

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.719:546.48: 548.735

СТРОЕНИЕ КАРКАСНОГО КЛАСТЕРНОГО КОМПЛЕКСА $K_{0,4}Cs_{0,6}\{Cd(H_2O)_2Re_6S_8(CN)_4(OH)(H_2O)\} \cdot 8H_2O$ А.Ю. Леднева¹, А.В. Вировец^{1,2}, Н.Г. Наумов^{1,2}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: ledneva@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 18 июня 2014 г.

Методом РСА установлено строение нового соединения на основе октаэдрических разнолигандных анионных кластерных комплексов рения и катионов кадмия(II): $K_{0,4}Cs_{0,6}\{Cd(H_2O)_2Re_6S_8(CN)_4(OH)(H_2O)\} \cdot 8H_2O$ (**1**). Соединение имеет каркасное строение с топологией **pts** (сульфид платины). Кластерные анионы дополнительно связаны друг с другом в цепочки посредством сильных водородных связей $OH \dots H_2O$ между терминальными лигандами соседних кластеров, расстояние $O \dots O$ составляет 2,464 Å.

DOI: 10.15372/JSC20150532

Ключевые слова: синтез, рений, октаэдрический кластер, кадмий, синтез, топологическая кристаллохимия, водородная связь.

Химия октаэдрических кластерных комплексов $[Re_6Q_8L_6]^{n-}$ ($Q = S, Se, Te$), обладающих интересными люминесцентными и другими свойствами, интенсивно исследуются последние несколько десятилетий [1–5]. Известно, что халькоцианидные комплексы с общей формулой $[Re_6Q_8(CN)_6]^{3-/4-}$ могут быть использованы для построения координационных полимеров с катионами 3d-металлов на основе связей $Re-C \equiv N-M$, выступая в виде более крупного аналога $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ в Берлинской лазури [6–8]. Недавно были синтезированы комплексы, содержащие кластерные анионы *транс*- $[Re_6Q_8(CN)_4(OH)_2]^{4-}$ [9, 10], в которых имеется всего четыре цианогруппы, доступных для координации к переходным металлам. Как и гексацианокомплексы $[Re_6Q_8(CN)_6]^{3-/4-}$, комплексные анионы *транс*- $[Re_6Q_8(CN)_4(OH)_2]^{4-}$ образуют соединения с каркасным [9], молекулярным и цепочечным строением [11–13]. В работе [14] было показано, что в водном растворе кластерного комплекса *транс*- $[Re_6S_8(CN)_4(OH)_2]^{4-}$ в зависимости от pH может преобладать одна из трех форм аниона: *транс*- $[Re_6S_8(CN)_4(OH)_2]^{4-}$ ($pH > 10$), *транс*- $[Re_6S_8(CN)_4(OH)(H_2O)]^{3-}$ ($5,5 < pH < 9$) или *транс*- $[Re_6S_8(CN)_4(H_2O)_2]^{2-}$ ($pH < 3,5$).

В данной работе описывается синтез и строение соединения $K_{0,4}Cs_{0,6}\{Cd(H_2O)_2Re_6S_8(CN)_4(OH)(H_2O)\} \cdot 8H_2O$ (**1**), полученного взаимодействием подкисленного до $pH \sim 7$ водного раствора $Cs_{1,83}K_{2,17}[Re_6S_8(CN)_4(OH)_2] \cdot 2H_2O$ и $Cd(NO_3)_2$. Структурообразующим фактором в соединении **1**, наряду с мостиками $Re-CN-Cd$, является образование сильной водородной связи $OH \dots H_2O$ между соседними кластерными анионами.

Синтез. На подкисленный азотной кислотой до $pH \sim 7$ водный раствор $Cs_{1,83}K_{2,17} \cdot [Re_6S_8(CN)_4(OH)_2] \cdot 2H_2O$ [9] ($C = 2 \cdot 10^{-3}$ М) в тонкой трубке с перетяжкой посередине наслоили водный раствор $Cd(NO_3)_2$ ($C = 10^{-2}$ М). В течение недели выросло несколько игольчатых оранжевых кристаллов соединения **1**. EDS Cs:K:Cd:Re:S = 0,75:0,35:1,05:6,0:8,10.

Рентгеноструктурный анализ. Дифракционное исследование игольчатого кристалла оранжевого цвета размером 0,23×0,16×0,08 мм выполнено при температуре 100 К на автоматическом дифрактометре Bruker X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором (MoK α 0,71073 Å). Поглощение учтено полуэмпирически по программе SADABS [15]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении с помощью комплекса программ SHELXTL [16]. Координаты атомов и полные таблицы геометрических характеристик кристаллической структуры депонированы в Кембриджской базе структурных данных (www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) под кодом CCDC 989196 и могут быть также получены у авторов. Расчеты топологических характеристик проводились с помощью комплекса программ TOPOS 4.0 Professional [17]. Кристаллографические характеристики: эмпирическая формула C₄H₂₃CdCs_{0,60}K_{0,40}N₄O₁₂Re₆S₈, пр. гр. C2/c, $a = 14,9976(8)$, $b = 14,2913(7)$, $c = 16,5016(9)$ Å, $\beta = 108,701(1)^\circ$, $V = 3350,1(3)$ Å³, $Z = 4$, $d_x = 3,768$ г/см³, $\mu = 23,446$ мм⁻¹, измерено/независимых отражений 6759 / 3826, число уточняемых параметров 186, $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0,0290$, wR_2 (все отражения) = 0,0719, GOOF 1,028, остаточная электронная плотность (min/max) -2,220 / 2,722 е/Å³.

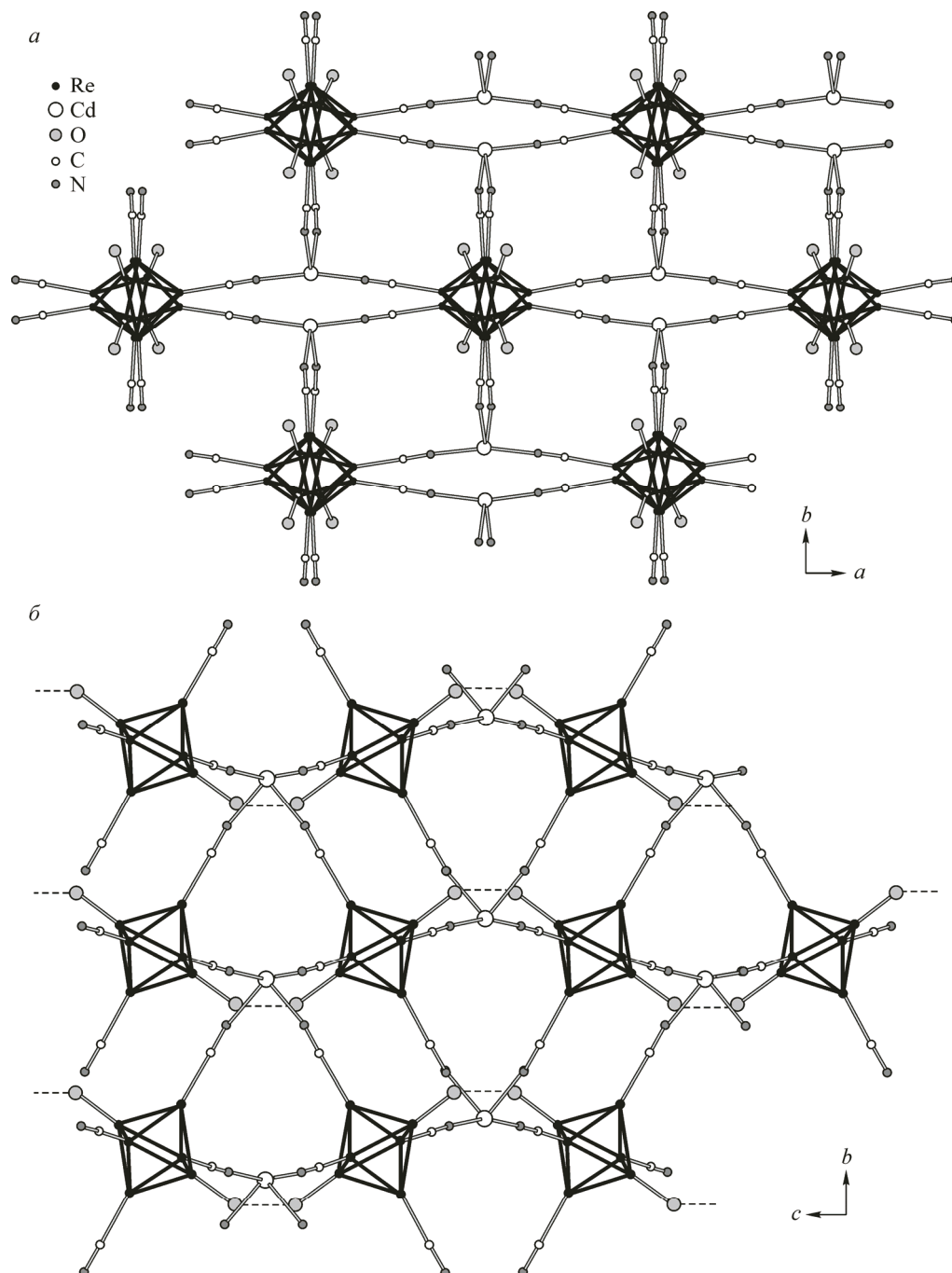
Обсуждение результатов. Соединение K_{0,4}Cs_{0,6}{Cd(H₂O)₂Re₆S₈(CN)₄(OH)(H₂O)}·8H₂O (1) кристаллизуется в пр. гр. C2/c. Независимая часть структуры содержит половину кластерного аниона, один атом кадмия, две координированные к нему молекулы воды, четыре молекулы кристаллизационной воды и позицию, занимаемую атомами цезия и калия, с заселенностью 0,3 и 0,2 соответственно. Строение кластерного ядра {Re₆S₈}²⁺ и значения длин связей Re—Re, Re—S, Re—C, C≡N (см. таблицу) являются типичными для октаэдрических халькоцианидных кластерных комплексов рения [1, 9, 18, 19]. Четыре цианогруппы находятся в экваториальной плоскости октаэдра Re₆, в *транс*-положении находятся атомы кислорода гидроксогруппы и координированной молекулы воды. Расстояния Re—O составляют 2,102 Å. Это значение является усредненным между значениями длин связей Re—OH и Re—OH₂. Например, расстояния Re—OH в комплексах Cs_{1,83}K_{2,17}[Re₆S₈(CN)₄(OH)₂]·2H₂O [9], K₄[Re₆S₈(OH)₆]·8H₂O [20] и K₄[Re₆S₈(OH)₆]·4H₂O [21] равны 2,068, 2,08 и 2,07 Å соответственно. Расстояние Re—OH₂ в [Re₆S₈(H₂O)₆][Re₆S₆Br₈]·10H₂O составляет 2,139 Å [19]. В соединениях, содержащих одновременно координированные гидроксогруппы и молекулы воды, например K₂[Re₆S₈(H₂O)₂(OH)₄]·2H₂O и [Re₆S₈(H₂O)₄(OH)₂]·12H₂O, средние расстояния Re—O составляют 2,105 и 2,116 Å [19]. Совокупность данных химического анализа (соотношение катионов и анионов, равное 3 к 1), значение pH раствора (~7) при проведении синтеза и знание о преобладании *транс*-[Re₆S₈(CN)₄(OH)(H₂O)]³⁻ формы кластерного аниона в растворе при этих значениях pH [14], а также усредненные значения длин связей Re—O и наличие коротких контактов O...O (2,464 Å) между соседними кластерными анионами позволяют нам однозначно установить одновременное наличие гидроксо- и аквагруппы в кластерном анионе.

Соединение имеет каркасное строение, основанное на взаимодействиях Re—C≡N—Cd. Каждая цианогруппа координирована к атому кадмия, каждый атом кадмия координирован четырьмя цианогруппами разных кластерных анионов (см. рисунок). Координационное окружение атома кадмия дополняется до октаэдра двумя молекулами воды. Лиганды кластера OH и H₂O не координируют атомы кадмия, однако участвуют в образовании сильной водородной связи с соседними кластерами. Расстояние O...O составляет 2,464(8) Å. Такое значение длины

Длины связей в соединении 1

| Связь | Расстояние, мин.—макс. (среднее), Å | Связь | Расстояние, мин.—макс. (среднее), Å |
|-------|-------------------------------------|-------|-------------------------------------|
| Re—Re | 2,5951(4)—2,6014(5), 2,598 | C≡N | 1,13(1) |
| Re—S | 2,4029(19)—2,4116(19), 2,409 | Cd—O | 2,342(1) |
| Re—C | 2,115(8)—2,117(8), 2,116 | Cd—N | 2,296(8)—2,307(8), 2,3015 |
| Re—O | 2,102(6) | O...O | 2,464(8) |

связи O...O сопоставимо с ранее полученными в соединениях $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2,42 Å) и $(\text{Ph}_4\text{P})_3[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ (2,33 и 2,41 Å) [14]. Образование сильной водородной связи $\text{OH} \dots \text{H}_2\text{O}$ между соседними кластерными анионами в соединении **1** является структурообразующим фактором, наряду с мостиками $\text{Re}—\text{CN}—\text{Cd}$. Структуру соединения **1** можно представить в виде цепочек кластерных анионов, связанных посредством сильной водородной связи $\text{OH} \dots \text{H}_2\text{O}$ и направленных вдоль оси *c*. Образование подобных цепочек наблюдали в [14] и объяснили одновременным наличием аква- и гидроксогрупп в *транс*-



Фрагмент каркаса соединения **1**: вид вдоль оси *c* (*a*), вид вдоль оси *a* (*b*).

Пунктирной линией обозначена водородная связь $\text{OH} \dots \text{H}_2\text{O}$ между соседними кластерными анионами. Атомы серы, цезия, калия, водорода и молекулы воды, не координированные к кластерным анионам, не показаны для ясности

положениях в кластерных анионах, образующих H_3O_2^- мостиковый фрагмент. В соединении **1** такие цепочки дополнительно связываются между собой через $\text{C}\equiv\text{N}-\text{Cd}-\text{N}\equiv\text{C}$ взаимодействия, формирующие каркас.

Анализ структуры с помощью комплекса программ TOPOS [17] показывает, что сочетание 4-связных катионных и анионных узлов приводит к образованию каркаса с топологией **pts*** (реализующейся в структуре PtS), как в случае $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$ [22], $(\text{H})[(\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4)\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Lu}$) [23] и некоторых цианокаркасов, построенных на моноядерных цианокомплексах, таких как $(\text{Me}_4\text{N})[\text{CuPt}(\text{CN})_4]$ [24] или $[\text{MZn}(\text{CN})_4]$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}$ [25], $[\{\text{ML}_2\}\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Zn}$; $\text{L} = \text{pyridine}$) [26—29].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 14-03-31860 мол_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cabriel J.C.P., Boubekeur K., Uriel S. et al. // Chem. Rev. – 2001. – **101**, N 7. – P. 2037 – 2066.
2. Gray T.G. // Coord. Chem. Rev. – 2003. – **243**, N 1-2. – P. 213 – 235.
3. Федоров В.Е., Миронов Ю.В., Наумов Н.Г. и др. // Успехи химии. – 2007. – **76**, № 6. – С. 571 – 595.
4. Zheng Z.P. // Dalton Trans. – 2012. – **41**, N 17. – P. 5121 – 5131.
5. Sokolov M.N., Naumov N.G., Samoylov P.P., Fedin V.P. Clusters and Cluster Assemblies, in Comprehensive Inorganic Chemistry II / Ed. J. Reedijk, K. Poeppelmeier. – Elsevier Ltd: Oxford, 2013. – P. 271 – 310.
6. Naumov N.G., Virovets A.V., Sokolov M.N. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. – 1998. – **37**, N 13-14. – P. 1943 – 1945.
7. Shores M.P., Beauvais L.G., Long J.R. // J. Am. Chem. Soc. – 1999. – **121**, N 4. – P. 775 – 779.
8. Федоров В.Е., Наумов Н.Г., Миронов Ю.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 4. – С. 721 – 736.
9. Naumov N.G., Ledneva A.Y., Kim S.J. et al. // J. Cluster Sci. – 2009. – **20**, N 1. – P. 225 – 239.
10. Mironov Y.V., Brylev K.A., Kim S.J. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2011. – **370**, N 1. – P. 363 – 368.
11. Ledneva A.Y., Smolentsev A.I., Naumov N.G. // J. Coord. Chem. – 2013. – **66**, N 24. – P. 4363 – 4370.
12. Smolentsev A.I., Ermolaev A.V., Mironov Y.V. // J. Mol. Struct. – 2012. – **1014**. – P. 57 – 62.
13. Ермолаев А.В., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В. // Координац. химия. – 2014. – **40**, № 8. – С. 487 – 493.
14. Ledneva A.Y., Brylev K.A., Smolentsev A.I. et al. // Polyhedron. – 2014. – **67**. – P. 351 – 359.
15. Sheldrick G.M. // Bruker-Nonius. – 1990—2004.
16. Bruker. // Version 6.22. Bruker AXS Inc. Madison, WI, USA, 2003.
17. Blatov V.A. TOPOS 4.0 Professional Newsletter Commission on Crystallographic Computing of International Union of Crystallography, 2006. – P. 4 – 38.
18. Наумов Н.Г., Вуровец А.В., Федоров В.Е. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 3. – С. 609.
19. Brylev K.A., Mironov Y.V., Yarovoi S.S. et al. // Inorg. Chem. – 2007. – **46**, N 18. – P. 7414 – 7422.
20. Yarovoi S.S., Mironov Y.V., Naumov D.Y. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – N 19. – P. 3945 – 3949.
21. Брылев К.А. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 6. – С. 1154 – 1158.
22. Тарасенко М.С., Наумов Н.Г., Наумов Д.Ю. и др. // Координац. химия. – 2006. – **32**, № 7. – С. 494 – 503.
23. Tarasenko M.S., Golenkov E.O., Naumov N.G. et al. // Chem. Commun. – 2009. – N 19. – P. 2655 – 2657.
24. Gable R.W., Hoskins B.F., Robson R. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1990. – N 10. – P. 762 – 763.
25. Yuan A.H., Lu R.Q., Zhou H. et al. // Cryst. Eng. Comm. – 2010. – **12**, N 5. – P. 1382 – 1384.
26. Li S., Tang K., Zhang F.-L. // Acta Cryst. E. – 2010. – **66**. – P. M108 – U257.
27. Pu X.H., Jiang X.M., Wei Y.B. et al. // Acta Cryst. E. – 2005. – **61**. – P. M1393 – M1395.
28. Yuge H., Iwamoto T. // J. Chem. Soc., Dalton. Trans. – 1993. – N 18. – P. 2841 – 2847.
29. Pickardt J., Staub B. // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. – 1995. – **50**, N 10. – P. 1517 – 1520.

* Обозначение в соответствии с номенклатурой М. О'Киффи, <http://rcsr.anu.edu.au/>