

На правах рукописи



ПРОНИН Алексей Сергеевич

**НОВЫЕ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ ЦИАНИДНЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ
КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ**

1.4.1. Неорганическая химия (химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель:

доктор химических наук, главный научный сотрудник
Миронов Юрий Владимирович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой неорганической химии
Шевельков Андрей Владимирович
ФГАОУ ВО Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова, г. Москва

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Фокин Сергей Викторович
ФГБУН Институт «Международный томографический центр»
Сибирского отделения Российской академии наук,
г. Новосибирск

Ведущая организация:

ФГБУН Институт общей и неорганической химии
имени Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится «09» февраля 2022 г. в 12.00 час.
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01
на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «14» декабря 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Кластерные комплексы рения известны уже несколько десятилетий и привлекают большое внимание исследователей, так как обладают рядом перспективных физико-химических свойств, среди которых можно выделить высокую рентгеновскую контрастность, яркую фосфоресценцию в красной и ближней инфракрасной областях, способность фотосенсибилизировать процесс генерации синглетного кислорода, парамагнетизм, а также способность подвергаться обратимым окислительно-восстановительным процессам, протекающим без значительного изменения геометрии кластера. Жесткая геометрия металлоостова, высокая стабильность и предсказуемые химические свойства кластерных комплексов при наличии рассмотренных выше физико-химических особенностей делают их перспективными строительными блоками для дизайна функциональных материалов различных типов.

Кроме того, в последние годы активно изучаются гетерометаллические кластерные комплексы рения и молибдена. Интерес к изучению этих соединений вызван наличием у них потенциально полезных физико-химических свойств (в первую очередь электрохимических и магнитных), которые нехарактерны для гомометаллических аналогов. Было показано, что замещение атомов металлоостова на атомы другого металла является полезным инструментом, позволяющим напрямую влиять на свойства кластерного комплекса.

Следует отметить, что современные методы получения кластерных комплексов являются чаще всего многостадийными и продолжительными по времени (вплоть до нескольких недель), поэтому поиск новых способов синтеза, позволяющих получать такие соединения быстро и с меньшим количеством стадий (в идеале в одну стадию), является актуальной задачей. Кроме того, важная роль в данном направлении исследований принадлежит не только разработке простых и удобных методик синтеза известных комплексов, но и получению новых соединений с заданным строением и контролируемыми свойствами.

Степень разработанности темы исследования. Несмотря на то, что становление химии кластерных комплексов произошло ещё в 60-х годах прошлого века, интерес к получению кластерных соединений неизменно растёт, и как было описано выше, актуальной задачей остается разработка методик синтеза новых комплексов. Часть работ, посвященная решению данной задачи, направлена на поиск перспективных исходных соединений для получения кластерных комплексов. В данной работе в качестве предшественника для синтеза новых кластеров нами было предложено использовать иодид рения(III).

Химические свойства кластерных тригалогенидов рения активно изучались в 60–80-е годы прошлого века. Если реакции с участием хлоридов и бромидов рения были изучены хорошо, то иодид рения(III) даже сам по себе был изучен недостаточно, не говоря уже о его реакционной способности. Так, до начала данной диссертационной работы химия трииодида рения ограничивалась синтезом [1] и структурной характеристикой [2] самого $\text{ReI}_3 = \text{Re}_3\text{I}_9$ и смешаннолигандных комплексов $[\{\text{Re}_3\text{I}_3\}\text{Cl}_{9-x}(\text{H}_2\text{O})_x]^{(3-x)-}$ [3, 4]. Кроме того, был

получен кластерный комплекс с ядром $\{\text{Re}_3\text{I}_3\}^{n+}$ и изоцианидными лигандами [5], однако структурные данные для этого соединения до сих пор отсутствуют.

Таким образом, химическая активность и синтетический потенциал трииодида рения изучены недостаточно. Немногочисленность данных частично объясняется высокой склонностью Re_3I_9 к химическим превращениям, затрагивающим кластерное ядро: окислению до ReO_2^+ в реакциях с пиридином, γ -пиколином, пиазином и 3,5-лутидином на воздухе [6, 7] или восстановительным распадом до $[\text{Re}_2\text{I}_4(\text{PR}_3)_4]$ в реакциях с фосфинами [8]. Синтетический потенциал этого соединения был подчеркнут в 2014 году в публикации М. Krawczyk et al. Так, взаимодействие ReI_3 с избытком 3-метилпиридина (3-Меру) и водой в мягких условиях привело к образованию октаэдрического кластерного комплекса $[\{\text{Re}_6(\mu\text{-O})_{12}\}(3\text{-Меру})_6]\text{BPh}_4$ [9].

На основании вышеизложенного, мы предположили, что ReI_3 может быть перспективным прекурсором для синтеза новых кластерных комплексов рения в относительно мягких условиях, при которых другие исходные соединения остаются инертными.

Целью диссертационной работы является получение новых цианидных кластерных комплексов рения исходя из ReI_3 , а также изучение свойств полученных соединений.

В рамках достижения данной цели решались следующие задачи:

– разработка методов получения новых кластерных комплексов рения с элементами 15 и 16 групп периодической системы, а также их выделение в индивидуальном виде;

– изучение возможности модификации внутреннего лигандного окружения в полученных соединениях;

– разработка методов получения новых гетерометаллических рений-молибденовых и рений-вольфрамовых кластерных комплексов и их выделение в виде индивидуальных соединений;

– подробная характеристика полученных соединений с использованием различных аналитических и спектроскопических методов (РСА, РФА, ЯМР-, ИК- и электронная спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ и др.);

– изучение влияния состава и строения кластерного ядра на свойства и реакционную способность полученных кластерных комплексов.

Научная новизна работы. Показано, что ReI_3 является перспективным предшественником для синтеза кластерных комплексов. В ходе работы получено, охарактеризовано и выделено в индивидуальном виде 36 новых кластерных соединений. Впервые получены цианидные кластерные комплексы рения с такими внутренними лигандами, как CCN^{3-} , As^{3-} , AsO^{3-} , PO^{3-} , PO_2^{3-} , Sb^{3-} , Bi^{3-} , $\text{SbO}(\text{H}_2\text{O})_2^{3-}$, некоторые из которых ранее не были описаны не только для кластерной химии, но и для координационной химии в целом. Подробно исследованы побочные продукты, образующиеся при синтезе комплекса $\text{K}_8[\{\text{Re}_4(\text{CCN})_4\}(\text{CN})_{12}]$, и предложена схема образования лиганда CCN^{3-} в ходе

реакции. Экспериментально показана возможность модификации внутреннего лигандного окружения комплексов с элементами 15 группы.

Получена серия из восьми четырехъядерных гетерометаллических рений-молибденовых и рений-вольфрамовых кластерных комплексов. В ходе работы были подобраны условия для выделения шести из них в индивидуальном виде, а также изучены магнитные и электрохимические свойства полученных соединений. Отметим, что комплексы $[\{Re_xW_{4-x}Q_4\}(CN)_{12}]^{6/7-}$ ($x = 1, 2$; $Q = S, Se$) являются первыми примерами гетерометаллических кластеров рения и вольфрама.

Получены новые типы кластерных комплексов рения – семиядерные, восьмиядерные и двенадцатиядерные. Обнаружено, что для семиядерных комплексов $K_8[\{Re_3Se_4(CN)_9\}\{Re_3MSe_4(CN)_9\}]$ ($M = Mo, W$) и $K_7[\{Re_3Q_4(CN)_9\}\{Re_4Q_4(CN)_9\}]$ ($Q = S, Se$) при комнатной температуре реализуется состояние с двумя неспаренными электронами на формульную единицу, а с понижением температуры до 1,77 К происходит переход комплексов в диамагнитное состояние.

В результате работы получена важная фундаментальная информация о возможности использования ReI_3 как для получения новых типов кластерных комплексов рения, так и для синтеза гетерометаллических кластеров рения с молибденом или вольфрамом. Кроме того, изучено влияние состава и строения кластерного ядра на физико-химические свойства получаемых соединений.

Теоретическая и практическая значимость работы. В ходе работы получена информация о методах синтеза новых кластерных соединений рения исходя из ReI_3 . Обнаружено, что использование относительно невысоких температур ($T = 350-550^\circ C$) открывает широкие возможности для получения различных кластерных фаз.

Для новых соединений получены данные о строении и кристаллических структурах, стабильности, окислительно-восстановительных и магнитных свойствах. Кроме того, показана возможность проведения различных реакций модификации внутреннего лигандного окружения (окисление, восстановление, замещение) без разрушения кластерного ядра.

На примере частичного замещения атомов рения в кластерных ядрах $\{Re_4Q_4\}$ ($Q = S, Se$) на атомы молибдена или вольфрама показано, что такая модификация практически не изменяет геометрию кластерного ядра, но значительно меняет его физико-химические свойства, в первую очередь окислительно-восстановительные и магнитные. Таким образом, становится возможной «настройка» желаемых физико-химических свойств путем варьирования соотношения атомов металла в кластерном ядре.

Впервые получены семиядерные $K_8[\{Re_3Se_4(CN)_9\}\{Re_3MSe_4(CN)_9\}]$ ($M = Mo, W$) и $K_7[\{Re_3Q_4(CN)_9\}\{Re_4Q_4(CN)_9\}]$ ($Q = S, Se$), восьмиядерный $K_8[\{Re_8Se_8(\mu-O)_3\}(CN)_{18}]$ и двенадцатиядерный $K_9[\{Re_{12}S_{14}\}(CN)_{27}]$ кластерные комплексы рения. Тот факт, что такие типы кластеров являются уникальными и

ранее не были описаны не только для рения, но и для других переходных металлов, открывает широкие возможности для дальнейшего тщательного исследования их физико-химических свойств и определения областей возможного применения.

Данные по кристаллическим структурам новых соединений, полученных в рамках настоящего исследования, депонированы в банках структурных данных и являются общедоступными.

Методология и методы исследования. Методология исследования включает в себя разработку и оптимизацию условий синтеза новых кластерных комплексов рения, выделение их в виде индивидуальных соединений, получение монокристаллов, изучение состава, строения и физико-химических свойств. Для достоверной характеристики полученных соединений был использован набор физико-химических методов анализа: элементный анализ (CHNS, ЭДС, ИСП-АЭС), рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, спектроскопия ядерного магнитного резонанса, инфракрасная спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения с распылением в электрическом поле, электронная спектроскопия поглощения. Изучение электрохимических свойств гетерометаллических кластеров проводилось методом циклической вольтамперометрии в водных растворах. Магнитные свойства твердых образцов соединений были изучены методом статической магнитной восприимчивости.

Положения, выносимые на защиту:

- методики получения новых четырех-, семи-, восьми- и двенадцатиядерных комплексов рения;
- методики получения новых гетерометаллических четырехядерных гетерометаллических рений-молибденовых и рений-вольфрамовых кластерных комплексов;
- данные о кристаллических структурах 36 новых кластерных соединений;
- результаты исследования полученных комплексов методами ЭСП, масс-спектрометрии, ИК- и ЯМР-спектроскопии;
- методики модификации внутренних лигандов в тетраэдрических комплексах рения с элементами 15 группы;
- результаты изучения электрохимических свойств новых кластерных комплексов, а также потенциалы окислительно-восстановительных переходов, определенные методом ЦВА в водном растворе;
- результаты изучения магнитных свойств четырехядерных гетерометаллических и семиядерных комплексов.

Личный вклад автора. Автор принимал участие в постановке цели и задач исследования, анализе литературных данных по теме диссертации, выполнении экспериментальных исследований и обработке полученных данных, обсуждении результатов работы и формулировке выводов. Получение всех указанных в экспериментальной части соединений и выращивание монокристаллов для РСА, запись электронных спектров поглощения, регистрация порошковых ди-

фрактограмм и их анализ были выполнены диссертантом. Расшифровка и уточнение данных РСА, а также исследование полученных образцов методом ЦВА проводились при участии соискателя. Подготовка статей и тезисов докладов осуществлялась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на международных и российских конференциях: IV Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2017 (Новосибирск, 2017), Байкальская школа конференция БШКХ-2017 (Иркутск, 2017), XIV Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2017), XXVII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Нижний Новгород, 2017), Международный семинар «CLUSPOM-2018» (Жиф-сюр-Иветт, Франция, 2018), Всероссийский кластер конференций по неорганической химии «InorgChem 2018» (Астрахань, 2018), Международный семинар «International workshop on transition metal clusters IWTMC-VI» (Тюбинген, Германия, 2018) и Международная конференция «XXVII International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry» (Смоленице, Словакия, 2019), XXI менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019), XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Краснодарский край, с. Ольгинка, 2021).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 9 статей в российских и международных журналах, которые входят в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science. В материалах российских и зарубежных конференций опубликованы тезисы 17 докладов.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных данных с данными других исследований. Корректность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью. Признание результатов работы мировым научным сообществом подтверждается наличием публикаций по результатам выполненной работы в рецензируемых журналах различного уровня и высокой оценкой на российских и международных конференциях.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует направлениям «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы», «Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные» и «Процессы комплексобразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов» специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 177 страницах, основной текст работы содержит 93 рисунка и 6 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, описания полученных результатов и их обсуждения, заключения, выводов, списка цитируемой литературы (182 наименования) и приложений на 32 страницах, в которых приведены дополнительные данные по диссертационной работе.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе», номер гос. регистрации: 0300-2014-0010. Кроме того, работа была выполнена в рамках проектов РФФИ (20-33-90086 Аспиранты) и РНФ (18-13-00058). Также результаты исследований были поддержаны премией им. академика А.В. Николаева за успехи в научной работе в 2019-2020, 2020-2021 и 2021-2022 гг. (ИНХ СО РАН), стипендией Правительства РФ (2019 г.) и стипендией Правительства Новосибирской области (2020 г.).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* обоснована актуальность темы, поставлена цель и определены задачи исследования, сформулированы научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации представляет собой обзор литературы в области синтеза, строения и свойств кластерных комплексов, содержащих атомы рения в кластерном ядре.

Литературный обзор начинается с систематизации существующих литературных данных по методам получения кластерных комплексов рения, которые можно в целом разделить на две группы: высокотемпературный ампульный синтез и синтез в растворах. Далее рассмотрены различные способы химической модификации внутреннего лигандного окружения известных в настоящее время кластеров рения. Финальная часть литературного обзора посвящена методам получения гетерометаллических кластерных комплексов переходных металлов, содержащих в своем составе атомы рения.

Во *второй главе* приведен перечень применяемого в работе оборудования и реактивов. Для выполнения работы использовалось следующее основное оборудование: монокристалльные дифрактометры Bruker D8 VENTURE, Bruker DUO и Bruker-Nonius X8 Apex; порошковый дифрактометр Philips APD 1700 с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения, CHNS анализаторы EuroVector EA3000 и Vario MICRO cube; ИК Фурье спектрометр VERTEX 80; спектрометр UV-Vis-NIR Agilent Cary 60; высокоразрешающий ICP-AES спектрометр iCAP-6500

(Thermo Scientific) с распылительной камерой циклонного типа и распылителем «SeaSpray»; энергодисперсионный анализатор Hitachi TM3000 TableTop SEM с приставкой Bruker QUANTAX 70 EDS; масс-спектрометр высокого разрешения maXis 4G (Bruker Daltonics, Germany); ЯМР спектрометр Bruker Advance 500; кривые ЦВА были получены на Metrohm 797 VA Computrace; Магнитные свойства изучали на SQUID-магнетометре MPMS-XL (Quantum Design).

Далее в данной главе приведены методы получения и характеристики новых кластерных комплексов рения исходя из ReI_3 .

Третья глава посвящена обсуждению полученных результатов. Помимо описания методик синтеза в главе представлены данные ЯМР, ИК- и электронной спектроскопии, циклической вольтамперометрии, результаты рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов, а также магнитные свойства для некоторых соединений. Глава разделена на четыре части. Первая часть направлена на получение, характеристику и изучение свойств тетраэдрических кластерных комплексов рения с элементами 15 и 16 группы в качестве внутренних лигандов, а также комплекса с μ_3 -мостиковыми лигандами CCN^{3-} , для которых была предложена схема образования в ходе реакции. Во второй части на примере тетраэдрических комплексов с элементами 15 группы продемонстрирована возможность модификации внутреннего лигандного окружения, а именно, окисления, протонирования и замещения. Третья часть посвящена получению серии рений-молибденовых и рений-вольфрамовых четырехъядерных гетерометаллических комплексов и изучению их физико-химических свойств. В последнюю часть вынесены методы получения и характеристики впервые полученных семиядерных, восьмиядерного и двенадцатиядерного кластерных комплексов рения.

Получение новых тетраэдрических кластерных комплексов из ReI_3

Первым этапом работы было изучение прямого взаимодействия ReI_3 с KCN при повышенной температуре. Реакция при 480°C и дальнейшая перекристаллизация растворимых продуктов из водного раствора привела к образованию соединения $\text{K}_8[\{\text{Re}_4(\text{CCN})_4\}(\text{CN})_{12}]$, в котором в качестве μ_3 -мостиковых лигандов выступает (μ_3 - CCN) $^{3-}$. Данный лиганд представляет собой депротонированный ацетонитрил и можно предположить, что его стабилизация в столь жестких условиях обусловлена координацией к атомам рения (Рис. 1).

Полученный комплекс был детально охарактеризован. Стабильность в водном растворе была подтверждена неизменностью электронных спектров поглощения, записанных для свежеприготовленного раствора и для раствора, выдержанного на воздухе в течение 1 месяца. Кроме того, масс-спектрометрия показала, что кластерный анион может диссоциировать в процессе ионизации, теряя CN-лиганды, при

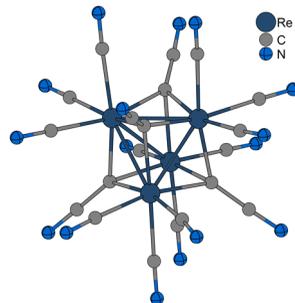
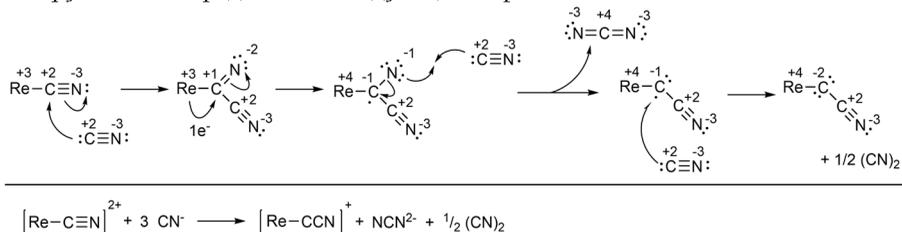


Рис. 1. Строение комплекса $[\{\text{Re}_4(\mu_3\text{-CCN})_4\}(\text{CN})_{12}]^{8-}$

этом сохраняя все внутренние $(\mu_3\text{-CCN})^{3-}$ лиганды координированными к кластерному ядру. На ЯМР-спектрах ^{13}C и ^{14}N для $[\{\text{Re}_4(\text{CCN})_4\}(\text{CN})_{12}]^{8-}$, записанных в D_2O , наблюдались три ($\delta = 137, 144$ и 189 м.д.) и два ($\delta = -165$ и -67 м.д.) сигнала соответственно. ЦВА комплекса в водном растворе показала наличие одного квазиобратимого процесса окисления ($E_{1/2} = 0,530$ В, $\Delta E = 0,155$ В), который может соответствовать окислению кластерного ядра.

Чтобы пролить свет на возможные пути реакции получения $[\{\text{Re}_4(\text{CCN})_4\}(\text{CN})_{12}]^{8-}$, были исследованы побочные продукты, образующиеся в синтезе, и предложена схема образования лиганда $(\mu_3\text{-CCN})^{3-}$ в ходе реакции, которую можно представить следующим образом:



Реакция начинается с образования связи $\text{Re(III)}-\text{CN}$ с последующим образованием связи $\text{C}-\text{C}$ между координированными и свободными цианид-ионами. Это приводит к образованию нестабильного комплекса со связью $\text{C}-\text{C}$, который совершает серию окислительно-восстановительных переходов: I) внутримолекулярный перенос одного электрона от металла на внутренний атом C , приводящий к образованию радикала; II) восстановление внутреннего атома C с образованием аниона CCN^{3-} с одновременным высвобождением цианамид-аниона; III) одноэлектронное восстановление центрального атома углерода свободной группой CN^- . В результате этих процессов Re(III) окисляется до Re(IV) . Для завершения этого механизма реакции требуется один дополнительный электрон от внешнего источника, который представляет собой свободный цианид, окисляющийся до дициана.

Далее нами был предложен новый универсальный способ одностадийного синтеза тетраэдрических халькоцианидных кластерных комплексов рения $[\{\text{Re}_4\text{Q}_4\}(\text{CN})_{12}]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), заключающийся в использовании в качестве исходного соединения иодида рения(III), что существенно расширяет возможности дальнейшего исследования свойств этих соединений. Так, путем реакции ReI_3 , KCN и соответствующего халькогена при 350°C нам удалось получить анионные кластерные комплексы рения состава $[\{\text{Re}_4\text{Q}_4\}(\text{CN})_{12}]^{4-}$. Выходы составили 65–90%. Температура являлась оптимальной и была определена путем проведения серии экспериментов в интервале от 300 до 500°C с шагом в 50°C . Повышение температуры до 400°C и выше приводило к образованию смеси тетраэдрических и октаэдрических комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$, а при более низ-

кой температуре выход продуктов значительно снижался. Время реакции варьировалось в диапазоне 24–72 часа с интервалом в 12 часов, и было определено его оптимальное (с точки зрения максимального выхода) значение – 48 часов.

При изучении системы $\text{ReI}_3\text{-X-MCN}$ ($\text{X} = \text{P, As}$; $\text{M} = \text{Na, K}$), впервые были синтезированы и структурно охарактеризованы пниктогенидные кластерные комплексы рения, в составе которых все 4 μ_3 -мостиковых лиганда содержат элемент 15 группы (Рис. 2). Исходя из ReI_3 , цианида натрия и элементарного фосфора при 500°C был получен комплекс $\text{Na}_8[\{\text{Re}_4(\text{PO})_3(\text{PO}_2)\}(\text{CN})_{12}]$. Повысив температуру до 550°C , нам удалось выделить соединение другого состава – $\text{Na}_8[\{\text{Re}_4(\text{PO})_4\}(\text{CN})_{12}]$. Аналогично, из ReI_3 , цианида калия и элементарного мышьяка при 550°C был получен кластерный комплекс $\text{K}_8[\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})_2\}(\text{CN})_{12}]$.

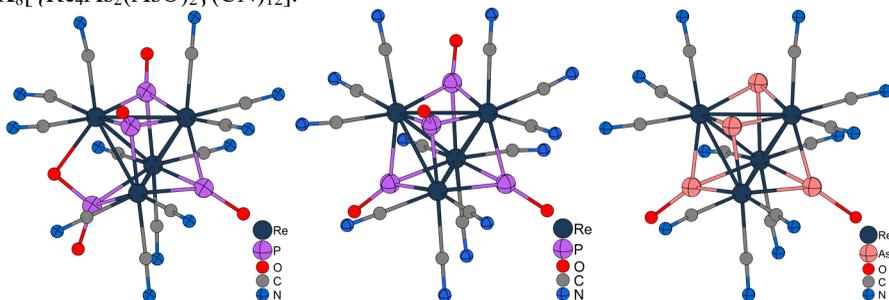


Рис. 2. Структура анионов $[\{\text{Re}_4(\text{PO})_3(\text{PO}_2)\}(\text{CN})_{12}]^{8-}$ (слева), $[\{\text{Re}_4(\text{PO})_4\}(\text{CN})_{12}]^{8-}$ (в центре) и $[\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})_2\}(\text{CN})_{12}]^{8-}$ (справа).

Соединение $[\{\text{Re}_4(\text{PO})_3(\text{PO}_2)\}(\text{CN})_{12}]^{8-}$ имеет в своем составе три μ_3 -мостиковых лиганда PO^{3-} , координированных фосфором и один лиганд PO_2^{3-} , который к двум атомам металла координирован фосфором, а к одному – кислородом. В $[\{\text{Re}_4(\text{PO})_4\}(\text{CN})_{12}]^{8-}$ к каждой грани тетраэдра Re_4 координирован μ_3 -мостиковый лиганд PO^{3-} . В соединении $[\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})_2\}(\text{CN})_{12}]^{8-}$ внутренними лигандами являются два лиганда As^{3-} и два – AsO^{3-} (каждый из них координирован к трем атомам рения мышьяком по грани тетраэдра). Лиганды PO^{3-} и AsO^{3-} могут быть описаны как депротонированные фосфиноксид и арсиноксид, которые стабилизируются за счет координации к металлоцентрам, а PO_2^{3-} можно представить как депротонированную фосфорноватистую кислоту, так как координация лиганда к одному атому рения происходит через кислород. Следует отметить, что лиганды PO_2^{3-} и AsO^{3-} ранее не были описаны не только для кластерной химии, но и для координационной химии в целом.

Для комплексов $\text{Na}_8[\{\text{Re}_4(\text{PO})_3(\text{PO}_2)\}(\text{CN})_{12}]$ и $\text{K}_8[\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})_2\}(\text{CN})_{12}]$ в водных растворах были проведены исследования методом циклической вольтамперометрии, согласно которым, данные соединения проявляют редокс-активность, что нехарактерно для тетраэдрических кластеров рения.

Получив довольно интересные результаты с фосфором и мышьяком, мы попробовали провести аналогичные реакции с сурьмой и висмутом, однако, как

в случае металлических Sb и Bi, так и в случае оксидов Sb_2O_3 и Bi_2O_3 , образовывались лишь нерастворимые аморфные черные порошки. Это может быть связано с низкой реакционной способностью данных элементов, проявляющих более сильные металлические свойства, чем Р или As.

Далее в работе была изучена возможность получения смешаннолигандных тетраэдрических кластерных комплексов рения. Показано, что реакция $ReI_3 + As + Q + KCN$ ($Q = S, Se$) при $550^\circ C$ (мольное отношение $As:Q = 1:1$) приводит к образованию солей состава $K_7[\{Re_4As_3Q\}(CN)_{12}]$. Было обнаружено, что изменение отношения $As:Q$ и условий синтеза не приводит к образованию новых соединений. Дальнейшее изменение условий реакции показало, что при замене смеси As и S на сульфид As_2S_3 происходит образование кластерного комплекса с ядром $\{Re_4As_2S_2\}^{6+}$, выделенного в виде соли $K_6[\{Re_4As_2S_2\}(CN)_{12}]$.

В системе $ReI_3/As/Te/KCN$ наблюдалась иная ситуация. Было показано, что аналогично соединениям $K_7[\{Re_4As_3Q\}(CN)_{12}]$ ($Q = S, Se$) при $550^\circ C$ образуется комплекс $K_7[\{Re_4As_3Te\}(CN)_{12}]$, при растворении которого в воде происходит частичное окисление лигандов As^{3-} до AsO^{3-} до образования наиболее стабильной формы $K_7[\{Re_4(AsO)_{2,25}As_{0,75}Te\}(CN)_{12}]$.

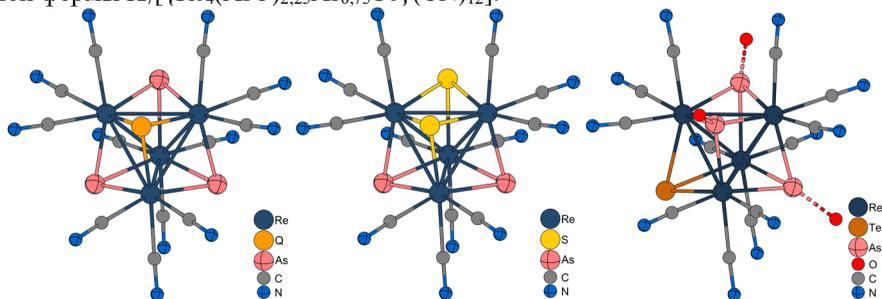


Рис. 3. Строение анионов $[\{Re_4As_3Q\}(CN)_{12}]^{7-}$ (слева), $[\{Re_4As_2S_2\}(CN)_{12}]^{6-}$ (в центре) и $[\{Re_4(AsO)_{2,25}As_{0,75}Te\}(CN)_{12}]^{7-}$ (справа).

В продолжение исследований в области получения смешаннолигандных комплексов, мы изучили реакции $ReI_3 + Sb + Q + KCN$ ($Q = S, Se$; соотношение $Sb:Q = 1:1$) при температуре $500^\circ C$. После перекристаллизации продуктов из воды были выделены два новых тетраэдрических кластерных комплекса $K_5[\{Re_4Q_3(SbO_3)\}(CN)_{12}]$ ($Q = S, Se$). Как и в случае с мышьяком, варьирование соотношения Sb :халькоген не приводило к получению новых кластеров.

Для подтверждения состава полученных соединений были записаны масс-спектры для их водных растворов. Было обнаружено, что наиболее интенсивные сигналы относятся к формам $K_2[\{Re_4Q_3(SbO)\}(CN)_{10}]^-$, $K_3[\{Re_4Q_3(SbO)\}(CN)_{12}]^{2-}$, $K_2[\{Re_4Q_3(SbO)\}(CN)_{12}]^{3-}$. Таким образом, можно предположить, что более точной формулой для лиганда $(SbO_3)^{3-}$ является $(SbO(H_2O)_2)^{3-}$. Аналогично AsO^{3-} , данный лиганд может быть описан как депротонированный стибиноксид H_3SbO , к которому дополнительно

координированы две молекулы воды. Следовательно, общую формулу полученных комплексов можно записать как $K_5[\{Re_4Q_3(SbO(H_2O)_2)\}(CN)_{12}]$ (Рис. 4).

Поскольку в реакциях $ReI_3 + Sb + Q + KCN$ образовывались комплексы с кислородсодержащими лигандами $(SbO(H_2O)_2)^{3-}$, мы предположили, что замена металлической сурьмы на оксид Sb_2O_3 приведет к увеличению выходов продуктов. В реакции с серой, как и в случае металлической сурьмы, происходило образование кластерного комплекса $[\{Re_4S_3(SbO(H_2O)_2)\}(CN)_{12}]^{5-}$, но его выход практически не изменялся. В то же время в реакции с селеном выход увеличивался почти на 20%, однако, порошковая дифрактограмма продукта не совпадала с рассчитанной из структурных данных для комплекса

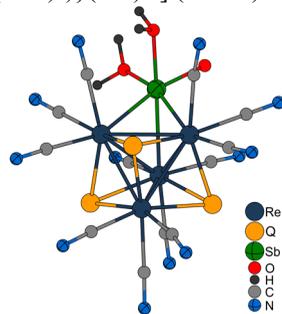


Рис. 4. Строение комплексов $[\{Re_4Q_3(SbO(H_2O)_2)\}(CN)_{12}]^{5-}$

$K_5[\{Re_4Se_3(SbO(H_2O)_2)\}(CN)_{12}]$. Определив структуру методом PCA, мы обнаружили, что в данном случае происходит образование комплекса $K_5[\{Re_4Se_3Sb\}(CN)_{12}]$ с ядром $\{Re_4Se_3Sb\}^{7+}$. Чистота продукта и отсутствие примеси комплекса с лигандом $(SbO(H_2O)_2)^{3-}$ были подтверждены с помощью данных масс-спектрометрии и РФА.

Далее мы перешли к системе халькоген/висмут и показали, что при взаимодействии ReI_3 с Bi, S или Se и избытком KCN происходит образование халькогенидных комплексов $K_4[\{Re_4Q_4\}(CN)_{12}]$ ($Q = S, Se$), а висмут остается в металлическом состоянии. Однако, было обнаружено, что при замене элементарного висмута оксидом висмута(III) в реакциях $ReI_3 + Bi_2O_3 + Q + KCN$ образуется смесь кластерных комплексов $[\{Re_4Q_3Bi\}(CN)_{12}]^{5-}$ и $[\{Re_4Q_4\}(CN)_{12}]^{4-}$ ($Q = S, Se$), что подтверждалось данными масс-спектрометрии для водных растворов. Добавив CsCl к реакционной смеси, нам удалось отделить большую часть халькогенидного комплекса из-за его более низкой растворимости в воде, при этом раствор оставался интенсивно окрашен. Из оставшегося раствора для селенидного комплекса были получены монокристаллы, пригодные для PCA, для цезиевой соли $Cs_{4,7}[\{Re_4Se_{3,3}Bi_{0,7}\}(CN)_{12}]$ (повторная перекристаллизация из водного раствора привела к такому же результату). К сожалению, для сульфидного комплекса получить монокристаллы для PCA нам не удалось, однако, основываясь на результатах масс-спектрометрии (Рис. 5), его формула – $Cs_5[\{Re_4S_3Bi\}(CN)_{12}]$. Масс-спектр водного раствора полученной соли содержал только аддукты кластерного аниона $[\{Re_4S_3Bi\}(CN)_{12}]^{5-}$ с катионами цезия, в то время как анионов другого состава обнаружено не было.

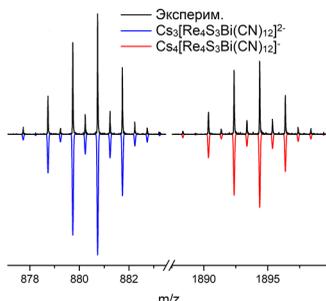
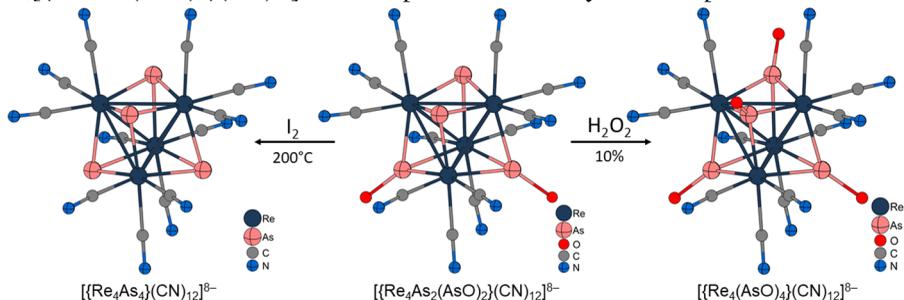


Рис. 5. Фрагмент масс-спектра $[\{Re_4S_3Bi\}(CN)_{12}]^{7-}$

Модификация внутреннего лигандного окружения

Первым этапом работы по модификации внутреннего лигандного окружения было изучение взаимодействия комплекса $K_8[\{Re_4As_2(AsO)_2\}(CN)_{12}]$ с 10% водным раствором пероксида водорода. Обнаружено, что в данной реакции оба лиганда As^{3-} окисляются до AsO^{3-} , при этом образуется соединение $K_8[\{Re_4(AsO)_4\}(CN)_{12}]$. На порошковой дифрактограмме отсутствовали рефлексы от исходного комплекса, что говорит о полном протекании реакции окисления. Следует отметить, что здесь идет не классическое окисление кластерного ядра, при котором сохраняется состав, но изменяется число кластерных скелетных электронов (КСЭ), а происходит окисление внутренних μ_3 -лигандов As^{3-} до AsO^{3-} , с сохранением количества КСЭ. Таким образом, было показано, что, в отличие от традиционных халькогенидных тетраэдрических кластерных комплексов рения, в данном случае появляется возможность модификации внутреннего лигандного окружения.

Продолжив изучение возможности модификации внутренних лигандов данного комплекса, нам удалось восстановить все лиганды AsO^{3-} до As^{3-} . Для этого в ампулу помещали $K_8[\{Re_4As_2(AsO)_2\}(CN)_{12}]$ и избыток I_2 , нагревали до $200^\circ C$ и выдерживали при этой температуре 12 часов. Кристаллизация с добавлением $CsCl$ привела к образованию цезиевой соли $Cs_8[\{Re_4As_4\}(CN)_{12}]$. Таким образом, схему окислительно-восстановительных превращений комплекса $K_8[\{Re_4As_2(AsO)_2\}(CN)_{12}]$ можно представить следующим образом:



Кроме того, было показано, что помимо восстановления до As^{3-} , лиганды AsO^{3-} в комплексе $[\{Re_4As_2(AsO)_2\}(CN)_{12}]^{8-}$ могут быть протонированы до $AsOH^{2-}$ в реакции с концентрированной соляной кислотой, при этом образуется соединение $K_6[\{Re_4As_2(AsOH)_2\}(CN)_{12}]$. В кристаллической структуре данного соединения наблюдалось заметное удлинение связи $As-O$: для лиганда AsO^{3-} эта длина составляла $1,7 \text{ \AA}$, в то время как для лиганда $AsOH^{2-}$ – $2,1 \text{ \AA}$, а в ИК-спектре происходило смещение валентных колебаний $As-O$ для комплекса $K_6[\{Re_4As_2(AsOH)_2\}(CN)_{12}]$ (720 см^{-1}) по сравнению с $K_8[\{Re_4As_2(AsO)_2\}(CN)_{12}]$ (822 см^{-1}).

Для смешаннолигандных комплексов, описанных выше, также было модифицировано внутреннее лигандное окружение путем окисления водным раствором H_2O_2 . Так, в реакциях с соединениями $K_7[\{Re_4As_3Q\}(CN)_{12}]$ ($Q = S, Se$), как и в случае с $K_8[\{Re_4As_2(AsO)_2\}(CN)_{12}]$, согласно данным PCA, происходило полное окисление лигандов As^{3-} до AsO^{3-} . В случае теллуридного комплекса $K_7[\{Re_4(AsO)_{2,25}As_{0,75}Te\}(CN)_{12}]$ взаимодействие с раствором пероксида также приводило к образованию полностью окисленной формы $[\{Re_4(AsO)_3Te\}(CN)_{12}]^{7-}$ (Рис. 6).

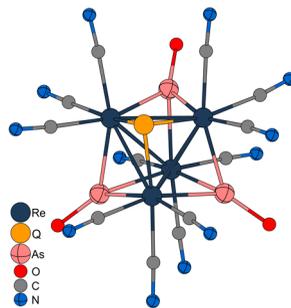
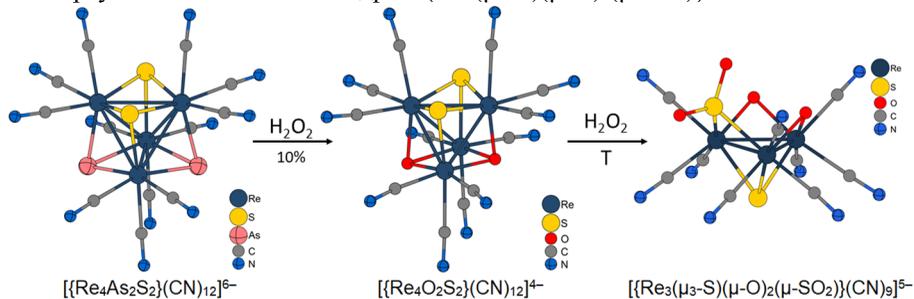


Рис. 6. Строение комплексов $[\{Re_4(AsO)_3Q\}(CN)_{12}]^{7-}$ ($Q=S, Se, Te$)

Наиболее неожиданное поведение наблюдалось для комплекса с двумя арсенидными и двумя сульфидными лигандами $K_6[\{Re_4As_2S_2\}(CN)_{12}]$. Проанализировав продукты реакции, мы обнаружили, что в данном случае образуется смесь тетраэдрического и треугольного кластерных комплексов $[\{Re_4O_2S_2\}(CN)_{12}]^{4-}$ и $[\{Re_3(\mu_3-S)(\mu-O)_2(\mu-SO_2)\}(CN)_9]^{5-}$ соответственно. Позже было установлено, что нагревание раствора на плитке ($T = 120^\circ C$) в течение 10 минут приводит к образованию треугольного кластера в чистом виде. Таким образом, можно предположить, что реакция окисления $[\{Re_4As_2S_2\}(CN)_{12}]^{6-}$ не заканчивается на стадии $\{Re_4(AsO)_2S_2\}$, а происходит дальнейшее окисление лигандов AsO^{3-} с их последующим элиминированием и замещением на атомы кислорода. Затем один из сульфидных лигандов окисляется до SO_2^{2-} , при этом происходит отщепление одного атома рения и образуется треугольный комплекс с ядром $\{Re_3(\mu_3-S)(\mu-O)_2(\mu-SO_2)\}^{4+}$:



Циклическая вольтамперограмма для треугольного кластера содержала один квазиобратимый электрохимический переход ($E_{1/2} = 0,055$ В, $\Delta E = 0,126$ В), который можно отнести к одноэлектронному окислению кластерного ядра $\{Re_3(\mu_3-S)(\mu-O)_2(\mu-SO_2)\}^{4+}$ (9 КСЭ) \leftrightarrow $\{Re_3(\mu_3-S)(\mu-O)_2(\mu-SO_2)\}^{5+}$ (8 КСЭ).

Далее было показано, что при взаимодействии кластерных комплексов $[\{Re_4Se_3Sb\}(CN)_{12}]^{5-}$, $[\{Re_4Q_3(SbO(H_2O)_2)\}(CN)_{12}]^{5-}$ и $[\{Re_4Q_3Bi\}(CN)_{12}]^{5-}$ ($Q = S, Se$) с водным раствором H_2O_2 , как и в случае $[\{Re_4As_2S_2\}(CN)_{12}]^{6-}$ происходит

замещение пниктогенидных лигандов на кислород. При этом образуются комплексы $[\{\text{Re}_4\text{Q}_3\text{O}\}(\text{CN})_{12}]^{4-}$, выделенные в виде цезиевых солей (Рис. 7). Порошковые дифрактограммы полученных соединений хорошо соответствовали рассчитанным из структурных данных, что говорит их о фазовой чистоте и полном протекании реакций замещения. Масс-спектры водных растворов сульфидного и селенидного комплексов были идентичны и содержали только аддукты кластерных анионов $[\{\text{Re}_4\text{Q}_3\text{O}\}(\text{CN})_{12}]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) с катионами цезия.

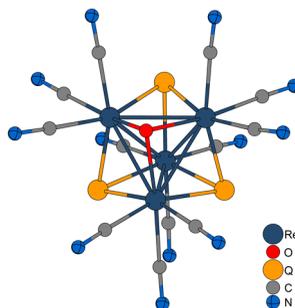


Рис. 7. Строение комплексов $[\{\text{Re}_4\text{Q}_3\text{O}\}(\text{CN})_{12}]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)

Получение гетерометаллических рений-молибденовых и рений-вольфрамовых кластерных комплексов

В ходе работы было продемонстрировано, что при взаимодействии смеси ReI_3 и MO_3 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) с серой или селеном в присутствии KCN происходит образование гетерометаллических тетраэдрических кластерных комплексов. Была синтезирована серия из восьми соединений с металлоостовами $\{\text{Re}_2\text{M}_2\}$ и $\{\text{ReM}_3\}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), и показано, что состав кластерного ядра определяется стехиометрией загрузки. Шесть комплексов, а именно $[\{\text{Re}_2\text{W}_2\text{Se}_4\}(\text{CN})_{12}]^{6-}$, $[\{\text{ReW}_3\text{Se}_4\}(\text{CN})_{12}]^{6-}$, $[\{\text{Mo}_3\text{ReQ}_4\}(\text{CN})_{12}]^{7-}$ и $[\{\text{Mo}_2\text{Re}_2\text{Q}_4\}(\text{CN})_{12}]^{6-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$), были выделены в индивидуальном виде, а их чистота подтверждена данными масс-спектрометрии и РФА.

Почти все полученные гетерометаллические соединения являются типичными примерами тетраэдрических цианидных комплексов типа $[\{\text{M}_4\text{X}_4\}(\text{CN})_{12}]^{n-}$, содержащими 12 кластерных скелетных электронов и имеющими 6 двухэлектронных связей металл – металл. Можно принять, что формальная степень окисления атомов рения, как и в случае халькогенидных комплексов $[\{\text{Re}_4\text{Q}_4\}(\text{CN})_{12}]^{4-}$, равна +4, а степень окисления атомов молибдена или вольфрама равна +3, таким образом, каждый из металлов предоставляет в кластерное ядро по 3 электрона.

Единственным электронодефицитным кластером является соединение $\text{Cs}_6[\{\text{ReW}_3\text{Se}_4\}(\text{CN})_{12}]$, содержащее 11 КСЭ. Нечетное количество кластерных скелетных электронов определяет парамагнетизм данного кластерного комплекса. В интервале температур 40–300 К его магнитную восприимчивость $\chi_p(T)$ можно описать законом Кюри-Вейсса со значениями $\mu_{\text{эфф}} \approx 1,78 \mu_B$ и $\theta \approx -5 \text{ К}$ (Рис. 8). Полученное значение эффек-

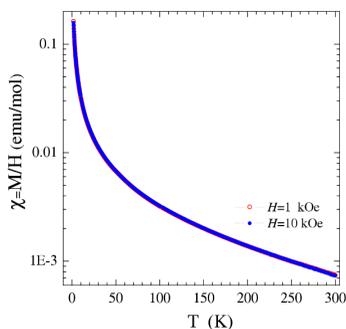


Рис. 8. Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ для комплекса $[\{\text{ReW}_3\text{Se}_4\}(\text{CN})_{12}]^{6-}$

тивного момента очень близко к теоретической величине $1,73 \mu_B$ для чисто спиновых моментов ионов с одним неспаренным электроном ($S = 1/2$). Уменьшение эффективного момента $\mu_{\text{эфф}}$ при понижении температуры может быть связано с различными механизмами. Изотропным антиферромагнитным обменным взаимодействием удастся описать только наиболее резкое падение $\mu_{\text{эфф}}$ при температурах ниже 10 К. Плавное снижение $\mu_{\text{эфф}}$ в интервале 100–10 К может быть связано с анизотропным (цепочечным) обменным взаимодействием.

Электрохимические свойства селенидных рений-молибденовых и рений-вольфрамовых кластерных комплексов были изучены методом циклической вольтамперометрии (Рис. 9). Обнаружено, что последовательная замена атомов рения на атомы молибдена или вольфрама в кластерном ядре комплексов $[\{\text{Re}_4\text{Se}_4\}(\text{CN})_{12}]^{4-}$ приводит к увеличению заряда изоэлектронных анионов и появлению одного (для комплексов $\{\text{Re}_2\text{M}_2\}$) или двух (для комплексов $\{\text{ReM}_3\}$) окислительно-восстановительных переходов. В случае комплексов Re/Mo потенциалы полуволны для электрохимических процессов смещены в анодную область по сравнению с комплексами Re/W. Наибольшее смещение потенциала окисления в область отрицательных значений наблюдается для комплекса с металлоостовом $\{\text{ReW}_3\}$, что приводит к стабилизации электронодефицитного состояния $[\{\text{ReW}_3\text{Se}_4\}(\text{CN})_{12}]^{6-}$.

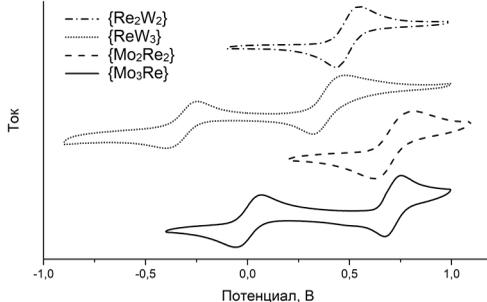


Рис. 9. Циклические вольтамперограммы гетерометаллических комплексов

Получение кластерных комплексов рения с ранее неизвестными типами кластерных ядер

Планируя получить гетерометаллические четырехядерные комплексы с металлокластерами $\{\text{Re}_3\text{MQ}_4\}$, мы провели реакции $3\text{ReI}_3 + \text{MO}_3 + 4\text{Q} + \text{KCN}_{\text{изб}}$, однако, образующиеся продукты оказались крайне необычными и интересными. В реакциях с селеном происходило образование семиядерных комплексов $\text{K}_8[\{\text{Re}_3\text{Se}_4(\text{CN})_9\}\{\text{Re}_3\text{MSe}_4(\text{CN})_9\}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Дальнейшее изменение условий реакций показало, что при соотношении металлов $\text{Re}:\text{M} = 6:1$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) выход продуктов значительно повышается. Стоит отметить, что такой тип кластерных комплексов ранее не был описан не только для рения, но и для других переходных металлов.

Рассмотрим строение полученных соединений (Рис. 10) на примере рений-молибденового кластерного комплекса $\text{K}_8[\{\text{Re}_3\text{Se}_4(\text{CN})_9\}\{\text{Re}_3\text{MoSe}_4(\text{CN})_9\}]$. Анион $[\{\text{Re}_3\text{Se}_4(\text{CN})_9\}\{\text{Re}_3\text{MoSe}_4(\text{CN})_9\}]^{8-}$ можно формально разделить на два фрагмента, первый – треугольный кластер $[\{\text{Re}_3\text{Se}_4\}(\text{CN})_9]$, второй – тетраэдрический комплекс с ядром $\{\text{Re}_3\text{MoSe}_4\}$, где к трем атомам рения координированы

три терминальных лиганда CN^- , а к атому молибдена – три атома селена от треугольного кластера.

Далее мы перешли к реакционной смеси $\text{ReI}_3/\text{MO}_3/\text{S}/\text{KCN}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; соотношение $\text{Re}:\text{M} = 6:1$). Ожидаемыми продуктами реакций были аналогичные сульфидные семядерные комплексы $[\{\text{Re}_3\text{S}_4(\text{CN})_9\}\{\text{Re}_3\text{MS}_4(\text{CN})_9\}]^{8-}$, однако, согласно данным PCA, как в случае молибдена, так и в случае вольфрама, происходило образование семядерных комплексов рения, выделенных в виде цезиевой соли $\text{Cs}_7[\{\text{Re}_3\text{S}_4(\text{CN})_9\}\{\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_9\}]$, без включения молибдена и вольфрама в кластерное ядро.

При изучении системы $\text{ReI}_3/\text{Se}/\text{P}/\text{KCN}$, было обнаружено, что при температуре 400°C происходит образование семядерного селенидного комплекса рения $\text{K}_7[\{\text{Re}_3\text{Se}_4(\text{CN})_9\}\{\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_9\}]$. Здесь интересно отметить, что данное соединение было синтезировано независимо от сульфидного комплекса при попытке получения смешаннолигандных кластерных комплексов рения с фосфором и селеном.

Состав и чистота всех полученных семядерных соединений были подтверждены данными масс-спектрометрии и РФА. Согласно масс-спектрам, кластерные анионы $[\{\text{Re}_3\text{Q}_4(\text{CN})_9\}\{\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_9\}]^{7-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) могут диссоциировать в процессе ионизации, теряя CN -лиганды, без разрушения кластерного ядра. В то же время анионы $[\{\text{Re}_3\text{Se}_4(\text{CN})_9\}\{\text{Re}_3\text{MSe}_4(\text{CN})_9\}]^{8-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) не диссоциируют при ионизации, а на масс-спектрах наблюдаются только сигналы $\text{K}_{6-x}\text{H}_x[\{\text{Re}_3\text{Se}_4(\text{CN})_9\}\{\text{Re}_3\text{MSe}_4(\text{CN})_9\}]^{2-}$ ($x = 0-6$).

Исходя из формул полученных соединений, можно принять, что конфигурация «внешних» атомов рения d^3 , как и в случае четырехъядерных комплексов, а конфигурация «центрального» атома Mo, W или $\text{Re} - d^4$. Таким образом, все полученные кластеры являются изоэлектронными и содержат по 22 кластерных скелетных электрона.

Было обнаружено, что полученные соединения обладают магнитным моментом, несмотря на четное количество КСЭ, что очень необычно для химии кластерных комплексов. Магнитная восприимчивость $\chi_p(T)$ семядерных комплексов имела сложную температурную зависимость, не описывающуюся законом Кюри-Вейсса (Рис. 11). Рассчитанное формально значение эффективного момента изменялось от $\mu_{\text{эфф}} \sim 2,5 \mu_{\text{B}}$ при 300 К до $\mu_{\text{эфф}} \sim 0,4 \mu_{\text{B}}$ при 1,77 К. Наблюдаемое поведение $\mu_{\text{эфф}}(T)$ говорит о том, что при комнатной температуре

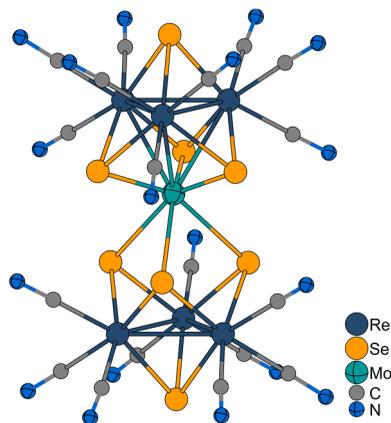


Рис. 10. Строение комплекса $[\{\text{Re}_3\text{Se}_4(\text{CN})_9\}\{\text{Re}_3\text{MoSe}_4(\text{CN})_9\}]^{8-}$

для данных соединений реализуется состояние с двумя неспаренными электронами на формульную единицу, а с понижением температуры до 1,77 К происходит переход комплексов в диамагнитное состояние.

Получив семиядерные комплексы рения с молибденом и вольфрамом в центре кластерного ядра, мы изучили возможность образования подобных гетерометаллических семиядерных комплексов с металлами платиновой группы (МПГ). Исследовав взаимодействие иодида рения с хлоридами МПГ (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), халькогеном (S или Se) и избытком KCN, мы обнаружили, что почти во всех реакциях происходит образование семиядерных комплексов рения без включения МПГ в кластерное ядро. Однако наиболее интересные результаты, как для серы, так и для селена, были получены в реакциях с хлоридом рутения. Прежде чем перейти к их рассмотрению, отметим, что результат реакции с серой будет описан отдельно.

Итак, взаимодействие ReI_3 , селена и цианида калия с добавлением небольшого количества RuCl_3 при температуре 400°C привело к образованию восьмиядерного комплекса рения $\text{K}_8[\{\text{Re}_8\text{Se}_8(\mu\text{-O})_3\}(\text{CN})_{18}]$. Его строение можно описать следующим образом: два тетраэдра $\{\text{Re}_4\text{Se}_4\}$ связаны между собой по вершине тремя мостиковыми кислородными лигандами, а к каждому из оставшихся атомов рения координированы три терминальных лиганда CN (Рис. 12).

По данным РФА полученное соединение являлось однофазными, что говорило об отсутствии кристаллических примесей. Масс-спектр отрицательных ионов водного раствора кластерного комплекса содержал большое число сигналов, наиболее интенсивные из которых относились к анионам $\text{K}_3[\{\text{Re}_8\text{Se}_8(\mu\text{-O})_2\}(\text{CN})_{18}]^{3-}$ и $\text{K}_2\text{H}[\{\text{Re}_8\text{Se}_8(\mu\text{-O})_2\}(\text{CN})_{18}]^{3-}$. Следует отметить, что на масс-спектре также наблюдались фрагменты $[\{\text{Re}_8\text{Se}_8(\mu\text{-O})\}(\text{CN})_{18}]^{4-}$, таким образом, в процессе ионизации происходило отщепление одного или двух $\mu\text{-O}^{2-}$ лигандов, при этом кластерное ядро не разрушалось. Данный факт может свидетельствовать о связывании тетраэдров не только через атомы кислорода, но и за счёт короткого контакта Re–Re, длина которого составляет $2,942 \text{ \AA}$, что немного больше расстояния Re–Re в тетраэдре ($2,840 \text{ \AA}$).

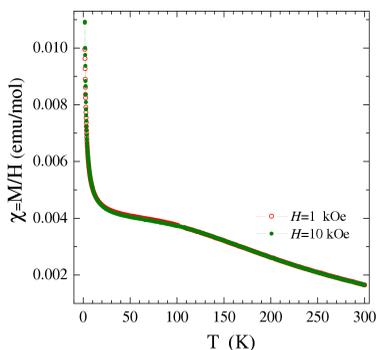


Рис. 11. Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ для $\text{K}_8[\{\text{Re}_3\text{Se}_4(\text{CN})_9\}\{\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_9\}]$

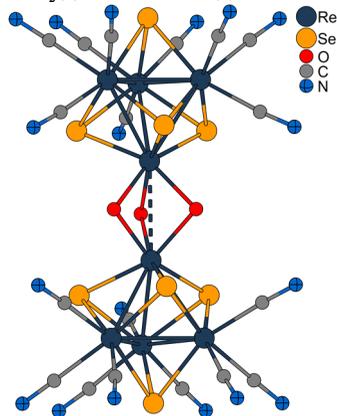


Рис. 12. Строение комплекса $[\{\text{Re}_8\text{Se}_8(\mu\text{-O})_3\}(\text{CN})_{18}]^{8-}$

Следует упомянуть, что кластерные комплексы такого типа в литературе ранее не были описаны не только для рения, но и для других металлов. Мы обнаружили лишь один пример комплекса $[\text{NEt}_4]_3[\text{Fe}_6\text{W}_2\text{S}_8(\text{SPh})_6(\text{OMe})_3]$ с подобным связыванием двух тетраэдров $\{\text{Fe}_3\text{WS}_4\}$ через атомы вольфрама тремя мостиковыми метилатными лигандами.

Путем взаимодействия ReI_3 , серы и цианида калия с добавлением небольшого количества RuCl_3 при температуре 400°C образуется двенадцатиядерный комплекс с общей формулой $\text{K}_9[\{\text{Re}_{12}\text{S}_{14}\}(\text{CN})_{27}]^-$. Несмотря на то, что для рения уже известны двенадцатиядерные комплексы, содержащие фрагмент из двух октаэдров $\{\text{Re}_6\}$, строение полученного нами соединения совершенно иное. Его можно описать следующим образом: три тетраэдрических фрагмента $\{\text{Re}_4\text{S}_4\}(\text{CN})_9$ связаны между собой двумя μ_3 -мостиковыми лигандами S^{2-} . Дополнительно между двумя тетраэдрами наблюдается связь $\text{Re}-\text{Re}$ длиной $2,798 \text{ \AA}$, что является типичным расстоянием металл – металл для кластерных комплексов рения (Рис. 13). Исходя из формулы $[\{\text{Re}_{12}\text{S}_{14}\}(\text{CN})_{27}]^-$, можно рассчитать количество КСЭ, которое составляет 38. Поскольку комплекс содержит 19 связей металл–металл (по 6 в каждом ядре $\{\text{Re}_4\}$ и одну между тетраэдрами), то он является электроноточным, а все связи $\text{Re}-\text{Re}$ двухэлектронные.

Масс-спектр водного раствора комплекса содержал большое число сигналов, соответствующих частицам с зарядами 3– и 4–. Сигналы идеально совпали с соответствующими рассчитанными изотопными распределениями, что подтверждало состав полученного соединения. Кроме того, кластерный анион может диссоциировать в процессе ионизации, теряя CN -лиганды без разрушения кластерного ядра, что свидетельствует о его достаточно высокой стабильности.

Подводя итог всему вышесказанному, можно отметить, что в результате данной диссертационной работы получена важная фундаментальная информация о возможности использования ReI_3 как для получения новых типов кластерных соединений рения, так и для синтеза гетерометаллических кластеров рения с молибденом или вольфрамом. Результаты работы вносят существенный вклад не только в развитие химии кластерных комплексов рения, но и могут быть

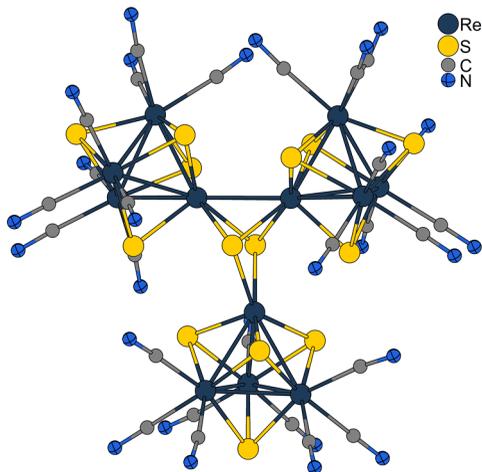


Рис. 13. Строение комплекса $[\{\text{Re}_{12}\text{S}_{14}\}(\text{CN})_{27}]^-$

направлены на дальнейшее исследование возможности использования иодидов применительно к другим кластерообразующим металлам.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза 36 новых кластерных комплексов исходя из Re_3I_9 . Впервые получены тетраэдрические кластеры рения с элементами 15 группы в качестве внутренних лигандов, гетерометаллические рений-молибденовые и рений-вольфрамовые четырехъядерные комплексы, а также семиядерные, восьмиядерный и двенадцатиядерный кластеры рения. Все полученные соединения стабильны на воздухе и растворимы в воде.

2. Показано, что при нагревании Re_3I_9 с KCN при температуре 480°C образуется новый тетраэдрический комплекс $\text{K}_8[\{\text{Re}_4(\mu_3\text{-CCN})_4\}(\text{CN})_{12}]$, а в присутствии источников пниктогенов при температуре $450\text{--}550^\circ\text{C}$ происходит образование ранее неизвестных кластерных комплексов с внутренними лигандами PO^{3-} , PO_2^{3-} , As^{3-} , AsO^{3-} , Sb^{3-} и Bi^{3-} , стабилизация которых обусловлена координацией к атомам рения. Комплексы с лигандами PO_2^{3-} , AsO^{3-} и Bi^{3-} описаны впервые.

3. На примере тетраэдрических комплексов с элементами 15 группы продемонстрирована возможность модификации внутреннего лигандного окружения. Так, при взаимодействии водных растворов комплексов $\text{K}_8[\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})_2\}(\text{CN})_{12}]$ и $\text{K}_7[\{\text{Re}_4\text{As}_3\text{Q}\}(\text{CN})_{12}]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) с пероксидом водорода происходит окисление арсенидных лигандов до AsO^{3-} . В то же время, аналогичные реакции для $\text{K}_6[\{\text{Re}_4\text{As}_2\text{S}_2\}(\text{CN})_{12}]$ и $\text{K}_5[\{\text{Re}_4\text{Q}_3\text{X}\}(\text{CN})_{12}]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}; \text{X} = \text{Sb}, \text{Bi}$) приводят к замещению пниктогенидных лигандов на O^{2-} .

4. Найдены экспериментальные условия получения солей гетерометаллических кластерных анионов $[\{\text{Re}_2\text{W}_2\text{Se}_4\}(\text{CN})_{12}]^{6-}$, $[\{\text{ReW}_3\text{Se}_4\}(\text{CN})_{12}]^{6-}$, $[\{\text{Mo}_3\text{ReQ}_4\}(\text{CN})_{12}]^{7-}$, $[\{\text{Mo}_2\text{Re}_2\text{Q}_4\}(\text{CN})_{12}]^{6-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) в виде индивидуальных соединений. Обнаружено, что основными факторами, влияющими на состав кластерного ядра, являются температура синтеза и соотношение исходных реагентов.

5. Показана зависимость окислительно-восстановительных свойств полученных гетерометаллических комплексов от состава металлоостова. Так, при замещении двух атомов рения в ядре $\{\text{Re}_4\}$ на атомы молибдена или вольфрама на ЦВА появляется один квазиобратимый переход, соответствующий окислению из состояния с 12 КСЭ в состояние с 11 КСЭ. При замещении трех атомов рения, наблюдается 2 квазиобратимых перехода: $(12 \text{ КСЭ}) \leftrightarrow (11 \text{ КСЭ})$ и $(11 \text{ КСЭ}) \leftrightarrow (10 \text{ КСЭ})$.

6. Измерение магнитной восприимчивости семиядерных кластерных комплексов $\text{K}_8[\{\text{Re}_3\text{Se}_4(\text{CN})_9\}\{\text{Re}_3\text{MSe}_4(\text{CN})_9\}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) и $\text{K}_7[\{\text{Re}_3\text{Q}_4(\text{CN})_9\}\{\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_9\}]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) показало, что при комнатной температуре для данных соединений реализуется состояние с двумя неспаренными электронами на формульную единицу, а с понижением температуры до $1,77 \text{ K}$ происходит переход комплексов в диамагнитное состояние.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Пронин А.С., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В. Одностадийный синтез тетраэдрических халькоцианидных кластерных комплексов рения $[\{\text{Re}_4(\mu_3\text{-Q})_4\}(\text{CN})_{12}]^{4+}$ (Q = S, Se, Te) исходя из ReI_3 // Изв. АН, Сер. хим. – 2019. – № 4. – С. 777-781.
2. Pronin A.S., Smolentsev A.I., Kozlova S.G., Novozhilov I.N., Mironov Y.V. PO_2^{3-} and AsO^{3-} : New Pnictogenide Ligands in the Highly Charged Re_4 Cluster Anions $[\{\text{Re}_4(\text{PO})_3(\text{PO}_2)\}(\text{CN})_{12}]^{8-}$, $[\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})_2\}(\text{CN})_{12}]^{8-}$ and $[\{\text{Re}_4(\text{AsO})_4\}(\text{CN})_{12}]^{8-}$ // Inorg. Chem. – 2019. – V. 58, No. 11. – P. 7368-7373.
3. Pronin A.S., Gayfulin Y.M., Smolentsev A.I., Mironov Y.V. Tetrahedral Rhenium Cluster Complexes with Mixed-Ligand Cores $\{\text{Re}_4\text{As}_3\text{Q}\}^{5+}$ (Q = S, Se) and $\{\text{Re}_4\text{As}_2\text{S}_2\}^{6+}$ // J. Clust. Sci. – 2019. – V. 30, No. 5. – P. 1253-1257.
4. Пронин А.С., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В., Синтез и строение тетраэдрического комплекса рения со смешаннолигандным кластерным ядром $\{\text{Re}_4\text{As}_{0,75}(\text{AsO})_{2,25}\text{Te}\}^{5+}$ // Журн. структ. химии. – 2020. – Т. 61, № 1. – С. 100-105.
5. Pronin A.S., Gayfulin Y.M., Smolentsev A.I., Kozlova S.G., Yanshole V.V., Mironov Y.V., The $\{\text{Re}_4\}$ Tetrahedral Cyanometalate Cluster Anion $[\{\text{Re}_4(\mu_3\text{-CCN})_4\}(\text{CN})_{12}]^{8-}$ with Inner $(\mu_3\text{-CCN})^{3-}$ Ligands and Its Features in Coordination of Cu^{2+} Cations // Inorg. Chem. – 2020. – V. 59, No. 14. – P. 9710-9717.
6. Пронин А.С., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В. Влияние катиона на структуру тетраэдрических арсенидных цианокластеров рения // Изв. АН. Сер. хим. – 2020. – № 11. – С. 2129-2134.
7. Pronin A.S., Smolentsev A.I., Mironov Y.V. Inorganic Ligands Sb^{3-} and Bi^{3-} : Synthesis and Crystal Structures of Complexes with Mixed-Ligand Cluster Cores $\{\text{Re}_4\text{Se}_3\text{Sb}\}^{7+}$ and $\{\text{Re}_4\text{Se}_3\text{Bi}\}^{7+}$ // Inorg. Chem. – 2021. – V. 60, No. 7. – P. 4371-4374.
8. Пронин А.С., Брылев К.А., Ströbele M., Meyer H.-J., Миронов Ю.В. Синтез и строение тетраэдрического кластерного комплекса рения с ядром $\{\text{Re}_4(\text{PO})_4\}^{4+}$ // Журн. структ. химии. – 2021. – Т. 62, № 7. – С. 1157 – 1163.
9. Пронин А.С., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В. Особенности координации катионов $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$ к кластерному аниону $[\{\text{Re}_4(\mu_3\text{-CCN})_4\}(\text{CN})_{12}]^{8-}$ // Коорд. химия. – 2021. – Т. 47, № 8. – С. 516-520.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н. Миронову Юрию Владимировичу за помощь в постановке цели и задач при выполнении работы и обсуждении полученных результатов, за консультации по всем вопросам касательно проведенной работы. Автор благодарен Центру коллективного пользования ИНХ СО РАН за проведение экспериментов по характеризации полученных комплексов, коллегам из ИНХ СО РАН: к.х.н. Сухих Таисии Сергеевне за проведение рентгеноструктурного анализа, к.ф.-м.н. Лаврову Александру Николаевичу за проведение исследований магнитных свойств, к.х.н. Троицкой Ирине Баязитовне за проведение CHNS анализа, к.х.н. Цыганковой Альфии Рафаэлевне за проведение элементного анализа АЭС-ИСП, а также к.ф.-м.н. Яньшолу Вадиму Владимировичу (МТЦ СО РАН) за проведение масс-спектрометрических исследований и к.х.н. Ельцову Илье Владимировичу (НГУ) за запись и помощь в интерпретации ЯМР-спектров. Отдельная благодарность выражается к.х.н. Яровому Спартаку Сергеевичу и к.х.н. Гайфулину Якову Максумовичу за неоценимую помощь в обсуждении результатов и поддержку на всех этапах выполнения работы.

Список цитируемой литературы

1. Malatesta L. Rhenium (III) Iodide // *Inorg. Synth.* – 1963. – V. 7, No. 7. – P. 185-189.
2. Bennett M.J., Cotton F.A., Foxman B.M. Crystal and molecular structure of trirhenium nonaiodide // *Inorg. Chem.* – 1968. – V. 7, No. 8. – P. 1563-1569.
3. Jung B., Meyer G. Tri- μ -Iodohexachlorotriaquotrirhenate(III)-3-Hydrate and Tri- μ -Iodohexachlorotriaquotrirhenate(III)-2,5-Hydrate $[\text{Re}_3(\mu\text{-I})_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Re}_3(\mu\text{-I})_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ // *J. Alloy. Compd.* – 1992. – V. 183. – P. 144-157.
4. Jung B., Meyer G. Synthesis, Crystal-Structure and Thermal-Behavior of $\text{Cs}_{1,5}[\text{Re}_3\text{I}_3\text{Cl}_{7,5}(\text{H}_2\text{O})_{1,5}]$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1992. – V. 610, No. 4. – P. 15-19.
5. Romiti P., Freni M., Dalfonso G. Polynuclear Isocyanide Complexes of Rhenium // *J. Organomet. Chem.* – 1977. – V. 135, No. 3. – P. 345-349.
6. Krawczyk M.K., Krawczyk M.S., Siczek M., Lis T. Products of reactions between ReX_3 ($X = \text{Cl}, \text{I}$) and N-heterocyclic compounds - Structural and spectroscopic studies // *Inorg. Chim. Acta.* – 2014. – V. 418. – P. 84-92.
7. Ермолаев А.В., Шестопалов М.А., Куратьева Н.В., Мионов Ю.В. Кристаллическая структура транс- $[\text{ReO}_2(3,5\text{-lut})_4]\text{I}_3$ // *Журн. структ. химии.* – 2015. – Т. 56, №. 7. – С. 1501-1503.
8. Glicksman H.D., Walton R.A. A high-yield synthesis of rhenium (III) iodide and the isolation and characterization of β -molybdenum (II) iodide // *Inorg. Chem.* – 1978. – V. 17, No. 1. – P. 200-201.
9. Krawczyk M.S., Krawczyk M.K., Siczek M., Lis T. First oxido-bridged cubo-octahedral hexanuclear rhenium clusters // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53, No. 13. – P. 6578-6584.

ПРОНИН Алексей Сергеевич

**НОВЫЕ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ ЦИАНИДНЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ
КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук
Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 07.12.2021.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 212

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090