

УДК 546.719:548.3

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КЛАСТЕРНОГО КОМПЛЕКСА
[CsK₂(μ₃-DMF)₂(μ-DMF)₃(DMF)₄][{Re₆(μ₃-Se)₈}Br₆]****А.А. Иванов¹, Н.В. Куратьева^{1,2}, М.А. Шестопапов^{1,2}, Ю.В. Миронов^{1,2}**¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: shtopy@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 1 сентября 2016 г.

Кластерный комплекс состава [CsK₂(μ₃-DMF)₂(μ-DMF)₃(DMF)₄][{Re₆(μ₃-Se)₈}Br₆] получен при взаимодействии K₄[{Re₆(μ₃-Se)₈}(OH)₆]·8H₂O с бромистоводородной кислотой в присутствии CsBr и последующей его кристаллизацией путем диффузии паров диэтилового эфира в раствор в диметилформамиде. Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственная группа $P\bar{1}$, с параметрами элементарной ячейки $a = 13,6169(3)$, $b = 14,7584(4)$, $c = 18,1573(4)$ Å, $\alpha = 103,332(1)$, $\beta = 108,250(1)$, $\gamma = 97,371(1)^\circ$, $V = 3286,55(14)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 3,130$ г/см³. Кристаллическая структура построена из анионных кластерных комплексов [Re₆Se₈Br₆]³⁻ и комплексных катионов [CsK₂(μ₃-DMF)₂(μ-DMF)₃(DMF)₄]³⁺.

DOI: 10.15372/JSC20170519

Ключевые слова: рений, кристаллическая структура, октаэдрические халькогенидные кластеры.**ВВЕДЕНИЕ**

Октаэдрические халькогенидные кластерные комплексы рения обладают рядом перспективных физико-химических свойств [1–6], делающих их привлекательными объектами современных научных исследований. В последнее время появляется большое количество работ, посвященных получению различных функциональных материалов на основе таких кластерных соединений [7–11]. Кроме того, благодаря наличию выраженной люминесценции и рентгеновской контрастности октаэдрические кластерные комплексы рения активно изучаются с точки зрения биологических свойств [12–16]. Одним из часто используемых методов получения кластерных соединений, пригодных для дальнейшего их использования в качестве допантов в различные материалы или в качестве объектов для биологических исследований, является замещение терминальных ацидо-лигандов в комплексах [Re₆(μ₃-Q)₈X₆]^{3-/4-} (Q = S, Se, X = Cl, Br, I) на различные N- и P-донорные органические лиганды [17–23]. Однако, несмотря на распространенность данного метода, не все исходные кластерные комплексы структурно охарактеризованы. В настоящей работе впервые было синтезировано и структурно охарактеризовано новое соединение, содержащее комплексный катион [CsK₂(μ₃-DMF)₂(μ-DMF)₃(DMF)₄]³⁺ и кластерный анион [Re₆(μ₃-Se)₈Br₆]³⁻.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные рений, селен, бром, гидроксид калия, бромистоводородная кислота, бромид цезия, N,N'-диметилформаид (ДМФА, DMF) были квалификации не ниже ХЧ и использовались

в коммерчески доступной форме без дополнительной очистки. $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$ получали из простых веществ по методике, описанной в статьях [24, 25]. $\text{K}_4[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ получали из $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$ по методике, описанной в статье [26].

Синтез $[\text{CsK}_2(\mu_3\text{-DMF})_2(\mu\text{-DMF})_3(\text{DMF})_4][\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8\}\text{Br}_6]$. К 10 мл водного раствора, содержащего 100 мг (46,5 ммоль) $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, добавляли 10 мл бромистоводородной кислоты и кипятили в течение 10 мин. Затем к раствору добавляли 39,6 мг (185,9 ммоль) бромида цезия и кипятили еще 10 мин. Полученный раствор медленно упаривали досуха и экстрагировали в 3 мл ДМФА. Затем проводили диффузию паров диэтилового эфира, помещая 10-миллилитровый сосуд, содержащий 3 мл раствора комплекса в ДМФА, в 50-миллилитровый сосуд с плотно закручивающейся крышкой, содержащий 15 мл диэтилового эфира. В результате диффузии были получены кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа на монокристаллах. Кристаллы отделяли от раствора и высушивали на воздухе. Выход: 100 мг (70 %). Найдено, %: С 10,3, Н 1,9, N 4,0. Вычислено, %: С 10,47, Н 2,05, N 4,07. По данным EDS соотношение элементов в образце составляет Cs:K:Re:Se:Br = 0,9:1,9:6:7,8:6,1.

Рентгеноструктурный анализ. Строение соединения $[\text{CsK}_2(\mu_3\text{-DMF})_2(\mu\text{-DMF})_3(\text{DMF})_4] \times [\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{Br}_6]$ установлено методом рентгеноструктурного анализа по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 APEX, оснащенный двухкоординатным CCD детектором при температуре 150 К с использованием излучения MoK_α ($\lambda = 0,71013 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора.

Кристаллографические данные для $\text{C}_{27}\text{H}_{63}\text{Br}_6\text{CsK}_2\text{N}_9\text{O}_9\text{Re}_6\text{Se}_8$: $M_r = 3097,31$, триклинная сингония, пространственная группа $P\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 13,6169(3)$, $b = 14,7584(4)$, $c = 18,1573(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 103,332(1)$, $\beta = 108,250(1)$, $\gamma = 97,371(1)^\circ$, $V = 3286,55(14) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{выч}} = 3,130 \text{ г/см}^3$, $\mu = 19,801 \text{ мм}^{-1}$. Размеры кристалла: $0,20 \times 0,15 \times 0,10 \text{ мм}$. Цвет кристалла: коричневый. Всего измерено отражений 37172 в области съемки θ от $2,16$ до $28,32^\circ$ ($-18 \leq h \leq 15$, $-19 \leq k \leq 19$, $-24 \leq l \leq 24$), из которых 16314 независимых и 13036 наблюдаемых ($I \geq 2\sigma(I)$), $R(\text{int}) = 0,0392$. Число уточняемых параметров 648. Окончательные значения R -факторов составили: $R_1 = 0,0262$, $wR_2 = 0,0567$ для 13036 наблюдаемых рефлексов и $R_1 = 0,0385$, $wR_2 = 0,0599$ для всех 16314 независимых рефлексов. Значение S -фактора по F^2 составило 1,007; $\Delta\rho_{\text{max}} = 1,390$, $\Delta\rho_{\text{min}} = -1,384 \text{ е/}\text{\AA}^3$.

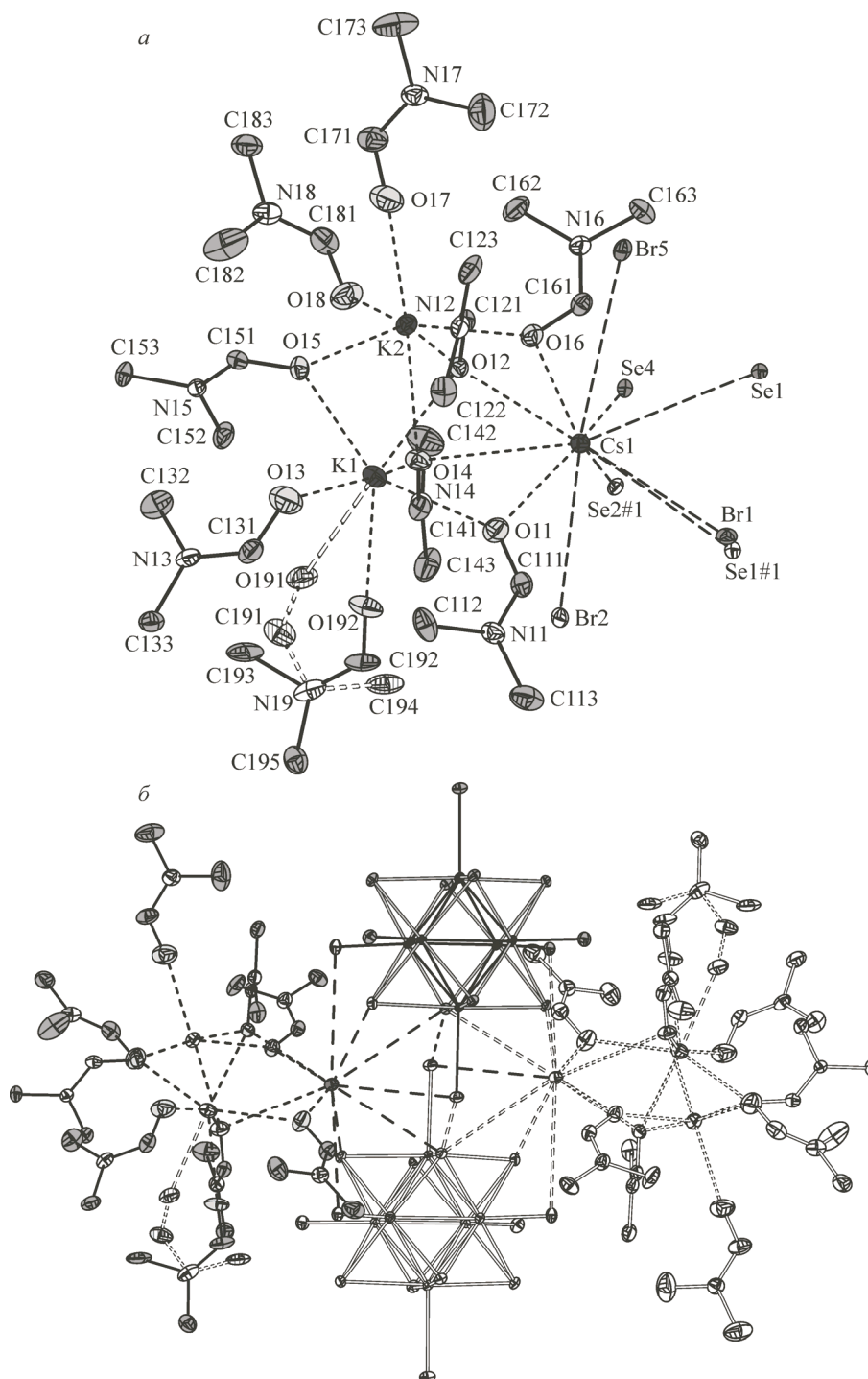
Поглощение учтено эмпирически, исходя из интенсивностей эквивалентных рефлексов с помощью программы SADABS [27]. Структура решена прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для всех неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [27, 28]. Атомы водорода молекул диметилформамида локализованы геометрически и уточнены в изотропном приближении жесткого тела.

Координаты атомов и величины тепловых параметров депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 1501516) и могут быть получены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif или у авторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В литературе описан и структурно охарактеризован практически весь ряд галогенидных кластерных комплексов рения состава $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_8\}\text{X}_6]^{3-/4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [26, 29—31]. Однако среди всех описанных халькогалогенидных кластерных комплексов рения до настоящей работы в литературе отсутствовали какие-либо кристаллографические данные для кластерного анионного комплекса $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8\}\text{Br}_6]^{3-}$.

Согласно данным PCA, в ходе реакции произошло замещение всех шести гидроксолигандов на бромид-ионы, а также одноэлектронное окисление кластерного ядра с образованием 23 электронного комплекса $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8\}\text{Br}_6]^{3-}$. Такое одноэлектронное окисление характерно для комплексов с кластерным ядром $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8\}$ [26]. В кристаллической структуре можно выделить кластерный анион $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8\}\text{Br}_6]^{3-}$ и комплексный катион $[\text{CsK}_2(\mu_3\text{-DMF})_2(\mu\text{-DMF})_3(\text{DMF})_4]^{3+}$ (см. рисунок, а). Все атомы находятся в общих позициях. В структуре можно выделить димерный фрагмент, состоящий из двух кластерных анионов и двух ком-



Строение комплексного катиона $[\text{CsK}_2(\mu_3\text{-DMF})_2(\mu\text{-DMF})_3(\text{DMF})_4]^{3+}$ (а) и димерного фрагмента (тепловые эллипсоиды даны с 30%-ой вероятностью) (б).

Атомы водорода не показаны

плексных катионов (см. рисунок, б). Центр данного димера совпадает с центром инверсии $(0, 1/2, 0)$. Отметим, что между кластерными анионами в димере и между димерами наблюдаются ван-дер-ваальсовы взаимодействия $\text{Se}1 \cdots \text{Br}1\#1$ ($\#1: -x, 1-y, -z$) с расстоянием $3,757(3) \text{ \AA}$ и $\text{Se}7 \cdots \text{Br}6\#1$ $3,915(4) \text{ \AA}$, что типично для подобных кластерных комплексов [20]. Атомы калия K1 и K2 содержат в своем координационном окружении 6 молекул ДМФА (2 DMF, расстояния

К—О 2,601(5)—2,690(7) Å; 2 μ -DMF 2,684(3)—2,729(4) Å и 2 μ_3 -DMF 2,721(3)—2,784(3) Å), которые образуют искаженные координационные октаэдры. Цезий, в свою очередь, имеет координационное число 11, образуя искаженный усеченный икосаэдр, вершины которого состоят из четырех атомов кислорода молекул ДМФА (2 μ -DMF, расстояния Cs—O 3,069(3) и 3,132(4) Å и 2 μ_3 -DMF 3,178(3) и 3,468(3) Å), а также по 2 атома Se (Se1 и Se4, Se1#1 и Se2#1; расстояния Cs—Se 3,646(4)—3,938(2) Å) и 3 атома Br (Br1, Br5 и Br2#1; расстояния Cs—Br 3,7157(5)—4,2243(5) Å) от двух разных кластерных анионов. Также в структуре наблюдается разупорядочение одной молекулы ДМФА, координированной к атому K1, по двум позициям с заселенностями 0,454(8) и 0,546(8). В кластерном анионе межатомные расстояния лежат в интервалах: Re—Re 2,6203(2)—2,6317(2) Å, Re—Se 2,5124(5)—2,5550(5) Å и Re—Br 2,5688(5)—2,5906(4) Å, что хорошо согласуется с литературными данными [29].

Таким образом, в результате проведенной работы впервые была получена кристаллическая структура комплексного соединения $[\text{CsK}_2(\mu_3\text{-DMF})_2(\mu\text{-DMF})_3(\text{DMF})_4][\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8\}\text{Br}_6]$, содержащего в своем составе кластерный анион $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8\}\text{Br}_6]^{3-}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yu S.-B., Watson A.D. // Chem. Rev. – 1999. – **99**. – P. 2353.
2. Федоров В.Е., Миронов Ю.В., Наумов Н.Г., Соколов М.Н., Федин В.П. // Успехи химии. – 2007. – **76**, № 6. – С. 571 [Fedorov V.E., Mironov Y.V., Naumov N.G., Sokolov M.N., Fedin V.P. // Russ. Chem. Rev. – 2007. – **76**. – P. 571].
3. Gao L., Peay M.A., Gray T.G. // Chem. Mater. – 2010. – **22**. – P. 6240.
4. Molard Y., Dorson F., Brylev K.A., Shestopalov M.A., Le Gal Y., Cordier S., Mironov Y.V., Kitamura N., Perrin C. // Chem. Eur. J. – 2010. – **16**. – P. 5613.
5. Naumov N.G., Brylev K.A., Mironov Y.V., Cordier S., Fedorov V.E. // J. Struct. Chem. – 2014. – **55**. – P. 1371.
6. Cordier S., Molard Y., Brylev K.A., Mironov Y.V., Grasset F., Fabre B., Naumov N.G. // J. Clust. Sci. – 2015. – **26**. – P. 53.
7. Aubert T., Ledneva A.Y., Grasset F., Kimoto K., Naumov N.G., Molard Y., Saito N., Haneda H., Cordier S. // Langmuir. – 2010. – **26**. – P. 18512.
8. Коваленко К.А., Дыбцев Д.Н., Лебедин С.Ф., Федин В.П. // Изв. АН, сер. хим. – 2010. – № 4. – С. 727 [Kovalenko K.A., Dybtsev D.N., Lebedkin S.F., Fedin V.P. // Russ. Chem. Bull. – 2010. – **59**. – P. 741].
9. Kubeil M., Stephan H., Pietzsch H.J., Geipel G., Appelhans D., Voit B., Hoffmann J., Brutschy B., Mironov Y.V., Brylev K.A., Fedorov V.E. // Chem. Asian J. – 2010. – **5**. – P. 2507.
10. Чеплакова А.М., Коваленко К.А., Шестопалов М.А., Брылев К.А., Федин В.П. // Изв. АН, сер. хим. – 2014. – № 7. – С. 1487 [Cheplakova A.M., Kovalenko K.A., Shestopalov M.A., Brylev K.A., Fedin V.P. // Russ. Chem. Bull. – 2014. – **63**. – P. 1487].
11. Efremova O.A., Brylev K.A., Kozlova O., White M.S., Shestopalov M.A., Kitamura N., Mironov Y.V., Bauer S., Sutherland A.J. // J. Mater. Chem. C. – 2014. – **2**. – P. 8630.
12. Брылев К.А., Шестопалов М.А., Хрипко О.П., Трунова В.А., Зверева В.В., Ванг С.С., Миронов Ю.В., Федоров В.Е. // Бюлл. Эксп. Биол. Мед. – 2013. – **155**, № 7. – С. 1487 [Brylev K.A., Shestopalov M.A., Khripko O.P., Trunova V.A., Zvereva V.V., Wang C.C., Mironov Y.V., Fedorov V.E. // Bull. Exp. Biol. Med. – 2013. – **155**. – P. 741].
13. Shestopalov M.A., Zubareva K.E., Khripko O.P., Khripko Y.I., Solovieva A.O., Kuratieva N.V., Mironov Y.V., Kitamura N., Fedorov V.E., Brylev K.A. // Inorg. Chem. – 2014. – **53**. – P. 9006.
14. Krasilnikova A.A., Shestopalov M.A., Brylev K.A., Kirilova I.A., Khripko O.P., Zubareva K.E., Khripko Y.I., Podorognaya V.T., Shestopalova L.V., Fedorov V.E., Mironov Y.V. // J. Inorg. Biochem. – 2015. – **144**. – P. 13.
15. Позмогова Т.Н., Красильникова А.А., Иванов А.А., Шестопалов М.А., Гырьлова С.Н., Шестопалова Л.В., Шестопалов А.М., Шкурупий В.А. // Бюлл. Эксп. Биол. Мед. – 2016. – **161**, № 1. – С. 75 [Pozmogova T.N., Krasil'nikova A.A., Ivanov A.A., Shestopalov M.A., Gyrylova S.N., Shestopalova L.V., Shestopalov A.M., Shkurupy V.A. // Bull. Exp. Biol. Med. – 2016. – **161**. – P. 64].
16. Krasilnikova A.A., Solovieva A.O., Trifonova K.E., Brylev K.A., Ivanov A.A., Kim S.-J., Shestopalov M.A., Fufaeva M.S., Shestopalov A.M., Mironov Y.V., Poveshchenko A.F., Shestopalova L.V. // Contrast Media Mol. Imaging. – 2016. – doi: 10.1002/cmml.1707.
17. Mironov Y.V., Shestopalov M.A., Brylev K.A., Yarovoi S.S., Romanenko G.V., Fedorov V.E., Spies H., Pietzsch H.J., Stephan H., Geipel G., Bernhard G., Kraus W. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – P. 657.
18. Mironov Y.V., Brylev K.A., Shestopalov M.A., Yarovoi S.S., Fedorov V.E., Spies H., Pietzsch H.J., Stephan H., Geipel G., Bernhard G., Kraus W. // Inorg. Chim. Acta. – 2006. – **359**. – P. 1129.

19. *Shestopalov M.A., Mironov Y.V., Brylev K.A., Kozlova S.G., Fedorov V.E., Spies H., Pietzsch H.J., Stephan H., Geipel G., Bernhard G.* // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – **129**. – P. 3714.
20. *Shestopalov M.A., Cordier S., Hernandez O., Molard Y., Perrin C., Perrin A., Fedorov V.E., Mironov Y.V.* // *Inorg. Chem.* – 2009. – **48**. – P. 1482.
21. *Ivanov A.A., Shestopalov M.A., Brylev K.A., Khlestkin V.K., Mironov Y.V.* // *Polyhedron.* – 2014. – **81**. – P. 634.
22. *Шестопалов М.А., Иванов А.А., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В.* // *Журн. структур. химии.* – 2014. – **55**, № 1. – С. 136 [*Shestopalov M.A., Ivanov A.A., Smolentsev A.I., Mironov Y.V.* // *J. Struct. Chem.* – 2014. – **55**. – P. 139].
23. *Ivanov A.A., Khlestkin V.K., Brylev K.A., Eltsov I.V., Smolentsev A.I., Mironov Y.V., Shestopalov M.A.* // *J. Coord. Chem.* – 2016. – **69**. – P. 841.
24. *Speziali N.L., Berger H., Leicht G., Sanjines R., Chapuis G., Levy F.* // *Mat. Res. Bull.* – 1988. – **23**. – P. 1597.
25. *Fischer C., Alonsovante N., Fiechter S., Tributsch H., Reck G., Schulz W.* // *J. Alloys Compd.* – 1992. – **178**. – P. 305.
26. *Yarovoi S.S., Mironov Y.V., Naumov D.Y., Gatilov Y.V., Kozlova S.G., Kim S.J., Fedorov V.E.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – P. 3945.
27. Bruker, APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11), SHELXTL (Version 6.12), Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, 2004.
28. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. Sect. A.* – 2008. – **64**. – P. 112.
29. *Long J.R., McCarty L.S., Holm R.H.* // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – **118**. – P. 4603.
30. *Fedin V.P., Virovets A.A., Sykes A.G.* // *Inorg. Chim. Acta.* – 1998. – **271**. – P. 228.
31. *Pilet G., Perrin A.* // *Solid State Sci.* – 2004. – **6**. – P. 109.