

ОСОБЕННОСТИ КООРДИНАЦИИ КАТИОНОВ $[\text{Ni}(\text{En})_2]^{2+}$ К КЛАСТЕРНОМУ АНИОНУ $[\{\text{Re}_4(\mu_3\text{-CCN})_4\}(\text{CN})_{12}]^{8-}$

© 2021 г. А. С. Пронин¹, А. И. Смоленцев¹, Ю. В. Миронов¹, *

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

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

Поступила в редакцию 25.01.2021 г.

После доработки 15.02.2021 г.

Принята к публикации 18.02.2021 г.

Высокотемпературной реакцией ReI_3 с KCN и последующей перекристаллизацией из водного раствора при добавлении Me_4NI получен кластерный комплекс $(\text{Me}_4\text{N})\text{K}_7[\{\text{Re}_4(\mu_3\text{-CCN})_4\}(\text{CN})_{12}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (I). Анион комплекса I содержит лиганды $\mu_3\text{-CCN}^{3-}$, стабилизирующиеся за счет координации к трехугольным граням тетраэдрического металлокластера $\{\text{Re}_4\}$. На примере $[\text{Ni}(\text{En})_2]^{2+}$ показано, что лиганды $\mu_3\text{-CCN}^{3-}$ амбидентатны и могут взаимодействовать с катионами переходных металлов аналогично концевым CN-группам, что приводит к образованию координационного полимера $[\text{Ni}(\text{En})_2(\text{NH}_3)_2][\{\text{Ni}(\text{En})_2\}_3\{\text{Re}_4(\mu_3\text{-CCN})_4\}(\text{CN})_{12}] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (II). Строение комплексов I и II установлено методом PCA (CIF files CCDC № 2057450 (I) и 2057451 (II)).

Ключевые слова: рений, тетраэдрические кластерные комплексы, кристаллическая структура, координационный полимер

DOI: 10.31857/S0132344X21080065

Кластерные соединения переходных металлов 5–7 групп, благодаря их структурному разнообразию и проявляемым физико-химическим свойствам, изучаются уже в течение нескольких десятилетий. Среди наиболее интересных свойств этих соединений можно выделить яркую люминесценцию в красной и ближней инфракрасной областях [1–3] и обратимые окислительно-восстановительные превращения [4, 5]. Интересной и менее изученной областью является использование кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения в качестве строительных блоков для синтеза функциональных координационных полимеров [6–8]. Высокая симметрия и большой объем кластерных комплексов делают их удобными для конструирования кристаллических координационных полимеров и металлоорганических каркасов, в то время как спектроскопические и окислительно-восстановительные характеристики кластеров могут использоваться для придания желаемых свойств получаемому продукту [5]. Свойства кластерных соединений определяются как составом, так и геометрией кластерного ядра, поэтому поиск методов синтеза новых кластерных комплексов остается актуальной задачей.

В течение последних нескольких лет мы изучали образование кластерных фаз при взаимодействии оксидов и иодидов молибдена, вольфрама и рения с неорганическими цианидами при температурах от 350 до 550°C [9–15]. Характерной особенностью этих реакций является их протекание при температурах ниже температур плавления соответствующих цианидов. Мы показали, что использование оксидов и иодидов в качестве исходных соединений при относительно невысоких температурах синтеза приводит к возможности получения соединений с новыми типами кластерных ядер и/или необычными внутренними лигандами. В качестве примеров можно привести битетраэдрические комплексы вольфрама с лигандами $\mu_3\text{-CCN}^{3-}$ [15] или тетраэдрические комплексы рения с лигандами $\mu_3\text{-PO}^{3-}$, $\mu_3\text{-PO}_2^{3-}$, $\mu_3\text{-As}^{3-}$ и $\mu_3\text{-AsO}^{3-}$ [9, 16].

В настоящей работе в продолжение наших исследований по получению кластерных комплексов рения исходя из ReI_3 мы сообщаем о синтезе и строении нового тетраэдрического кластера $(\text{Me}_4\text{N})\text{K}_7[\{\text{Re}_4(\mu_3\text{-CCN})_4\}(\text{CN})_{12}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (I). Данный комплекс был получен реакцией между

ReI_3 с избытком KCN при температуре 480°C и последующей перекристаллизацией из воды при добавлении Me_4NI . Дальнейшее взаимодействие соединения I с $[\text{Ni}(\text{En})_2]\text{Cl}_2$ (En = этилендиамин) в концентрированном аммиаке привела к образованию координационного полимера состава $[\text{Ni}(\text{En})_2(\text{NH}_3)_2][\{\text{Ni}(\text{En})_2\}_3\{\text{Re}_4(\mu_3\text{-CCN})_4\}(\text{CN})_{12}] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (II). В данном соединении лиганды CCN^{3-} проявляют амбидентатный характер и участвуют в образовании каркаса полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ReI_3 получали по известной методике [17]. Другие реагенты и растворители использовали в виде коммерчески доступных реактивов без дополнительной очистки. Соотношение тяжелых элементов определяли методом энергодисперсионного элементного анализа (EDS) с помощью настольного сканирующего микроскопа Hitachi TM3000 TableTop SEM на оборудовании Bruker QUANTAX 70 EDS. Элементный анализ выполняли на приборе Euro-Vector EA3000 Elemental Analyzer. ИК-спектры в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ записывали для образцов, приготовленных в виде таблеток с бромидом калия, на спектрометре Bruker Vertex 80.

Синтез $(\text{Me}_4\text{N})\text{K}_7[\{\text{Re}_4(\mu_3\text{-CCN})_4\}(\text{CN})_{12}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (I). Смесь ReI_3 (0.300 г, 0.53 ммоль) и цианида калия (0.345 г, 5.30 ммоль) тщательно перетерли в ступке, помещали в кварцевую ампулу, которую вакуумировали и запаивали. Ампулу нагревали до 480°C за 4 ч, выдерживали при этой температуре в течение 72 ч, затем охлаждали со скоростью $50^\circ\text{C}/\text{ч}$. *Осторожно! При открытии ампулы возможно выделение высокотоксичного дициана.* Продукты реакции растворяли в воде, кипятили и отфильтровывали. К раствору добавляли 0.200 г Me_4NI , упаривали до объема 3 мл и охлаждали до комнатной температуры. Целевой продукт в виде красных кристаллов, пригодных для РСА, выделяли путем диффузии паров MeOH в полученный водный раствор. Выход I 0.078 г (34%).

EDS: K : Re = 6.8 : 4.0. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1616 $\delta(\text{OH})$, 2130, 2086, 2065 $\nu(\text{CN})$, 3432 $\nu(\text{OH})$.

Найдено, %: C 16.51; H 1.64; N 13.79.

Для $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_{17}\text{O}_{10}\text{K}_7\text{Re}_4$

вычислено, %: C 16.59; H 1.85; N 13.71.

Синтез $[\text{Ni}(\text{En})_2(\text{NH}_3)_2][\{\text{Ni}(\text{En})_2\}_3\{\text{Re}_4(\mu_3\text{-CCN})_4\}(\text{CN})_{12}] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (II). Раствор $[\text{Ni}(\text{En})_2]\text{Cl}_2$ (0.015 г, 0.06 ммоль) в 30%-ном водном растворе аммиака (5 мл) осторожно насаивали в стеклянной пробирке на раствор $(\text{Me}_4\text{N})\text{K}_7[\{\text{Re}_4(\mu_3\text{-CCN})_4\}(\text{CN})_{12}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (0.020 г, 0.012 ммоль) в 5 мл H_2O . Через неделю образовавшиеся темно-красные

кристаллы отфильтровывали и высушивали на бумажном фильтре. Выход II 0.022 г (87%).

EDS: Ni : Re = 4.1 : 4.0. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1618 $\delta(\text{OH})$, 2132, 2098, 2074 $\nu(\text{CN})$, 2800–3000 $\nu(\text{CH})$, 3312, 3261 $\nu(\text{NH})$, 3454 $\nu(\text{OH})$.

РСА I и II проведен на автодифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex с использованием излучения MoK_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) с графитовым монохроматором. Поглощение учтено полуэмпирически по интенсивностям эквивалентных рефлексов (SADABS) [18]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов (SHELXL) [19]. Атомы водорода лигандов NH_3 и En в II локализованы геометрически. Атомы водорода сольватных молекул воды не локализованы. Рисунки выполнены в программе DIAMOND [20]. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структур I и II представлены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2057450 (I) и 2057451 (II); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Недавно было показано, что ReI_3 является перспективным прекурсором для синтеза новых кластеров рения при температурах, при которых другие исходные соединения остаются инертными. Так, реакция ReI_3 с KCN при 480°C приводит к образованию комплекса $\text{K}_8[\{\text{Re}_4(\mu_3\text{-CCN})_4\}(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{KCN}$ [9]. Соединение стабильно на воздухе и демонстрирует отличную растворимость в H_2O , однако попытки растворить полученный комплекс в других доступных растворителях оказались безуспешными.

Надеясь перейти от водных растворов к органическим, в данной работе мы попытались получить соль с органическим катионом, добавив в систему Me_4NI . Получив монокристаллы и определив кристаллическую структуру методом РСА, было установлено, что в случае использования Me_4NI продуктом является комплекс $(\text{Me}_4\text{N})\text{K}_7[\{\text{Re}_4(\mu_3\text{-CCN})_4\}(\text{CN})_{12}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (I) (это подтверждается данными элементного анализа). Как и калиевая соль, соединение I оказалось растворимо только в воде.

Согласно структурным данным, соединение I кристаллизуется в кубической сингонии, пр. гр. $F\text{-}43m$, $Z = 4$. Кристаллическая структура I включает в себя кластерный анион $[\{\text{Re}_4(\mu_3\text{-CCN})_4\}(\text{CN})_{12}]^{8-}$ (рис. 1), семь катионов K^+ , один катион Me_4N^+ и десять молекул некоординированной воды. Строение аниона в I наиболее близко напо-

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур I и II

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	$C_{24}H_{32}N_{17}O_{10}K_7Re_4$	$C_{36}H_{86}N_{34}O_{7.5}Ni_4Re_4$
M	1737.16	2103.02
Сингония	Кубическая	Моноклинная
Пр. гр.	$F-43m$	$P2_1/c$
$a, \text{Å}$	16.9835(9)	14.7439(3)
$b, \text{Å}$	16.9835(9)	20.5652(4)
$c, \text{Å}$	16.9835(9)	22.7708(5)
α , град	90	90
β , град	90	90.3290(10)
γ , град	90	90
$V, \text{Å}^3$	4898.7(8)	6904.2(2)
Z	4	4
ρ (выч.), г/см ³	2.355	2.023
μ , мм ⁻¹	10.509	8.112
$F(000)$	3232	3720
Размеры кристалла, мм	$0.08 \times 0.08 \times 0.08$	$0.28 \times 0.26 \times 0.10$
Интервалы индексов h, k, l	$-19 \leq h \leq 19,$ $-22 \leq k \leq 22,$ $-22 \leq l \leq 22$	$-15 \leq h \leq 19,$ $-26 \leq k \leq 18,$ $-29 \leq l \leq 29$
Измерено отражений	6080	44052
Независимых отражений	615	15796
R_{int}	0.0521	0.0262
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	586	14224
$R_1, wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0316, 0.0816	0.0329, 0.0795
R_1, wR_2 (все отражения)	0.0337, 0.0827	0.0390, 0.0815
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}, e \text{ Å}^{-3}$	-0.743/1.019	-1.264/2.815

минает строение тетраэдрических халькоцианидных комплексов $[\{Re_4Q_4\}(CN)_{12}]^{n-}$ ($Q = S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}$) [21–23] и недавно полученных пниктогенсодержащих представителей цианокластерных комплексов типа $[\{Re_4X_4\}(CN)_{12}]^{n-}$ ($X = PO^{3-}, PO_2^{3-}, As^{3-}, AsO^{3-}$) [9, 10, 16]. Это типичный 12-электронный кластерный комплекс, имеющий шесть двухэлектронных связей металл–металл, однако длина связи Re–Re (2.6837(14) Å) заметно сокращена (~0.05–0.20 Å) по сравнению со значе-

ниями, наблюдаемыми в вышеупомянутых соединениях. К каждой грани тетраэдра Re_4 координирован тригонально-пирамидальным образом μ_3 -мостиковый лиганд CCN^{3-} с расстоянием Re– C_{CCN} 2.07(2) Å. Геометрические параметры лигандов μ_3 - CCN^{3-} хорошо соответствуют тем, о которых сообщалось ранее [13, 15, 24, 25]: длины связей C–C и C–N составляют 1.47(5) и 1.13(4) Å соответственно.

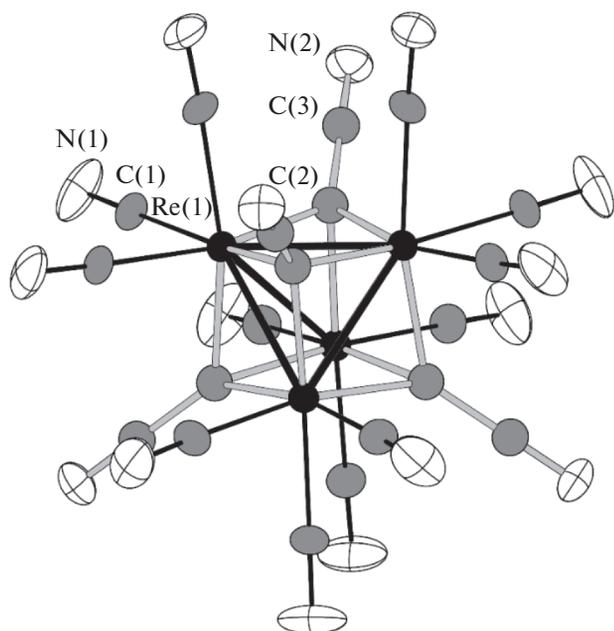


Рис. 1. Строение кластерного аниона $[\text{Re}_4(\text{CCN})_4(\text{CN})_{12}]^{8-}$. Приведены тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности.

Одним из интересных свойств аниона $[\{\text{Re}_4(\mu_3\text{-CCN})_4\}(\text{CN})_{12}]^{8-}$ является амбидентатный характер лигандов CCN^{3-} и их участие в образовании каркаса координационного полимера $[\text{Cu}(\text{En})_2][\text{Cu}(\text{En})(\text{NH}_3)_2]_3[\{\text{Re}_4(\mu_3\text{-CCN})_4\}(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [13]. В данной работе мы продолжили изучение возможности использования аниона $[\{\text{Re}_4(\mu_3\text{-CCN})_4\}(\text{CN})_{12}]^{8-}$ в качестве строительного блока. Так, взаимодействие соединения I с $[\text{Ni}(\text{En})_2]\text{Cl}_2$ в концентрированном аммиаке привело к образованию полимера состава $[\text{Ni}(\text{En})_2(\text{NH}_3)_2][\{\text{Ni}(\text{En})_2\}_3\{\text{Re}_4(\mu_3\text{-CCN})_4\}(\text{CN})_{12}] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (II).

Соединение II кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 4$. Геометрические параметры кластерного аниона аналогичны таковым в соединении I. В частности, длины связей $\text{Re}-\text{Re}$ и $\text{Re}-\text{C}_{\text{CCN}}$ меняются в интервалах 2.6713(3)–2.6961(3) и 2.071(5)–2.104(5) Å, а $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{N}$ в лигандах CCN^{3-} составляют 1.402(8)–1.417(8) и 1.162(9)–1.174(9) Å соответственно.

Катионная часть II включает четыре симметрически независимых иона никеля(II), один из которых имеет искаженное октаэдрическое строение и координирует по два лиганда NH_3 и En . Три других иона никеля(II) координируют только два лиганда En , что приводит к образованию плоско-квадратных комплексов $[\text{Ni}(\text{En})_2]^{2+}$. Эти частицы участвуют в мостиковых взаимодействиях с пятью цианидными лигандами каждого аниона $[\text{Re}_4(\text{CCN})_4(\text{CN})_{12}]^{8-}$ (рис. 2). При этом три из

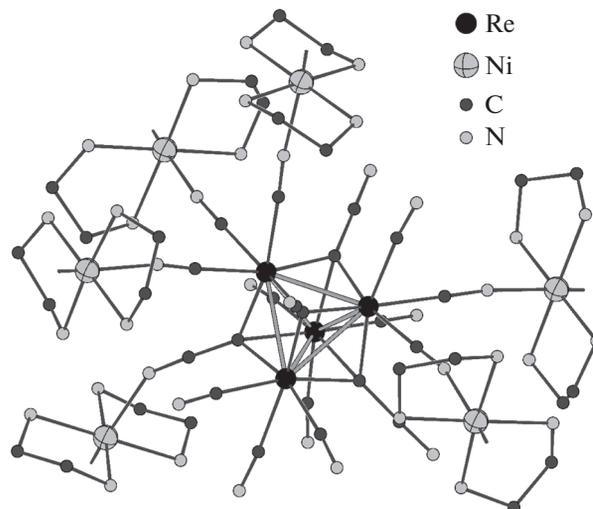


Рис. 2. Мостиковые взаимодействия катионов $[\text{Ni}(\text{En})_2]^{2+}$ с лигандами CN^- и CCN^{3-} аниона $[\text{Re}_4(\text{CCN})_4(\text{CN})_{12}]^{8-}$ в структуре II.

пяти мостиковых лигандов CN^- принадлежат одному атому рения, а два — другому, в то время как лиганды CN^- двух оставшихся атомов рения не участвуют в координации с катионом $[\text{Ni}(\text{En})_2]^{2+}$. Длины мостиковых связей $\text{Ni}-\text{N}_{\text{CN}}$ (2.068(5)–2.098(5) Å) сопоставимы с длинами связей $\text{Ni}-\text{N}_{\text{NH}_3/\text{En}}$ (2.075(7)–2.112(6) Å). Кроме того, один из лигандов CCN^{3-} каждого аниона $[\text{Re}_4(\text{CCN})_4(\text{CN})_{12}]^{8-}$ образует контакт $\text{Re}-\text{CCN}-\text{Ni}$ ($\text{Ni}-\text{N}_{\text{CCN}}$ 2.170(6) Å), что делает все центры $\text{Ni}(\text{II})$ шестикординированными. Многочисленные мостиковые цианидные взаимодействия в II, а также водородные связи с участием лигандов NH_3 , En , CCN^{3-} , CN^- и сольватных молекул H_2O приводят к образованию трехмерного каркаса, как показано на рис. 3.

Таким образом, путем реакции между ReI_3 с избытком KCN при температуре 480°C и последующей перекристаллизацией из воды при добавлении Me_4Ni был получен тетраэдрический кластерный комплекс рения $(\text{Me}_4\text{N})\text{K}_7[\{\text{Re}_4(\mu_3\text{-CCN})_4\}(\text{CN})_{12}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Дальнейшая реакция полученного соединения с $[\text{Ni}(\text{En})_2]\text{Cl}_2$ в концентрированном аммиаке привела к образованию координационного полимера состава $[\text{Ni}(\text{En})_2(\text{NH}_3)_2][\{\text{Ni}(\text{En})_2\}_3\{\text{Re}_4(\mu_3\text{-CCN})_4\}(\text{CN})_{12}] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$, в котором лиганды CCN^{3-} проявляют амбидентатный характер и участвуют в образовании каркаса полимера. Кристаллические структуры полученных соединений были определены методом рентгеноструктурного анализа.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

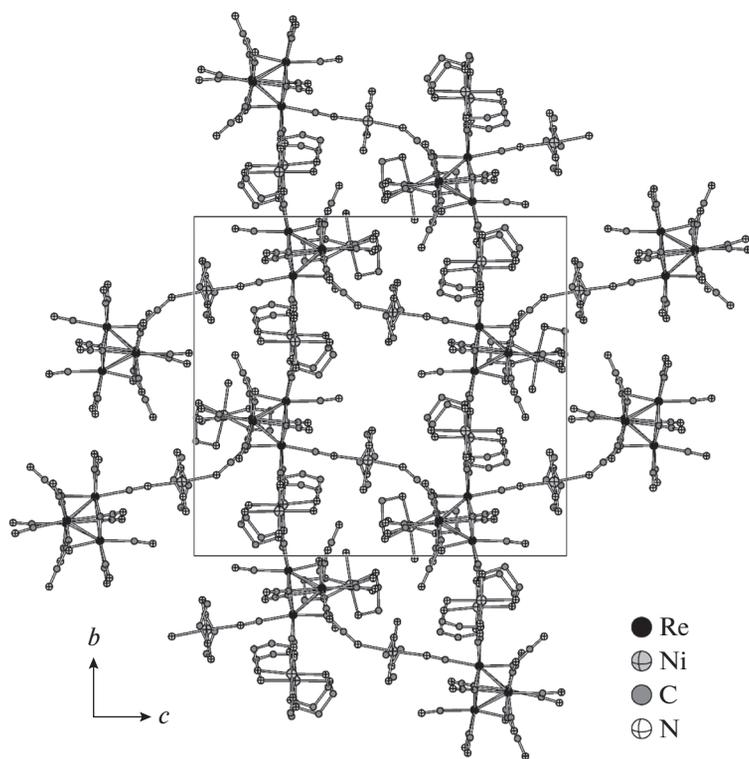


Рис. 3. Упаковка катионов $[\text{Ni}(\text{En})_2]^{2+}$ и анионов $[\text{Re}_4(\text{CCN})_4(\text{CN})_{12}]^{8-}$ в структуре II вдоль кристаллографической оси a .

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sokolov M.N., Brylev K.A., Abramov P.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. № 35. P. 4131.
2. Kirakci K., Fejfarova K., Kucerakova M. et al. // Chem. Rev. 2014. V. 2014. № 14. P. 2331.
3. Efremova O.A., Brylev K.A., Kozlova O. et al. // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. № 40. P. 8630.
4. Fujii S., Horiguchi T., Akagi S. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 20. P. 10259.
5. Litvinova Y.M., Gayfulin Y.M., Kovalenko K.A. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 4. P. 2072.
6. Litvinova Y.M., Gayfulin Y.M., van Leusen J. et al. // Inorg. Chem. Front. 2019. V. 6. № 6. P. 1518.
7. Alexandrov E.V., Virovets A.V., Blatov V.A. et al. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 22. P. 12286.
8. Efremova O.A., Mironov Y.V., Fedorov V.E. // Eur. J. Inorg. Chem. 2006. № 13. P. 2533.
9. Pronin A.S., Smolentsev A.I., Kozlova S.G. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 11. P. 7368.
10. Pronin A.S., Gayfulin Y.M., Smolentsev A.I. et al. // J. Clust. Sci. 2019. V. 30. № 5. P. 1253.
11. Pronin A.S., Smolentsev A.I., Mironov Y.V. // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. № 4. P. 777.
12. Pronin A.S., Яровой С.С., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 2. С. 106 (Pronin A.S., Yarovoy S.S., Smolentsev A.I., Mironov Yu. V. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 2. P. 119). <https://doi.org/10.1134/S1070328419020052>
13. Pronin A.S., Gayfulin Y.M., Smolentsev A.I. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 14. P. 9710.
14. Pronin A.S., Smolentsev A.I., Mironov Y.V. // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. № 1. P. 95.
15. Yarovoy S.S., Smolentsev A.I., Kozlova S.G. et al. // Chem. Commun. 2018. V. 54. № 98. P. 13837.
16. Pronin A.S., Smolentsev A.I., Mironov Y.V. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. № 11. P. 2129.
17. Malatesta L. // Inorg. Synth. 1963. V. 7. № 7. P. 185.
18. APEX2 (version 1.08), SADABS (version 2.11), SHELXTL (version 6.12). 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, 2010.
21. Mironov Y.V., Fedorov V.E. // Russ. Chem. Bull. 2002. V. 51. № 4. P. 569.
22. Mironov Y.V., Virovets A.V., Artemkina S.B. et al. // J. Struct. Chem. 1999. V. 40. № 2. P. 313.
23. Laing M., Kiernan P.M., Griffith W.P. // Chem. Commun. 1977. № 7. P. 221.
24. Jach F., Bruckner S.I., Ovchinnikov A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. № 11. P. 2919.
25. Pei X.L., Yang Y., Lei Z. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 17. P. 6435.