

УДК 546.719:546.22/.24:546.561:548.736:54.057:661.664.2

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ЦИАНИДА МЕДИ(I) И ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ ЦИАНОГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ

© 2021 г. А. В. Ермолаев¹, *, А. И. Смоленцев¹, Ю. В. Мионов¹

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

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

Поступила в редакцию 14.01.2021 г.

После доработки 26.01.2021 г.

Принята к публикации 28.01.2021 г.

Два новых соединения состава $\text{Cs}_2[\text{Cu}_2\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I) и $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Cu}\{\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})\}\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (II) синтезированы в гидротермальных условиях из смеси CuCN и $\text{Cs}_{2.67}\text{K}_{1.33}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Cs}_{2.75}\text{K}_{1.25}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ соответственно. В результате реакции происходит замещение OH^- на CN^- и формирование взаимопроникающих анионных каркасов за счет мостиков $-\text{CN}-\text{Cu}-\text{CN}-$. В полостях находятся противоионы и молекулы воды. Полученные соединения охарактеризованы методами PCA (CIF files CSD № 2048821 (I), 2048822 (II)), ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, рений, халькогены, октаэдрический кластерный комплекс, медь, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0132344X21070021

В химии кластерных соединений рения наиболее представительными являются кластерные комплексы, содержащие ядро $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) [1–4]. Недавно данный ряд соединений был дополнен смешанолигандными кластерными комплексами $\text{Cs}_{2.67}\text{K}_{1.33}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_{2.75}\text{K}_{1.25}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [5, 6]. Такие соединения интересны тем, что включают в состав как относительно лабильные лиганды OH^- , которые можно заместить на органические или неорганические лиганды, так и амбидентатные лиганды CN^- , способные формировать полимерные соединения различной размерности за счет мостиков $-\text{CN}-\text{M}-\text{CN}-$, подобно гексацианидным кластерным комплексам рения с переходными металлами [7–11]. К настоящему времени получены ионные [5, 6, 12, 13], молекулярные [6, 14] и полимерные соединения [15], включающие в состав смешанолигандные кластерные анионы и катаные комплексы Ni(II) или Cu(II) с аминами. Попытки синтеза соединений на основе октаэдрических кластерных цианогидрохсокомплексов рения, CuCN и 2,2'-бипиридина (**Вір**) по аналогии с гексацианидными [16], приводят к получению одной из модификаций циано-мостикового координационного комплекса меди(I) $[\text{CuCN}(\text{Вір})]_n$ [17]. Поэтому мы предприняли попытку синтеза новых соединений в тех же реакционных условиях,

но без участия **Вір**. В результате были получены два новых координационных полимера состава $\text{Cs}_2[\text{Cu}_2\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I) и $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Cu}\{\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})\}\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные кластерные соли $\text{Cs}_{2.67}\text{K}_{1.33}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_{2.75}\text{K}_{1.25}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ получали по ранее описанным методикам [5, 6]; остальные реагенты использовали коммерческие.

Синтез I. Запаянную стеклянную ампулу, заполненную смесью 100 мг $\text{Cs}_{2.67}\text{K}_{1.33}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.051 ммоль), 40 мг CuCN (0.446 ммоль) и 0.5 мл дистиллированной воды, нагревали до 150°C , выдерживали 48 ч, затем охлаждали в течение 24 ч. Состав конечного продукта представлял собой смесь пластинчатых оранжево-красных и игольчатых белых кристаллов. Белые кристаллы – непрореагировавший CuCN . Продукт реакции отмывали водой на бумажном фильтре и высушивали на воздухе. Выход основного продукта определить не удалось из-за примеси белых кристаллов. EDAX показал соотношение элементов в образце $\text{Cs} : \text{Cu} : \text{Re} : \text{S} = 1.6 : 2 : 6 : 6.6$.

ИК-спектр (ν, cm^{-1}): 409 $\nu(\text{ReS})$, 1075 $\nu(\text{OH}_{\text{aq}})$, 1598 $\delta(\text{H}_2\text{O})$, 2114 и 2160 $\nu(\text{CN})$, 3432 $\nu(\text{OH}^-)$.

Синтез II выполняли по методике, аналогичной для I (количество реагентов: 100 мг $\text{Cs}_{2.75}\text{K}_{1.25}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.043 ммоль), 40 мг CuCN (0.446 ммоль) и 0.4 мл дистиллированной воды). Комплекс II представляет собой красные призматические кристаллы, выход которых определить не удалось, так как количество кристаллов было незначительным по отношению к общей массе продукта. Выделенный продукт представлял собой сростки красных и белых кристаллов. EDAX показал соотношение элементов в образце $\text{Cu} : \text{Re} : \text{S} = 2.8 : 6 : 6.9$.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1064 $\nu(\text{OH}_{\text{aq}})$, 1575 $\delta(\text{H}_2\text{O})$, 2152 $\nu(\text{CN})$, 3416 $\nu(\text{OH}^-)$.

Соотношение тяжелых элементов определяли методом энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDAX) с помощью анализатора EX-23000BU на растровом электронном микроскопе JSM-6700F.

ИК-спектры в диапазоне 4000–400 cm^{-1} снимали для образцов в виде таблеток с KBr на Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000. Для приготовления образцов использовали отобранные из реакционных смесей кристаллы соединений I и II.

РСА. Строение соединений I и II установлено по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD детектором (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при температуре 293(2) K для соединения I и 173(2) K для соединения II. Поглощение учтено эмпирически (по интенсивностям эквивалентных отражений) при помощи программы SADABS [18]. Кристаллическая структура расшифрована прямым методом. Атомы водорода молекул воды не локализованы. Окончательное уточнение проведено полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов по независимым отражениям. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELXL-2018/3 [19]. Рисунки выполнены с использованием программы DIAMOND [20]. Кристаллографические характеристики и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1.

Координаты атомов и величины тепловых параметров депонированы в Неорганическом банке структурных данных (CSD № 2048821 (I), 2048822 (II)) и могут быть получены по адресу <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> или у авторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения соединений с цианидом меди(I) мы использовали отработанный ранее метод, а именно гидротермальный синтез. Типичная процедура этого метода состоит в следующем: стеклянную запаянную ампулу, заполненную реагентами, нагревают и выдерживают при задан-

ной температуре. В ходе исследованных в настоящей работе реакций в обоих случаях произошло замещение лигандов OH^- кластерного комплекса на лиганды CN^- с формированием взаимопроникающих каркасов через мостики $-\text{CN}-\text{Cu}-\text{CN}-$.

В ИК-спектре соединения I имеются полосы валентных колебаний CN^- кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ 2114 и 2160 cm^{-1} . Полосы 1075 и 3432 cm^{-1} относятся к валентным колебаниям молекул H_2O . Деформационным колебаниям H_2O соответствует полоса при 1598 cm^{-1} . Полоса 409 cm^{-1} относится к валентным колебаниям ReS [21].

В ИК-спектре соединения II имеются полосы валентных колебаний молекул H_2O 1064, 3416 cm^{-1} . К деформационным колебаниям H_2O относится полоса 1575 cm^{-1} . Полоса 2152 cm^{-1} обусловлена валентными колебаниями CN^- кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ [21].

Соединение I кристаллизуется в пр. гр. *Pnna* (ромбическая сингония). В элементарной ячейке содержится центросимметричный кластерный анион $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, координированный к этому кластерному аниону катион Cu^+ , две молекулы H_2O с заселенностью 1 и 0.5 и два катиона Cs^+ , компенсирующих отрицательный заряд каркасного полимера. Данное соединение представляет собой два взаимопроникающих каркаса, в полостях которых находятся катионы Cs^+ и молекулы H_2O (рис. 1). Координационное окружение Cs сложное и состоит из CN^- , $\mu_3\text{-S}$ и атомов кислорода H_2O . Атомы Cs(1) находятся в одной плоскости с двумя соседними кластерными анионами. Молекулы H_2O и Cs(1) лежат в перпендикулярной плоскости. Атомы Cs(2) находятся в окружении трех кластерных анионов и двух молекул H_2O . В полимере все шесть лигандов CN^- кластерных анионов $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ вовлечены в координацию к атомам меди. Координационное число атомов меди равно 3. Координационное окружение меди образовано атомами N цианидных лигандов кластерных анионов (рис. 2). В свою очередь, каждый кластерный анион связан с десятью соседними кластерными анионами: по два в *транс*-положении и шесть в экваториальной плоскости (в *транс*-положении с одним кластерным анионом другой связывается двумя катионами меди и еще два аниона через один катион меди) (рис. 3). Основные расстояния в сравнении с некоторыми другими соединениями приведены в табл. 2.

Соединение II кристаллизуется в пр. гр. *C2/m* (моноклинная сингония). В элементарной ячейке содержится половина центросимметричного кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, три координированных катиона Cu^+ , два из которых разупо-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, детали дифракционных экспериментов и уточнения структуры I и II

Параметр	Значение	
	I	II
<i>M</i>	1976.75	2267.78
Сингония	Ромбическая	Моноклинная
Пр. гр.	<i>Pnna</i>	<i>C2/m</i>
<i>a</i> , Å	15.9614(3)	18.7168(5)
<i>b</i> , Å	15.9522(3)	23.9787(9)
<i>c</i> , Å	10.9551(3)	8.9836(3)
β, град		97.836(2)
<i>V</i> , Å ³	2789.4(2)	3994.2(2)
<i>Z</i>	4	4
ρ(выч.), г см ⁻³	4.707	3.771
μ(MoK _α), мм ⁻¹	30.610	26.990
Размер кристалла, мм	0.12 × 0.10 × 0.06	0.18 × 0.12 × 0.12
Область сбора данных θ, град	3.41–27.46	2.78–30.57
Диапазоны <i>h, k, l</i>	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 20, –20 ≤ <i>k</i> ≤ 17, –14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	–26 ≤ <i>h</i> ≤ 14, –34 ≤ <i>k</i> ≤ 33, –12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Число измеренных отражений	20060	19023
Число независимых отражений (<i>R</i> _{int})	3214 (0.0350)	6238 (0.0251)
Число наблюдаемых отражений (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	2661	5094
Число уточняемых параметров	155	219
<i>F</i> (000)	3416	3928
<i>R</i> (<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²))	<i>R</i> ₁ = 0.0250, <i>wR</i> ₂ = 0.0547	<i>R</i> ₁ = 0.0265, <i>wR</i> ₂ = 0.0776
<i>R</i> (<i>F</i> ² по всем отражениям)	<i>R</i> ₁ = 0.0348, <i>wR</i> ₂ = 0.0571	<i>R</i> ₁ = 0.0265, <i>wR</i> ₂ = 0.0894
GOOF	1.049	1.135
Δρ _{max} /Δρ _{min} , e Å ⁻³	3.265/–3.439	4.274/–2.812

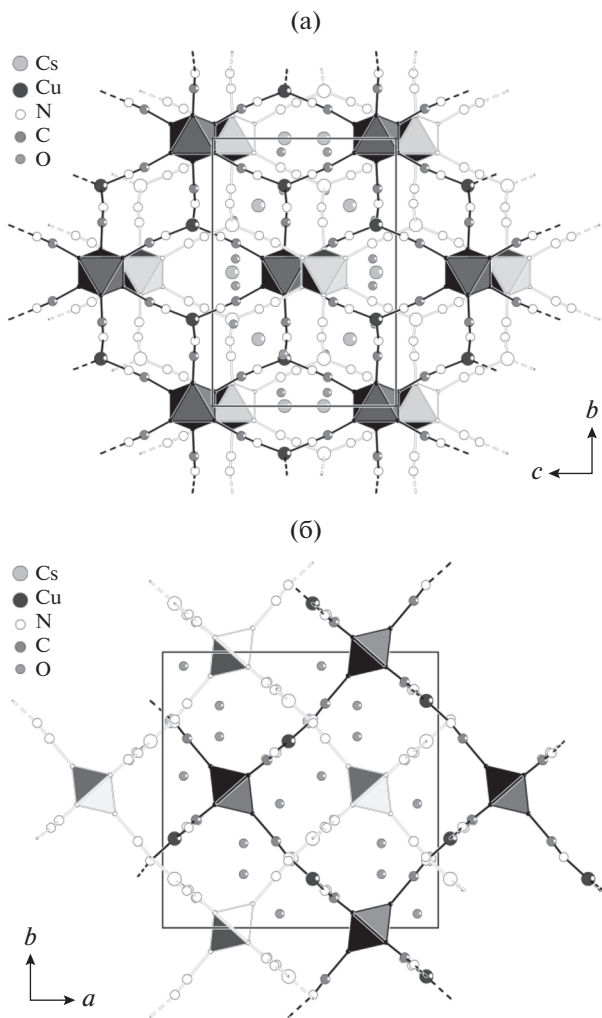


Рис. 1. Общий вид структуры $Cs_2[Cu_2Re_6S_8(CN)_6] \cdot 3H_2O$ вдоль оси a (а) и вдоль оси c (б), молекулы H_2O и катионы Cs^+ показаны для одной элементарной ячейки, белым цветом показан взаимопроникающий каркас, кластерные ядра $\{Re_6S_8\}^{2+}$ изображены в виде октаэдров.

рядочены по двум близлежащим позициям. К разупорядоченным Cu^+ координированы CN^- , являющиеся мостиковыми. Кроме этого, в элементарной ячейке содержится восемь независимых позиций, занятых молекулами H_2O и катионами H_3O^+ . Атомы O в этих позициях обладают частичной заселенностью. Точное расположение катионов H_3O^+ среди этих позиций определить невозможно, а их число задано исходя из электронейтральности соединения. Координационное окружение разупорядоченных близлежащих $Cu(1)$ и $Cu(2)$ треугольное и состоит из двух лигандов CN^- кластерных анионов, мостикового лиганда CN^- , соединяющего соседние $Cu(1)$ и $Cu(2)$. Мостиковый лиганд CN^- , соединяющий

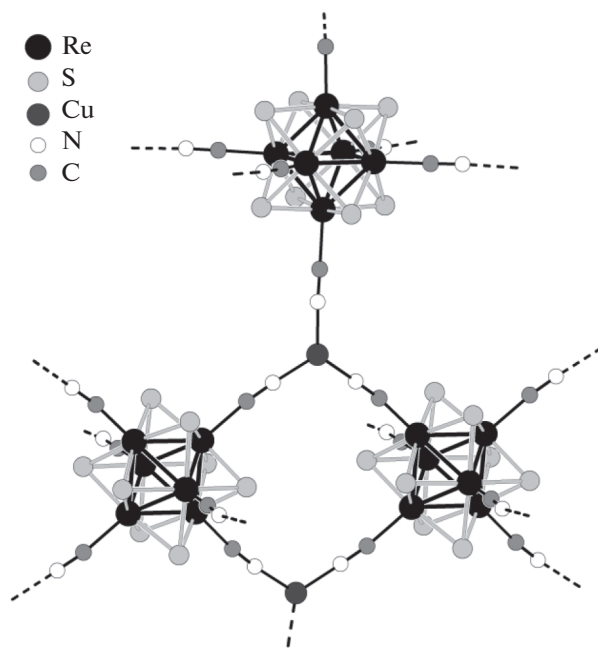


Рис. 2. Фрагмент $[Cu_2Re_6S_8(CN)_6]^{2-}$.

два ближайших $Cu(2)$, разупорядочен по двум позициям. Координационное окружение $Cu(3)$ линейное и состоит из двух лигандов CN^- соседних кластерных анионов (рис. 4). Кластерные анионы и $\{Cu_2(\mu-CN)\}^+$ образуют слой (рис. 5), который объединяется в каркас катионами $Cu(3)$. В структу-

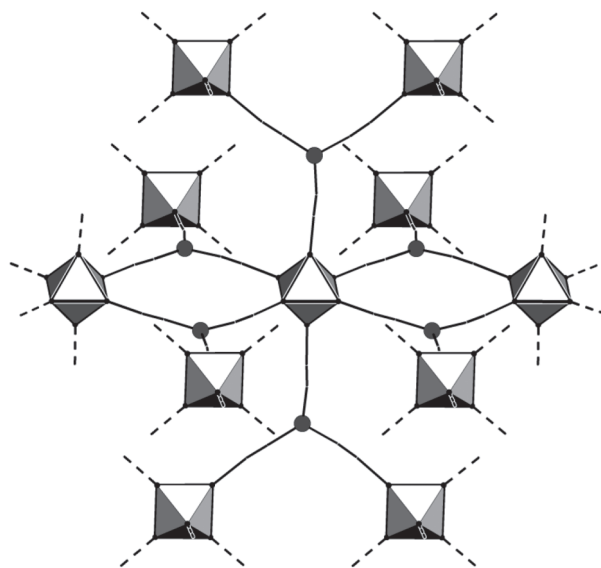


Рис. 3. Схематичный фрагмент каркаса $[Cu_2Re_6S_8(CN)_6]^{2-}$, кластерный комплекс $[Re_6S_8(CN)_6]^{4-}$ изображен в виде октаэдров, в узлах – атомы меди.

Таблица 2. Основные геометрические характеристики в полученных и некоторых известных соединениях

Соединение	$d, \text{Å}$				Литература
	Re-Re	Re-(μ_3 -Q)	Re-C	Cu-N	
I	2.5861(6)–2.6056(4)	2.390(2)–2.4154(2)	2.098(8)–2.110(8)	1.910(7)–1.933(7)	Настоящая работа
II	2.6238(4)–2.6295(4)	2.5152(7)–2.5265(8)	2.080(8)–2.096(7)	1.835(6)–1.944(8)	Настоящая работа
$\text{Cs}_{2.67}\text{K}_{1.33}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2.5810(2)–2.5860(1)	2.407(3)–2.406(4)	2.07(3)		[5]
$\text{Cs}_{2.75}\text{K}_{1.25}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.6160(2)–2.6239(2)	2.518(2)–2.532(2)	2.01(2)–2.05(2)		[6]
$\text{Cs}_3\text{K}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$	2.601(1)–2.611(1)	2.402(4)–2.593(3)	2.725(2)		[22]
$\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	2.624(1)–2.642(1)	2.516(1)–2.538(1)	2.09(2)–2.12(2)		[23]
$[\{\text{Cu}(\text{Bipy})_2(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{Bipy})_2\}_2\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot \text{Bipy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.6005(2)–2.6035(2)	2.4004(8)–2.4146(8)	2.109(3)–2.126(4)	1.909(4)–2.100(3)	[16]
$[\{\text{Cu}(\text{Bipy})_2(\mu\text{-CN})\}[\{\text{Cu}(\text{Bipy})_2\}_3\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$	2.6016(2)–2.6101(2)	2.4040(9)–2.4212(9)	2.106(4)–2.119(4)	1.848(4)–2.138(3)	[16]
$[\{\text{Cu}(\text{Bipy})_2(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{Bipy})_2\}_2\{\text{Cu}(\text{Bipy})_2\}_2\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$	2.6306(2)–2.6420(2)	2.5107(4)–2.5385(4)	2.106(4)–2.110(4)	1.844(4)–2.118(4)	[16]

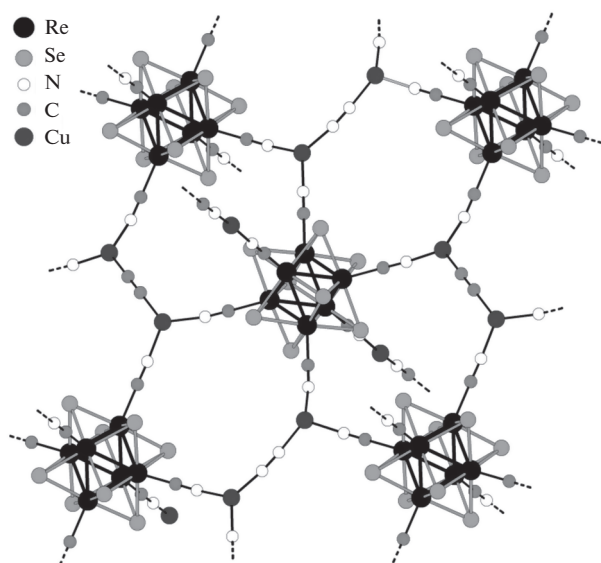


Рис. 4. Фрагмент $[\text{Cu}\{\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})\}\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{2-}$.

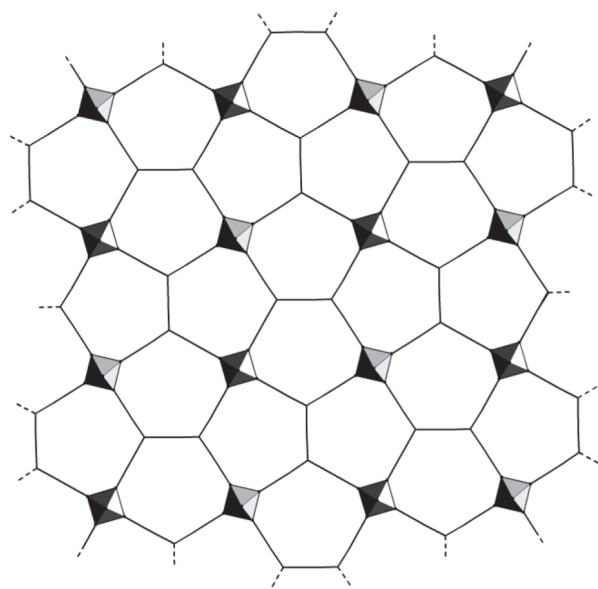


Рис. 5. Схематичный фрагмент слоя, образованного $\{\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})\}^+$ и кластерными анионами в II. Кластерные ядра $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{2+}$ изображены в виде октаэдров.

ре существуют два таких каркаса, которые взаимопроникают (рис. 6). В полостях взаимопроникающих каркасов находятся молекулы H_2O и катионы H_3O^+ .

В настоящей работе были впервые изучены реакции октаэдрических халькогенидных кластерных цианогидроксикомплексов рения с CuCN . В результате гидротермального синтеза образуются

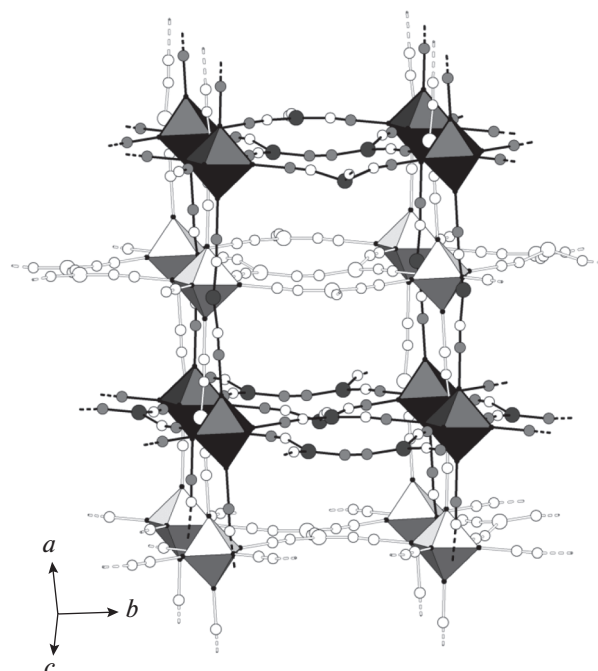


Рис. 6. Общий вид структуры $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Cu}\{\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})\}\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$, белым цветом показан взаимопроникающий каркас, кластерные ядра $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{2+}$ изображены в виде октаэдров.

взаимопроникающие каркасы, в полостях которых находятся катионы, компенсирующие отрицательный заряд, и молекулы H_2O . Различие в строении каркасов может быть обусловлено небольшим различием линейных размеров кластерных комплексов из-за отличия атомов халькогена и соотношения $\text{CN} : \text{OH}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fedorov V.E., Naumov N.G., Mironov Y.V. et al. // J. Struct. Chem. 2002. V. 43. № 4. P. 669.
2. Naumov N.G., Brylev K.A., Mironov Y.V. et al. // J. Struct. Chem. 2014. V. 55. № 8. P. 1371.
3. Cordier S., Molard Y., Brylev K.A. et al. // J. Cluster Sci. 2015. V. 26. P. 53.
4. Fedorov V.E., Naumov N.G. // Struct. Bond. 2019. V. 180. P. 31.
5. Mironov Y.V., Brylev K.A., Smolentsev A.I. et al. // RSC Advances. 2014. V. 4. № 105. P. 60808.
6. Mironov Y.V., Brylev K.A., Kim S.-J. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2011. V. 370. № 1. P. 363.
7. Naumov N.G., Virovets A.V., Sokolov M.N. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. № 13–14. P. 1943.
8. Shores M.P., Beauvais L.G., Long J.R. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 4. P. 775.
9. Beauvais L.G., Shores M.P., Long J.R. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 12. P. 2763.

10. *Bennett M.V., Beauvais L.G., Shores M.P. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 33. P. 8022.
11. *Naumov N.G., Soldatov D.V., Ripmeester J.A. et al.* // Chem. Commun. 2001. V. 6. P. 571.
12. *Smolentsev A.I., Ermolaev A.V., Mironov Y.V.* // J. Mol. Struct. 2012. V. 1014. P. 57.
13. *Ермолаев А.В., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В.* // Коорд. химия. 2016. Т. 42. № 11. С. 700 (*Ermolaev A.V., Smolentsev A.I., Mironov Y.V.* // Russ. J. Coord. Chem. 2016. 42. № 11. P. 730).
<https://doi.org/10.1134/S1070328416110026>
14. *Ermolaev A.V., Smolentsev A.I., Mironov Y.V.* // J. Struct. Chem. 2011. V. 52. № 6. P. 1124.
15. *Ермолаев А.В., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В.* // Коорд. химия. 2014. Т. 40. № 8. С. 487 (*Ermolaev A.V., Smolentsev A.I., Mironov Y.V.* // Russ. J. Coord. Chem. 2014. 40. № 8. P. 558).
<https://doi.org/10.1134/S1070328414080028>
16. *Ermolaev A.V., Smolentsev A.I., Mironov Y.V.* // Polyhedron 2015. V. 102. P. 417.
17. *Ermolaev A.V., Smolentsev A.I., Mironov Y.V.* // J. Struct. Chem. 2014. V. 55. № 4. P. 731.
18. APEX2 (version 1.08), SAINT (version 7.03), SADABS (version 2.11), Madison (WI, USA): Bruker Advanced X-ray Solutions, 2004.
19. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
20. DIAMOND (version 3.2a). Bonn (Germany): Crystal Impact GbR. 2009.
21. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley & Sons, Inc., 2008.
22. *Slougui A., Mironov Y.V., Perrin A. et al.* // Croat. Chem. Acta. 1995. V. 68. № 4. P. 885.
23. *Naumov N.G., Virovets A.V., Podberezskaya N.V. et al.* // J. Struct. Chem. 1997. V. 38. № 5. P. 857.