

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.06:546.22:546.266:546.719:548.736.5

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
 $K_{5,3}Rb_{0,7}[Re_3Mo_3S_8(CN)_5]$ И $K_{4,4}Cs_{1,6}[Re_3Mo_3S_8(CN)_5]$ Я.М. Гайфулин¹, А.И. Смоленцев^{1,2}, Ю.В. Миронов^{1,2}, Н.Г. Наумов^{1,2}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: gayfulin@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 19 февраля 2016 г.

Кластерные соединения рения-молибдена состава $K_{5,3}Rb_{0,7}[Re_3Mo_3S_8(CN)_5]$ (**1**) и $K_{4,4}Cs_{1,6}[Re_3Mo_3S_8(CN)_5]$ (**2**) были получены взаимодействием эквимольных количеств ReS_2 и MoS_2 с расплавами, содержащими KCN и RbI/CsCl соответственно. Строение комплексов определено методом РСА. Соединения кристаллизуются в тетрагональной сингонии, пр. гр. $I4/m$. Кристаллическая структура представляет собой упаковку анионных цепей $[Re_3Mo_3S_8(CN)_4(CN)_{2/2}]^{6-}$, расположенных вдоль кристаллографической оси a , и катионов M^+ , локализованных в пустотах упаковки. Проанализировано влияние добавочных катионов Cs^+ и Rb^+ на кристаллографические параметры и геометрические характеристики кластеров.

DOI: 10.15372/JSC20170129

Ключевые слова: синтез, рений, молибден, гетерометаллический кластерный комплекс, полимер, кристаллическая структура.

Кластерные соединения металлов 5—7 групп интенсивно исследуются на протяжении последних десятилетий благодаря обнаружению у них интересных физико-химических свойств, таких как люминесценция, магнетизм и способность выступать в роли строительных блоков для синтеза координационных полимеров [1—3]. Гетерометаллические кластеры, ядро которых включает два и более различных металла, являются перспективными объектами для изучения благодаря возможности модифицировать их электронное строение в широких пределах путем изменения типа и соотношения атомов металла в ядре. В последние годы заметные усилия были направлены на поиски методов синтеза гетерометаллических кластеров на основе рения. Было показано, что рений образует с атомами Os и Mo октаэдрические халькогенидные кластеры типа $\{M_6Q_8\}$ ($Q = S, Se$). Описан ряд растворимых соединений на основе ядер $\{Re_{6-x}M_xQ_8\}$ ($x = 1—3$; $M = Os, Q = Se$ [4—7]; $M = Mo, Q = S$ [8, 9]). Общий подход к синтезу этих соединений заключается в проведении высокотемпературной реакции между прекурсорами — простыми веществами или бинарными соединениями.

Ранее мы показали, что реакция эквимольных количеств ReS_2 и MoS_2 с расплавом KCN при 750 °С приводит к образованию полимерного гетерометаллического кластера состава $K_6[Re_3Mo_3S_8(CN)_5]$ [9]. Для модификации свойств реакционной смеси, таких как температура плавления и вязкость образующегося расплава, и изменения характеристик протекания реакции в смесь могут быть добавлены дополнительные компоненты. В этой работе мы сообщаем о синтезе и исследовании особенностей строения двух новых гетерометаллических кластерных соединений — $K_{5,3}Rb_{0,7}[Re_3Mo_3S_8(CN)_5]$ (**1**) и $K_{4,4}Cs_{1,6}[Re_3Mo_3S_8(CN)_5]$ (**2**), полученных в результате добавления RbI или CsCl в реакционную смесь.

Экспериментальная часть. ReS_2 и MoS_2 были получены из простых веществ в запаянных кварцевых ампулах при 600°C . Коммерчески доступные KCN (ЧДА), CsCl (ОсЧ) и RbI (ОсЧ) использовали без дополнительной очистки. Соотношение тяжелых элементов в кристаллах полученных соединений определяли методом энергодисперсионного рентгеновского анализа на электронном микроскопе Hitachi TM-3000 с ЭДС анализатором Bruker Nano.

Синтез $\text{K}_{5,3}\text{Rb}_{0,7}[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8(\text{CN})_5]$ (1). Смесь ReS_2 (250 мг, 1,0 ммоль), MoS_2 (160 мг, 1,0 ммоль), KCN (500 мг, 7,7 ммоль) и RbI (630 мг, 3,0 ммоль) перетерли и поместили в ампулу из кварцевого стекла. Ампулу вакуумировали, герметично запаяли и нагревали в муфельной печи до 750°C со скоростью 200 град./ч, выдерживали при этой температуре в течение 6 сут. и охлаждали до комнатной температуры со скоростью 75 град./ч. Образовавшийся плав промыли на стеклянном фильтре холодной водой. Кристаллы соединения **1** отделяли от остатков ReS_2 и MoS_2 суспензированием в EtOH с последующей декантацией взвеси. Выход: 350 мг (70 %). EDS: $\text{K}_{5,2}\text{Rb}_{0,8}\text{Re}_{3,1}\text{Mo}_{2,9}\text{S}_{7,8}$.

Синтез $\text{K}_{4,4}\text{Cs}_{1,6}[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8(\text{CN})_5]$ (2). Соединение **2** синтезировали аналогично соединению **1** с использованием CsCl (500 мг, 3,0 ммоль) вместо RbI. Выход: 390 мг (72 %). EDS: $\text{K}_{4,2}\text{Cs}_{1,8}\text{Re}_{3,1}\text{Mo}_{2,9}\text{S}_{7,6}$.

Рентгеноструктурный анализ. Строение соединений **1** и **2** установлено методом рентгеноструктурного анализа по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex (двухкоординатный CCD-детектор, $T = 296\text{ K}$, MoK_α , $\lambda = 0,71073\text{ \AA}$, графитовый монохроматор).

Поглощение учтено эмпирически, исходя из интенсивностей эквивалентных рефлексов, с помощью программы SADABS [10]. Структура решена прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для всех неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [10]. Основные кристаллографические данные и детали экспериментов приведены в табл. 1. При уточнении структуры соотношение заселенностей всех атомов, нахо-

Т а б л и ц а 1

Основные кристаллографические характеристики и данные дифракционных экспериментов соединений **1** и **2** в сравнении с $\text{K}_6[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8(\text{CN})_5]$ (по данным из [9])

Параметр	$\text{K}_6[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8(\text{CN})_5]$	1	2
Эмпирическая формула	$\text{C}_5\text{K}_6\text{Mo}_3\text{N}_5\text{Re}_3\text{S}_8$	$\text{C}_5\text{K}_{5,30}\text{Mo}_3\text{N}_5\text{Rb}_{0,70}\text{Re}_3\text{S}_8$	$\text{C}_5\text{Cs}_{1,64}\text{K}_{4,36}\text{Mo}_3\text{N}_5\text{Re}_3\text{S}_8$
Молекулярный вес, г/моль ⁻¹	1467,60	1500,06	1620,98
Пр. гр.; Z		$I4/m; 2$	
$a, \text{ \AA}$	11,4231(8)	11,4736(9)	11,626(2)
$c, \text{ \AA}$	9,2449(6)	9,2588(6)	9,234(1)
$V, \text{ \AA}^3$	1206,3(1)	1218,9(2)	1248,1(4)
$T, \text{ K}$	296(2)	296(2)	296(2)
$F000$	1316	1341	1434
Коэффициент поглощения, мм^{-1}	18,239	19,321	19,706
Расчетная плотность, г/см^3	4,040	4,089	4,313
Размер кристалла, мм	0,15×0,15×0,15	0,04×0,04×0,04	0,08×0,05×0,05
Диапазон θ , град.	2,83—27,47	2,51—30,05	2,48—26,33
Предельные индексы Миллера	$-11 \leq h \leq 14$ $-12 \leq k \leq 14$ $-8 \leq l \leq 12$	$-6 \leq h \leq 16$ $-15 \leq k \leq 8$ $-12 \leq l \leq 5$	$-13 \leq h \leq 10$ $-14 \leq k \leq 14$ $-10 \leq l \leq 8$
Измер. / независ. отражений	2674 / 719	1676 / 947	2652 / 677
Наблюдаемых отражений [$I > 2\sigma(I)$]	709	718	490
Число уточняемых параметров	42	44	40
GOOF	1,162	1,038	1,094
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2)$	0,0164, 0,0376	0,0437, 0,0848	0,0432, 0,1030
Остаточная электронная плотность, e/\AA^3	0,860, -0,706	2,042, -2,934	1,492, -1,283

дящихся в смешанных позициях, уточняли при условии равенства параметров тепловых колебаний (команда EADP). Суммарная заселенность каждой смешанной позиции была принята равной 1. Уточнение соотношений Re1/Mo1 и Re2/Mo2 привело к формульному составу, близкому к $\{Re_3Mo_3\}$. Кристаллографические данные депонированы в базе данных ICSD под номерами 430847 (**1**), 430848 (**2**) и могут быть получены у авторов или по адресу: Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany (fax: (+49)7247-808-666; e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de, http://www.fiz-karlsruhe.de/obtaining_crystal_structure_data.html).

Результаты и их обсуждение. Добавление RbI или CsCl в реакционную смесь, состоящую из ReS_2 , MoS_2 и KCN, приводит к частичному замещению катионов K^+ в структуре образующихся кластерных соединений и кристаллизации новых солей. Степень замещения зависит от природы дополнительного катиона. Так, в присутствии катионов Rb^+ заместились лишь малая часть K^+ , что привело к катионному составу $K_{5,3}Rb_{0,7}$, в то время как добавление эквивалентного количества Cs^+ привело к составу $K_{4,4}Cs_{1,6}$. Видно, что при одинаковом соотношении Rb^+/K^+ и Cs^+/K^+ в реакционных смесях катионы Cs^+ эффективней замещают K^+ .

РСА показал, что соединения **1** и **2** изоструктурны ранее описанному полимеру $K_6[Re_3Mo_3S_8(CN)_5]$. Сравнение параметров ячейки трех соединений (см. табл. 1) показывает, что включение в кристаллическую решетку более крупных катионов вызывает закономерное увеличение параметра a и объема элементарной ячейки, при этом параметр c изменяется слабо. В описываемых структурах параметр a отвечает расстоянию между геометрическими центрами кластеров соседних цепочек, а параметр c — расстоянию между геометрическими центрами кластеров в пределах одной полимерной цепи. Таким образом, включение в кристаллическую решетку более крупных катионов вызывает увеличение расстояния между соседними полимерными цепочками, при этом геометрические параметры самих цепочек остаются почти неизменными. Это подтверждается сравнением длин связей в кластерах, значения которых слабо зависят от типа противоионов (табл. 2).

Независимая часть элементарной ячейки включает две смешанных позиции атомов металла кластерного ядра Re1/Mo1 и Re2/Mo2, одну позицию атома серы S1, одну смешанную позицию C1/N1 мостикового CN-лиганда, две позиции терминальных CN-лигандов C2 и N2, а также две смешанных позиции катионов щелочного металла M1 и M2 (рис. 1). Атомы Re1/Mo1 и C1/N1 лежат на оси четвертого порядка. Атомы Re2/Mo2, C2, N2 и M1/K1 расположены на плоскости зеркального отражения. Атом M2/K2 лежит на инверсионной оси четвертого порядка. Атом S1 расположен в общей позиции (x, y, z) .

Соотношение атомов Re и Mo в полнозаселенных смешанных позициях составляет (с учетом кратности позиций) 0,3/0,7 для Re1/Mo1 и 0,6/0,4 для Re2/Mo2. Уточнение показало, что заселенность позиций M1/K1 и M2/K2 (M — атом Rb или Cs в соединениях **1** и **2** соответственно) практически полная, что обеспечивает присутствие шести катионов, необходимых для зарядового баланса. По результатам свободного уточнения в структуре соединения **1** соотношение атомов в позициях Rb1/K1 и Rb2/K2 равно (с учетом кратности позиций) 0,125(10)/0,875(10) и 0,10(2)/0,90(2) соответственно. В структуре соединения **2** соотношение атомов в позициях Cs1/K1 и Cs2/K2 равно 0,374(9)/0,626(9) и 0,073(12)/0,927(12) соответственно. Таким образом, основной вклад в заселенность катионами M^+ вносит позиция M1/K1, что

Т а б л и ц а 2

Измеренные значения длин связей (интервал/среднее значение, Å) в соединениях **1** и **2**
в сравнении с $K_6[Re_3Mo_3S_8(CN)_5]$

Соединение	M—M	M—S	M—C	M—(μ-C/N)
$K_6[Re_3Mo_3S_8(CN)_5]$	2,6323(3)—2,6400(4) / 2,636(4)	2,4343(9)—2,4541(9) / 2,443(8)	2,16(5)	2,21(7)
1	2,6353(9)—2,6421(8) / 2,640(3)	2,431(2)—2,453(2) / 2,443(9)	2,16(2)	2,19(2)
2	2,641(1)—2,643(1) / 2,642(1)	2,429(3)—2,460(3) / 2,45(1)	2,15(2)	2,23(2)

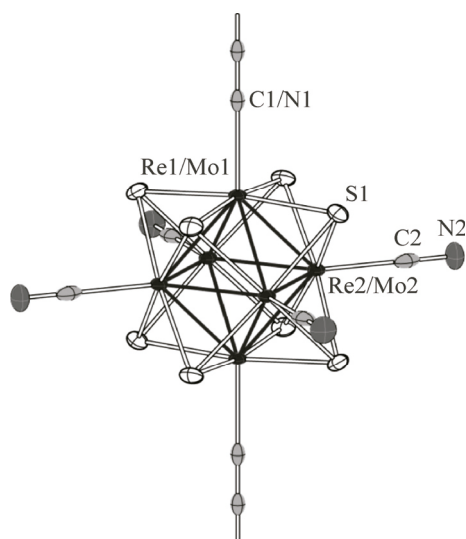


Рис. 1. Мономерный фрагмент цепи $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{CN})_{2/2}]^{6-}$ в соединении **1** с нумерацией кристаллографически независимых атомов.

Приведены тепловые эллипсоиды 60%-й вероятности

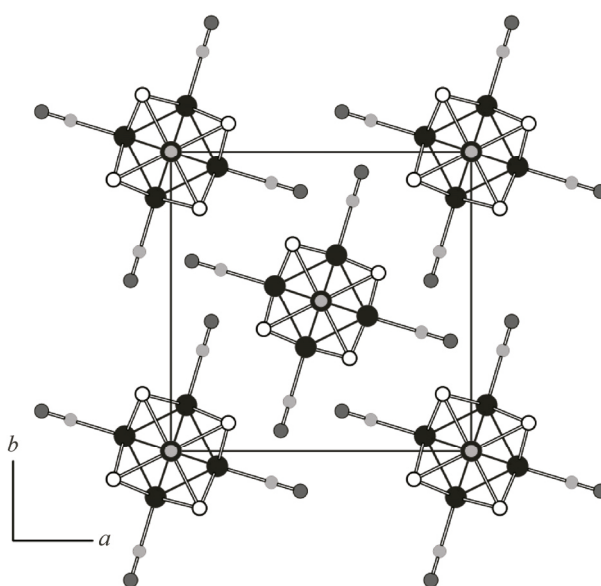


Рис. 2. Упаковка полимерных цепей в структуре соединения **1**, вид вдоль кристаллографической оси *c*.

Катионы щелочных металлов не показаны

особенно заметно в случае катионов Cs^+ . Координационное окружение атомов M1 состоит из двух атомов N терминальных CN-групп, двух атомов C/N мостиковой CN-группы, и шести атомов S, четыре из которых принадлежат кластерным анионам одной полимерной цепи. Расстояния M1—N в соединениях **1** и **2** варьируются в пределах 2,82(1)—3,115(4) и 2,91(2)—3,20(4) Å, расстояния M1—C находятся в пределах 3,06(1)—3,115(4) и 3,17(2)—3,20(4) Å соответственно. Лишь один атом (концевой атом N) расположен на расстоянии менее 3,0 Å от катиона M^+ . Расстояния M1—S составляют 3,31(3)—3,97(2) и 3,33(4)—3,96(4) Å соответственно. В то же время позиция атомов M2 находится в тетраэдрическом окружении четырех атомов N близко расположенных CN-групп кластерных анионов различных полимерных цепочек. Расстояния M2—N в соединениях **1** и **2** составляют 2,894(7) и 2,87(1) Å. Координационное окружение второго порядка атомов M2 состоит из четырех атомов S кластерных анионов, которые расположены симметрично в вершинах тетраэдра на расстояниях 3,758(2) и 3,813(4) Å в соединениях **1** и **2** соответственно. Известно, что вероятность реализации координационного числа 4 резко снижается в ряду $\text{Li}^+ \text{---} \text{Na}^+ \text{---} \text{K}^+ \text{---} \text{Rb}^+ \text{---} \text{Cs}^+$. Таким образом, на основании анализа координационного окружения катионов щелочных металлов можно заключить, что расположение позиции M1/K1 допускает замещение катионов K^+ более крупными катионами Rb^+ и Cs^+ . В то же время подобное замещение в позиции M2/K2 происходит в гораздо меньшей степени и сопровождается увеличением расстояния между соседними полимерными цепями, что хорошо прослеживается по изменению параметра ячейки *c*.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект РФФИ 16-33-00085).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gabriel J.-C.P., Boubekeur K., Uriel S., Batail P. // Chem. Rev. – 2001. – **101**, N 7. – P. 2037 – 2066.
2. Sokolov M.N., Naumov N.G., Samoylov P.P., Fedin V.P. In: Comprehensive Inorganic Chemistry II (2nd Ed.) / Eds. J. Reedijk and K. Poeppelmeier. – Amsterdam: Elsevier, 2013. – P. 271 – 310.
3. Федоров В.Е., Миронов Ю.В., Наумов Н.Г., Соколов М.Н., Федин В.П. // Усп. химии. – 2007. – **76**, N 6. – P. 571 – 595.

4. *Bronger W., Koppe C., Loevenich M., Schmitz D., Schuster T.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1997. – **623**, N 1-6. – P. 695 – 698.
5. *Tulsky E.G., Long J.R.* // *Inorg. Chem.* – 2001. – **40**, N 27. – P. 6990 – 7002.
6. *Tulsky E.G., Crawford N.R.M., Baudron S.A., Batail P., Long J.R.* // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – **125**, N 50. – P. 15543 – 15553.
7. *Brylev K.A., Naumov N.G., Kozlova S.G., Ryzhikov M.R., Kim S.-J., Kitamura N.* // *Координац. химия.* – 2012. – **38**, N 3. – P. 194 – 201.
8. *Naumov N.G., Brylev K.A., Mironov Y.V., Virovets A.V., Fenske D., Fedorov V.E.* // *Polyhedron.* – 2004. – **23**, N 4. – P. 599 – 603.
9. *Gayfulin Y.M., Naumov N.G., Rizhikov M.R., Smolentsev A.I., Nadolinny V.A., Mironov Y.V.* // *Chem. Commun.* – 2013. – **49**, N 85. – P. 10019 – 10021.
10. *Bruker AXS Inc. APEX2 (Version 1.08) S.V., SADABS (Version 2.11), SHELXTL (Version 6.12).* Bruker Advanced X-ray Solutions. – Madison, Wisconsin, USA, 2004.