

УДК 536.719:546.65:54-386:54-162.2

**СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ**  
 **$\text{Cs}_5[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Ln = La, Nd)****М.С. Тарасенко<sup>1</sup>, Н.Г. Наумов<sup>1,2</sup>, Н.В. Куратьева<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: tarasen@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 27 июня 2014 г.

Взаимодействием водных растворов  $\text{Cs}_3\text{KRe}_6\text{S}_8(\text{CN})_6$  и  $\text{LnCl}_3$  в присутствии этанола получены два новых соединения  $\text{Cs}_5[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Ln = La, Nd). Соединения изоструктурны, кристаллизуются в тетрагональной сингонии (пр. гр.  $P4/ncc$ ) с параметрами элементарной ячейки  $a = 17,9102$ ,  $c = 19,6694 \text{ \AA}$  для **La** и  $a = 17,8846$ ,  $c = 19,6425 \text{ \AA}$  для **Nd**. Структура соединений представляет собой гофрированные слои  $[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_2]^{5-}$ . Катионы цезия, компенсирующие отрицательный заряд, расположены как в полостях гофрированного слоя, так и между слоями.

DOI: 10.15372/JSC20150618

**Ключевые слова:** рений, октаэдрический кластер, РЗЭ, синтез, комплексные соединения, кристаллическая структура.**ВВЕДЕНИЕ**

Химия кластерных октаэдрических цианидных комплексов рения  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  (Q = S, Se, Te) активно развивается в последние десятилетия [1, 2]. Координационная способность атомов азота цианогрупп широко используется для получения координационных полимеров, содержащих мостики  $\text{Re}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{M}$  [3–5]. Тип структуры зависит в основном от количества цианогрупп кластерного аниона, участвующих в координации к катионам металла, а также от количества цианидных лигандов в координационном окружении катиона.

Хорошо известно, что кристаллохимия  $4f$ - и  $3d$ -переходных металлов сильно различается в связи с большими ионными радиусами, большими координационными числами и стереохимической гибкостью лигандного окружения, что приводит к кристаллизации других структурных типов координационных полимеров [6–13].

Как правило, из водных растворов солей  $\text{Ln}^{3+}$  и солей кластерных анионов образуются плотноупакованные каркасы [6, 7, 9, 10]. Добавление к реакционной смеси избытка полиатомных спиртов — глицерина, эритрола (бутан-1,2R,3S,4-тетраол) — приводит к образованию соединений, где катионная часть представлена комплексом с зарядом  $4+$ , включающим два катиона лантанида и два мостиковых алкоголят-аниона  $[\text{Ln}_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_4]^{4+}$  (Ln = La, Nd, Gd) [12],  $[\text{Yb}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$  и  $[\text{Tb}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4)]^{4+}$  [13].

В настоящей работе сообщается о синтезе и строении соединений  $\text{Cs}_5[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Ln = La, Nd), образующихся в присутствии моноатомного спирта — этанола.

## Кристаллоструктурные данные и детали РСА

Параметр	I	II
Формула	$C_{14}H_{18}Cs_5LaN_{12}O_7Re_{12}Se_{16}$	$C_{14}H_{18}Cs_5N_{12}NdO_7Re_{12}Se_{16}$
$M$ , г/моль	4767,62	4772,95
Сингония	Тетрагональная	Тетрагональная
Простр. группа	$P4/ncc$	$P4/ncc$
$a, b, c$ , Å	17,9102(4), 17,9102(4), 19,6694(10)	17,8846(5), 17,8846(5), 19,6425(11)
$V$ , Å <sup>3</sup>	6309,5(4)	6282,8(4)
$Z$	4	4
$\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	5,019	5,046
Коэффициент абсорбции, мм <sup>-1</sup>	35,686	35,983
$F(000)$	8072	8084
Размер кристалла, мм	0,14×0,08×0,03	0,12×0,09×0,04
Число измер. / независ. отражений	44605 / 3490	36835 / 3872
$R_{\text{int}}$	0,0501	0,0643
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0,4140 / 0,0822	0,3271 / 0,0986
Число независимых параметров	169	162
$R (I > 2\sigma(I))$	$R1$ 0,0203, $wR2$ 0,0461	$R1$ 0,0279, $wR2$ 0,0586
$R$ (все $F_{hkl}$ )	$R1$ 0,0286, $wR2$ 0,0482	$R1$ 0,0402, $wR2$ 0,0612
GOOF	1,055	1,029

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соль  $KCs_3Re_6Se_8(CN)_6$  получена по методике, описанной в [ 14 ]. Соли  $LaCl_3 \cdot 6H_2O$  и  $NdCl_3 \cdot 6H_2O$  и этанол использовались марки ХЧ без дополнительной очистки.

**Синтез  $Cs_5\{[La(H_2O)_4(C_2H_6O)]\{Re_6Se_8(CN)_6\}_2 \cdot 2H_2O$  (I).**  $KCs_3Re_6Se_8(CN)_6$  60 мг (0,026 ммоль) и  $LaCl_3 \cdot 6H_2O$  51 мг (0,14 ммоль) растворили в 2 мл воды, емкость с водным раствором поставили в другую с этанолом для медленной диффузии этанола через газовую фазу и плотно закрыли. Через 4 дня образовались крупные кристаллы. Выход 49 мг (80,6 %).

**Синтез  $Cs_5\{[Nd(H_2O)_4(C_2H_6O)]\{Re_6Se_8(CN)_6\}_2 \cdot 2H_2O$  (II).**  $KCs_3Re_6Se_8(CN)_6$  70 мг (0,030 ммоль) и  $NdCl_3 \cdot 6H_2O$  75 мг (0,209 ммоль) растворили в 2 мл воды, емкость с водным раствором поставили в другую с этанолом для медленной диффузии этанола через газовую фазу и плотно закрыли. Через 4 дня образовались крупные кристаллы. Выход 60 мг (84,5 %).

**Рентгеноструктурный анализ.** Кристаллоструктурные данные и детали эксперимента приведены в таблице. Значения интенсивности отражений измерены на автоматическом дифрактометре *Buker-Nonius X8 Apex* с детектором 4K CCD при комнатной температуре с использованием излучения  $MoK_\alpha$  ( $\lambda = 0,71073$  Å), графитовый монохроматор [ 15 ]. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [ 16 ]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК по программе SHELXS-97/SHELXL-97 [ 17 ]. Атомы водорода молекул воды и спирта локализовать не удалось. Полные структурные данные депонированы в Cambridge Structural Database (CCDC 1006626, CCDC 1006627), а также могут быть получены у авторов.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Соединения **I** и **II** изоструктурны и кристаллизуются в тетрагональной сингонии (пр. гр.  $P4/ncc$ ). Их строение рассмотрено на примере соединения с La (**I**). Независимая часть структуры содержит три атома рения, четыре атома селена (половину кластерного ядра), один атом лантана и два атома цезия. Центр кластерного ядра лежит в частной позиции  $8d$ , атомы La1, Cs

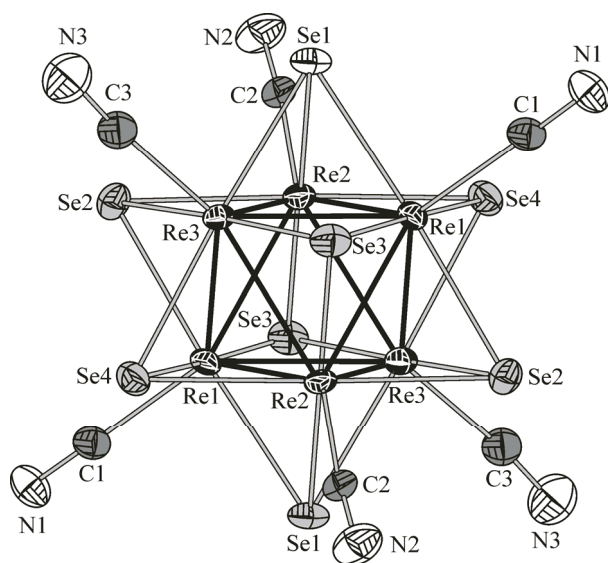


Рис. 1. Строение кластерного аниона  $\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6^{4-}$  в тепловых эллипсоидах 50%-й вероятности

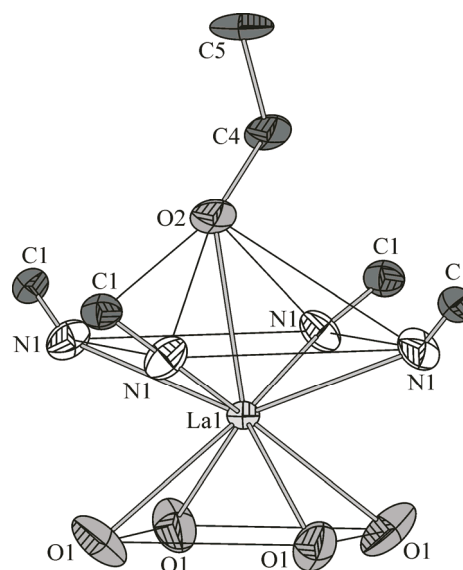


Рис. 2. Строение катионного комплекса  $\text{La}^{3+}$  в тепловых эллипсоидах 50%-й вероятности, атомы водорода не показаны

в позициях  $4c$ , атом  $\text{Cs}2$  в позиции  $4b$ , атомы  $\text{O}3\text{A}$ ,  $\text{O}3\text{B}$  в позиции  $8f$ . Остальные атомы расположены в общих позициях. Строение кластерного аниона показано на рис. 1, средние межатомные расстояния составляют для **I**:  $\text{Re—Re}$  2,632(5),  $\text{Re—Se}$  2,525(7),  $\text{Re—C}$  2,100(9),  $\text{C—N}$  1,145(4) Å; для **II**  $\text{Re—Re}$  2,633(5),  $\text{Re—Se}$  2,525(7),  $\text{Re—C}$  2,092(11),  $\text{C—N}$  1,155(4) Å и близки к расстояниям, найденным в других соединениях, содержащих такой анион [ 14, 18, 19 ].

Координационное окружение лантана — одношапочная тетрагональная антипризма (КЧ 9), образованная четырьмя атомами азота цианогрупп четырех соседних кластерных анионов и пятью атомами кислорода молекул воды и спирта (рис. 2). Расстояния составляют:  $\text{La1—O1}$  2,591(5),  $\text{La1—O2}$  2,616(15),  $\text{La1—N1}$  2,647(5) Å;  $\text{Nd1—O1}$  2,539(6),  $\text{Nd1—O2}$  2,545(15),  $\text{Nd1—N1}$  2,575(7) Å. Координационное окружение лантана имеет симметрию  $C_4$ , поэтому молекула этанола ( $\text{O}2$  и  $\text{C}4$ ) разупорядочена по четырем позициям с заселенностью 0,25. Расстояния в этаноле составляют  $\text{O}2—\text{C}4$  1,36(4) и  $\text{C}4—\text{C}5$  1,52(3) Å для **I** и  $\text{O}2—\text{C}4$  1,22(3) и  $\text{C}4—\text{C}5$  1,52(4) Å для **II**.

Соединение имеет слоистое строение, слои располагаются в плоскости  $bc$ . Каждый кластерный анион парой *транс*-цианогрупп координирует два катиона лантана (рис. 3). В координационную сферу каждого катиона лантана входят четыре атома азота цианогрупп четырех соседних кластерных анионов, образуя квадратное основание координационного полиэдра (см. рис. 2 и 3). Таким образом, слой получается гофрированным, а катионы выступают из плоскости, проведенной через центры кластерных анионов (рис. 4); молекула спирта направлена внутрь слоя. При такой координации на каждый катион лантана приходится два кластерных аниона, при этом заряд координационного слоя  $[\{(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}))\} \{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_2]_{\infty}$  равен  $-5$ .

Катионы цезия, компенсирующие отрицательный заряд слоя, расположены между слоями ( $\text{Cs}1$ ) и внутри гофрированного слоя ( $\text{Cs}2$ ) (см. рис. 4). Атомы  $\text{Cs}1$  расположены между отрицательно заряженными слоями и их координационное окружение образовано нуклеофильными атомами  $\text{Se}$ ,  $\text{N}$  и  $\text{O}$ .

Ближайшее окружение  $\text{Cs}2$  образовано четырьмя атомами азота цианогрупп четырех различных кластерных анионов (межатомное расстояние  $\text{Cs}2—\text{N}3$  составляет 3,342(7) Å для **I** и 3,334(9) Å для **II**) и четырьмя атомами селена четырех различных кластерных анионов (межатомное расстояние  $\text{Cs}2—\text{Se}4$  3,8823(8) Å для **I** и 3,8876(7) Å для **II**). В соединении присутствуют две молекулы кристаллизационной воды, расположенные между координационными сетка-

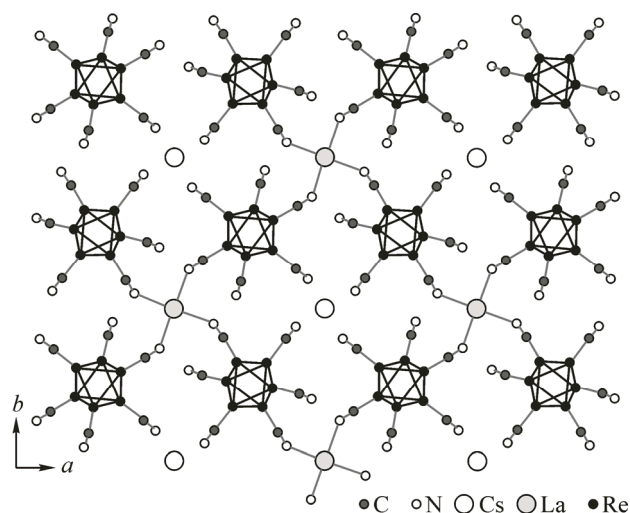


Рис. 3. Строение анионного слоя  $[\{(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}))\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_2]_{\infty}^{5-}$ .  
Атомы селена, кислорода, водорода, Cs1 и молекулы спирта не показаны

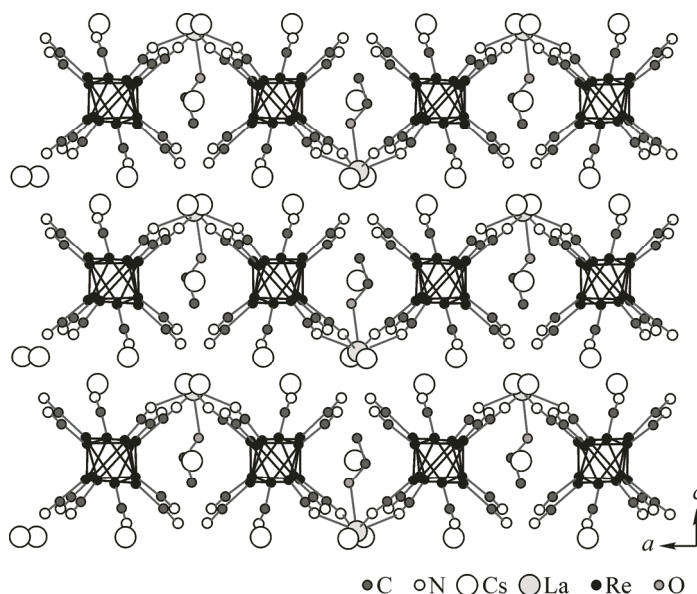


Рис. 4. Упаковка слоев в соединении.  
Атомы селена, кислорода молекул воды и водорода не показаны

ми и разупорядоченные по трем позициям с разной заселенностью (O3A с заселенностью 0,5, O3B с заселенностью 0,25 и O3C с заселенностью 0,125). Расстояния до ближайших электроотрицательных атомов составляют N3—O3A 3,119 Å и N3—O3C 2,864 Å, что позволяет говорить о наличии водородных связей.

Изучение взаимодействия солей кластерных анионов с солями лантанидов показывает, что из водных растворов кристаллизуются соединения со стехиометрией  $\text{Ln}^{3+}$ : кластерный анион=1 : 1 (даже при избытке соли лантанидов в реакционной смеси). Такое соотношение может реализоваться либо благодаря одноэлектронному окислению кластерного ядра [6, 7, 9], либо за счет протонирования цианогрупп в кислой среде [10]. В каркасных структурах этих соединений варьируется число мостиков Re—CN—Ln, приходящихся на кластерный анион: шесть [6], пять [9] или четыре [7, 10]. Также было показано, что включение катиона цезия в структуру,

содержащую теллуридный кластерный анион и катион лантанида, привело к получению слоистых соединений, катионы цезия располагаются и между слоями, и внутри слоя [ 8 ].

Для получения кластерных соединений с меньшим числом цианомостиков, приходящихся на кластерный анион, было исследовано взаимодействие растворов солей катионов РЗЭ и кластерных анионных комплексов в присутствии полидентатных лигандов. Полидентатные лиганды, занимая два и более координационных мест, ограничивают координационные возможности катионов переходного металла, что приводит к образованию низкоразмерных структур или ионных соединений с крупным катионом [ 11—13 ].

В настоящей работе показано, что использование одноатомного спирта — этанола в качестве лиганда и образование двойной соли с цезием также приводит к понижению числа мостиков  $\text{Re—CN—Ln}$ , приходящихся на каждый кластерный анион, и образованию необычной сетки  $[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_2]^{5-}$ .

Работа выполнена при поддержке Международной Ассоциированной Лаборатории (LIA CLUSOM). Работа также поддержана проектом IDEMAT в рамках Франко-Сибирского центра обучения и исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров В.Е., Наумов Н.Г., Миронов Ю.В. и др. // Журн. структур. химии. — 2002. — **43**, № 4. — С. 721.
2. Федоров В.Е., Миронов Ю.В., Наумов Н.Г. и др. // Успехи химии. — 2007. — **76**, № 6. — С. 571.
3. Naumov N.G., Artemkina S.B., Virovets A.V. et al. // J. Solid State Chem. — 2000. — **153**, N 2. — P. 195.
4. Artemkina S.B., Naumov N.G., Virovets A.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. — 2002. — N 5. — P. 1198.
5. Beauvais L.G., Shores M.P., Long J.R. // Chem. Mater. — 1998. — **10**, N 12. — P. 3783.
6. Artemkina S.B., Naumov N.G., Virovets A.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. — 2005. — N 1. — P. 142.
7. Tarasenko M.S., Naumov N.G., Naumov D.Y. et al. // Polyhedron. — 2008. — **27**, N 11. — P. 2357.
8. Тарасенко М.С., Наумов Н.Г., Вировец А.В. и др. // Журн. структур. химии. — 2008. — **49**, № 6. — С. 1167.
9. Тарасенко М.С., Наумов Н.Г., Вировец А.В. и др. // Журн. структур. химии. — 2005. — **46**, Приложение. — С. S134.
10. Tarasenko M.S., Golenkov E.O., Naumov N.G. et al. // Chem. Comm. — 2009. — N 19. — P. 2655.
11. Тарасенко М.С., Наумов Н.Г., Наумов Д.Ю. и др. // Координац. химия. — 2006. — **32**, № 7. — С. 517.
12. Naumov N.G., Tarasenko M.S., Virovets A.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. — 2006. — N 2. — P. 298.
13. Тарасенко М.С., Леднева А.Ю., Наумов Д.Ю. и др. // Журн. структур. химии. — 2011. — **52**, № 1. — С. 176.
14. Tarasenko M.S., Ledneva A.Y., Naumov N.G. et al. // J. Clust. Sci. — 2005. — **16**, N 3. — P. 353.
15. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
16. Bruker AXS Inc. (2004). SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
17. Bruker AXS Inc. (2004). SHELXTL (Version 6.12). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
18. Long J.R., McCarty L.S., Holm R.H. // J. Am. Chem. Soc. — 1996. — **118**, N 19. — P. 4603.
19. Наумов Н.Г., Вировец А.В., Подберезская Н.В. и др. // Журн. структур. химии. — 1997. — **38**. — С. 1018.