализа (EDS) с помощью настольного сканирующего микроскопа Hitachi TM3000 TableTop SEM

на оборудовании Bruker QUANTAX 70 EDS. Порошковые диффрактограммы регистрировали в интервалах углов 2θ 5° – 60° на автоматическом дифрактометре Philips PW 1700 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор, внутренний кремниевый стандарт). ИК-спектры в диапазоне 4000 – 400 см^{-1} записывали для образцов в виде таблеток с бромидом калия на спектрометре Bruker Vertex 80.

Синтез $\text{K}_4\{(\text{Re}_6\text{S}_8)(\text{CN})_6\}$ (I). Смесь ReO_2 (0.150 г, 0.69 ммоль), KCN (0.239 г, 3.68 ммоль) и элементарной S (0.029 г, 0.92 ммоль) тщательно перетерли в ступке, и запаивали в вакуумированной кварцевой ампуле. Ампулу нагревали до 600°C за 5 ч, выдерживали при этой температуре в течение 40 ч, затем охлаждали со скоростью $50^\circ\text{C}/\text{ч}$. Продукты реакции растворяли в 50 мл воды, кипятили и отфильтровывали. Раствор упаривали до объема 5 мл и добавляли 50 мл этилового спирта. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали смесью $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – H_2O (1 : 1) и сушили на воздухе. Выход 0.155 г (80%).

EDS: K : Re : S = 3.9 : 6.0 : 8.3. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 2107 $\nu(\text{CN})$.

Синтез $\text{K}_4\{(\text{Re}_6\text{Se}_8)(\text{CN})_6\}$ (II) выполняли аналогично I из ReO_2 (0.150 г, 0.69 ммоль), KCN (0.239 г, 3.68 ммоль) и элементарного Se (0.073 г, 0.92 ммоль). Выход 0.158 г (65%).

EDS: K : Re : Se = 4.3 : 6.0 : 7.9. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 2120 $\nu(\text{CN})$.

Синтез $\text{K}_4\{(\text{Re}_6\text{Te}_8)(\text{CN})_6\}$ (III) выполняли аналогично I из ReO_2 (0.150 г, 0.69 ммоль), KCN (0.239 г, 3.68 ммоль) и элементарного Te (0.117 г, 0.92 ммоль). Выход 0.154 г (55%).

EDS: K : Re : Te = 4.2 : 6.0 : 8.1. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 2085 $\nu(\text{CN})$.

РСА. Монокристалл соединения II отобран непосредственно из реакционной смеси после завершения синтеза. Рентгенодифракционный эксперимент проведен на автодифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Поглощение учтено полуэмпирически по интенсивностям эквивалентных рефлексов (SADABS) [17]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов (SHELXL) [18]. Рисунки выполнены в программе DIAMOND [19]. Детали рентгеноструктурного эксперимента и основные кристаллографические данные представлены в табл. 1, основные длины связей – в табл. 2.

Координаты атомов и другие параметры структуры II депонированы в банке данных неорганических структур Fachinformationszentrum Karlsruhe (ICSD № 434320; crysdata@fiz-karlsruhe.de).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе для получения кластерных комплексов рения, содержащих анионы состава $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$, мы предложили новый метод, заключающийся в получении халькоцианидных кластерных комплексов рения путем реакции оксида рения(IV), цианида калия и соответствующего халькогена при 600°C . Данная температура, определенная экспериментально, оптимальна для синтеза. Повышение температуры до 650°C приводит ко взрыву ампулы, а при более низкой температуре выход продукта реакции значительно снижается. Время реакции варьировали в диапазоне 12–72 ч; было определено его оптимальное (с точки зрения максимального выхода) значение – 48 ч.

Для подтверждения состава кластерных анионов в соединениях I–III, последние преобразовывали в соответствующие соли $\text{Cs}_2\text{Co}\{(\text{Re}_6\text{S}_8)(\text{CN})_6\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [12], $\text{K}_4\{(\text{Re}_6\text{Se}_8)(\text{CN})_6\} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ [13] и $\text{Cs}_4\{(\text{Re}_6\text{Te}_8)(\text{CN})_6\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [15], имеющие известные кристаллоструктурные характеристики. Порошковые диффрактограммы, записанные для указанных комплексов (рис. 1) хорошо согласуются с теоретическими, рассчитанными на основе структурных данных.

Как было указано ранее, основную массу соединений I–III выделяли путем кристаллизации из водных растворов, однако в случае II оказалось возможным выделить монокристалл, пригодный для РСА, непосредственно из смеси продуктов высокотемпературного ампульного синтеза.

Строение кластерного аниона $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ в II аналогично строению данного аниона в известном гидратированном комплексе $\text{K}_4\{(\text{Re}_6\text{Se}_8)(\text{CN})_6\} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (IV) и ряде других представителей цианокластерных комплексов типа $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ [12, 13, 15]. Октаэдр из атомов рения координирован атомами селена (по μ_3 -типу), образующими вокруг него куб. Концевые цианидные лиганды образуют внешний координационный октаэдр. Основные длины связей в кластерном анионе $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ (табл. 2) типичны для кластерного фрагмента $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}$ в других структурах [13, 20, 21]. Упаковка анионов в структуре соединения II вдоль кристаллографических осей *a* и *c* показана на рис. 2 соответственно. Катионная часть соединения представлена ионами калия, расположенными в трех кристаллографически неэквивалентных позициях с КЧ, равным 6. Координационное окружение катионов калия составляют атомы азота CN-групп и μ_3 -атомы Se кластерного фрагмента $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}$. Длины связей K–N и K–Se имеют типичные значения 2.704–3.303 и 3.365–3.8208 \AA соответственно.

Представлялось интересным сравнить кристаллографические характеристики комплекса II

Таблица 1. Детали рентгеноструктурного эксперимента и основные кристаллографические данные для соединения II

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_6N_6Se_8K_4Re_6$
M	2061.40
Сингония	Ромбическая
Пр. гр.	$Pbcn$
$a, \text{Å}$	13.1386(13)
$b, \text{Å}$	11.4941(8)
$c, \text{Å}$	17.2990(16)
$V, \text{Å}^3$	2612.4(4)
Z	4
$\rho(\text{выч.}), \text{г/см}^3$	5.241
$\mu, \text{мм}^{-1}$	39.483
$F(000)$	3504
Размеры кристалла, мм	$0.15 \times 0.15 \times 0.05$
Интервалы индексов h, k, l	$-17 \leq h \leq 12$ $-14 \leq k \leq 14$ $-22 \leq l \leq 18$
Измерено отражений	15025
Независимых отражений	2960
R_{int}	0.0890
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	2377
$R, I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0397, wR_2 = 0.0776$
$R, \text{все отражения}$	$R_1 = 0.0553, wR_2 = 0.0822$
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}, e \text{ Å}^{-3}$	3.041/–3.010

Таблица 2. Основные длины связей в соединении II

Связь	$d, \text{Å}$	
	интервал	среднее
Re–Re	2.6225(7)–2.6402(7)	2.634(7)
Re–Se	2.5013(13)–2.5383(12)	2.522(11)
Re–C	2.106(12)–2.132(11)	2.117(11)
C–N	1.143(15)–1.160(15)	1.151(7)

с известными литературными данными для соединения IV (пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 4$, $a = 13.582(4)$, $b = 16.279(5)$, $c = 16.701(4) \text{ Å}$, $\alpha = 115.05(2)^\circ$, $\beta = 103.05(2)^\circ$, $\gamma = 105.06(2)^\circ$, $V = 2983(2) \text{ Å}^3$). Можно отметить, что отсутствие молекул воды в II приводит к повышению симметрии, более плотной упаковке анионов в кристаллической решетке и, следовательно, к меньшему объему элементарной ячейки. Ячейка сжимается вдоль кристаллографических осей a и b и удлиняется вдоль оси c .

Таким образом, мы предложили новый простой способ синтеза кластерных комплексов

содержащих анионы состава $[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]^{4-}$. Данный результат представляет интерес, поскольку кластерные комплексы рения типа $Re_6Q_8L_6$ ($Q = S, Se$; $L =$ различные неорганические и органические лиганды) обладают люминесценцией в области ~ 550 – 1000 нм с микросекундными временами жизни (фосфоресценция) и представляют большой интерес для процедуры фотодинамической терапии – довольно нового направления противоопухолевой терапии. Кроме того, такие комплексы благодаря высокой локальной концентрации тяже-

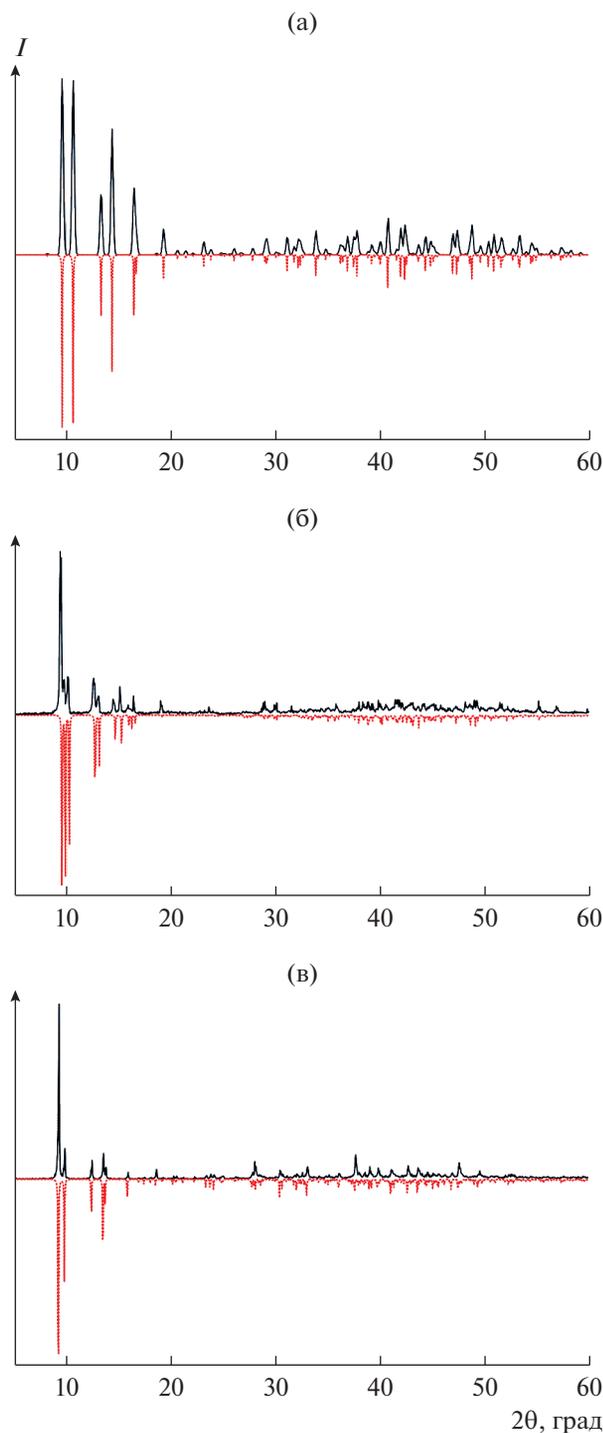


Рис. 1. Экспериментальная порошковая дифрактограмма соединений: (а) — $\text{Cs}_2\text{Co}\{[\text{Re}_6\text{S}_8](\text{CN})_6\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (б) — $\text{K}_4\{[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{CN})_6\} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, (в) — $\text{Cs}_4\{[\text{Re}_6\text{Te}_8](\text{CN})_6\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (сплошная линия) в сравнении с расчетной по структуре монокристалла (превысившая линия).

лых атомов в малом объеме (например, объем кластерного ядра $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\} \sim 1 \text{ нм}^3$) проявляют высокую рентгеновскую контрастность, что делает

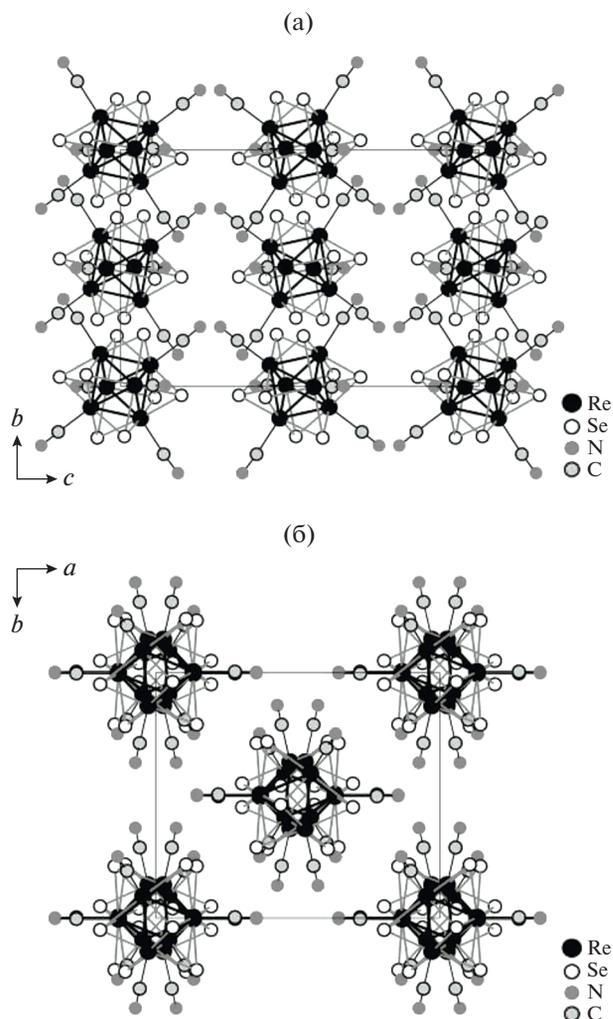


Рис. 2. Упаковка анионов $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ в структуре соединения II; вид вдоль кристаллографической оси a (а) и c (б).

данные комплексы прекрасными кандидатами для применения в областях, связанных с рентгеновской контрастностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00058) и ФАНО России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brylev K.A., Shestopalov M.A., Khripko O.P. et al. // Bull. Exp. Biol. Med. 2013. V. 155. № 6. P. 741.
2. Cordier S., Molard Y., Brylev K.A. et al. // J. Cluster Sci. 2015. V. 26. № 1. P. 53.
3. Yoshimura T., Ishizaka S., Sasaki Y. et al. // Chem. Lett. 1999. V. 28. № 10. P. 1121.
4. Naumov N.G., Ostanina E.V., Virovets A.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2002. V. 51. № 5. P. 866.
5. Mironov Y.V., Naumov N.G., Brylev K.A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. № 10. P. 1297.

6. *Brylev K.A., Pilet G., Naumov N.G. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. V. 2005. № 3. P. 461.
7. *Kim S., Kim Y., Lee J. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2007. V. 360. № 6. P. 1890.
8. *Krasilnikova A.A., Shestopalov M.A., Brylev K.A. et al.* // J. Inorg. Biochem. 2015. V. 144. P. 13.
9. *Yu S.B., Watson A.D.* // Chem. Rev. 1999. V. 99. № 9. P. 2353.
10. *Krasilnikova A.A., Solovieva A.O., Ivanov A.A. et al.* // Nanomedicine NBM. 2017. V. 13. № 2. P. 755.
11. *Fischer C., Alonsovante N., Fiechter S. et al.* // J. Alloys Compd. 1992. V. 178. I. 1–2. P. 305.
12. *Naumov N.G., Artemkina S.B., Virovets A.V. et al.* // Solid State Sci. 1999. V. 1. № 7–8. P. 473.
13. *Naumov N.G., Virovets A.V., Podberezskaya N.V. et al.* // J. Struct. Chem. 1997. V. 38. № 5. P. 857.
14. *Fedorov V.E., Podberezskaya N.V., Mischenko A.V. et al.* // Mater. Res. Bull. 1986. V. 21. № 11. P. 1335.
15. *Imoto H., Naumov N.G., Virovets A.V. et al.* // J. Struct. Chem. 1998. V. 39. № 5. P. 720.
16. *Coeffier G., Traore K., Brenet J.* // C. R. Acad. Sci. 1961. V. 253. P. 103.
17. *APEX2* (version 1.08), *SADABS* (version 2.11), *SHELXTL* (version 6.12). Madison (WI, USA): Bruker Advanced X-ray Solutions, 2004.
18. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
19. *DIAMOND* (version 3.2a). Bonn (Germany): Crystal Impact GbR.
20. *Bronger W., Miessen H.J., Neugroschel R. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1985. V. 525. № 6. P. 41.
21. *Long J.R., McCarty L.S., Holm R.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 19. P. 4603