

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.49:539.26

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СЕМИЭЛЕКТРОННОГО КЛАСТЕРА МОЛИБДЕНА
[Mo₃S₄(dppe)₃Cl₃]·3,5C₄H₈O₂·0,5Et₂OП. А. Петров^{1,2}, Г. А. Соснин², Д. Ю. Наумов¹, С. Н. Конченко^{1,2}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: panah@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 30 мая 2014 г.

Семиэлектронный нейтральный кластерный комплекс [Mo₃S₄(dppe)₃Cl₃] (dppe = Ph₂PC₆H₄CH₂PPh₂) получен путем восстановления кластера [Mo₃S₄(dppe)₃Cl₃]Cl металлическим галлием. Методом РСА определена молекулярная и кристаллическая структура сольвата [Mo₃S₄(dppe)₃Cl₃]·3,5C₄H₈O₂·0,5Et₂O. Кристаллографические данные: сингония моноклинная, пр. гр. C2/c, $a = 41,1775(16)$, $b = 17,7178(7)$, $c = 28,9609(9)$ Å, $\beta = 110,363(1)^\circ$, $V = 19808,7(13)$ Å³, $Z = 8$, $d_{\text{выч}} = 1,384$ г/см³.

DOI: 10.15372/JSC201504023

Ключевые слова: кластерные комплексы, молибден, сера, рентгеноструктурный анализ.

Интерес к халькогенидным кластерным комплексам объясняется их важной ролью в ряде биологических и промышленных каталитических процессов, в частности, фиксации атмосферного азота [1, 2]. Недавно была обнаружена каталитическая активность треугольных кластеров молибдена в реакциях восстановления нитроаренов в анилины [3] и превращения перфторпиридина в 2,3,5,6-тетрафторпиридин [4]. Кроме того, треугольные кластерные комплексы Mo и W с координированными редокс-активными лигандами дитиолатного типа рассматриваются как однокомпонентные молекулярные проводники с перспективой комбинации проводимости с интересными магнитными или оптическими свойствами [5–7]. Кластерное ядро [M₃Q₄]⁴⁺ (M = Mo, W; Q = S, Se) также способно к восстановлению, что подтверждается данными ЦВА множества комплексов как молибдена, так и вольфрама. Тем не менее, примеры выделенных в индивидуальном виде и структурно охарактеризованных кластеров с ядром Mo₃S₄ и семью кластерными скелетными электронами (КСЭ) ограничены лишь несколькими примерами: [Mo₃S₄Cr₃] [8], [Mo₃S₄Cr₃]^{*} [9], [Mo₃S₄(PEt₃)(dppe)₂Cl₃] [10] и недавно полученными нами бромидным и смешанно-галогенидным комплексами [Mo₃S₄(dppe)₃X₃] (**1a**, X = Br; **1b**, X ≈ Br_{0,8}Cl_{0,2}) [11]. Единственным примером парамагнитного кластера с ядром W₃S₄, описанным на сегодняшний день, является [W₃S₄(dppe)₃Br₃] (**2**) [12]. Парамагнитные комплексы с координированными к кластерному ядру дифосфиновыми лигандами были получены восстановлением их шестиэлектронных катионных предшественников [M₃S₄(dppe)₃X₃]X (X — галоген) элементарным галлием, а в случае M = Mo — также и комплексом K[Mo(CO)₃Cr^{*}]. Парамагнетизм комплексов молибдена был подтвержден методом ЭПР и данными магнетохимических измерений. Настоящее сообщение посвящено получению и характеристике хлоридного аналога **1a** — комплекса [Mo₃S₄(dppe)₃Cl₃] (**3**).

Экспериментальная часть. Синтез проводили в атмосфере аргона с использованием стандартной аппаратуры Шленка. ТГФ, диэтиловый эфир и диоксан для синтеза перегоняли в атмосфере аргона над натрием с бензофеноном [13]. ИК спектры были записаны на приборе Agilent Cary 660 FTIR, элементный анализ на С, Н, S проводили на приборе Euro EA 3000 в Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН.

Синтез $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Cl}_3]$ (3). 170 мг (0,097 ммоль) $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ [14] и 220 мг (3,16 ммоль) Ga поместили в сосуд Шленка и сконденсировали в него при пониженном давлении и охлаждении жидким азотом 15 мл ТГФ, после чего откачали до остаточного давления ~ 1 мм рт. ст. Полученной смеси дали нагреться до комнатной температуры и кипятили ее до исчезновения зеленой суспензии исходного кластера (14 сут.) при интенсивном перемешивании при температуре бани 55°C . Реакционную смесь охладили до комнатной температуры, темно-коричневый раствор отфильтровали от серого осадка через стеклянный фильтр (G4) в одно колено *H*-образного сосуда Шленка, поместили в его второе колено 25 мл свежеперегнанного эфира и оставили при комнатной температуре до окончательного смешивания. Полученные темно-коричневые кристаллы отфильтровали и высушили в вакууме. Выход 55 мг (30 %). ИК спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 3048 (ср), 2912 (ср), 1570 (ср), 1482 (ср), 1432 (с), 1308 (сл), 1271 (сл), 1245 (сл), 1189 (ср), 1158 (ср), 1097 (ср), 1027 (сл), 998 (сл), 916 (сл), 870 (ср), 822 (ср), 740 (с), 693 (с), 671 (с), 648 (ср), 616 (сл), 518 (с), 489 (ср), 413 (ср). Найдено, %: С 53,9, Н 4,5, S 7,5. Вычислено для $\text{C}_{78}\text{H}_{72}\text{Cl}_3\text{Mo}_3\text{P}_6\text{S}_4$, %: С 54,54, Н 4,22, S 7,47.

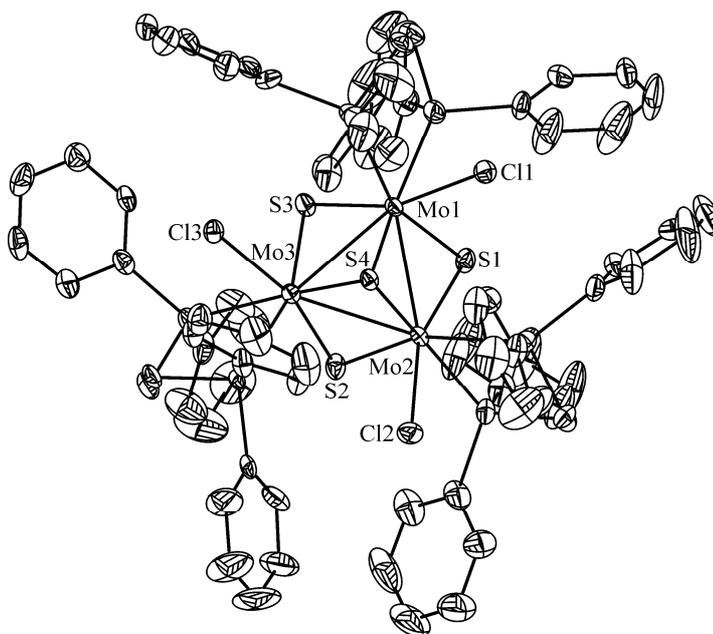
Рентгеноструктурный анализ. Измерения проводили по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker APEX DUO (двухкоординатный CCD детектор, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Интенсивности отражений измерены методом ϕ -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов до $2\theta_{\text{max}} = 52,74^\circ$. Поглощение учтено эмпирически (SADABS). Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении (SHELXTL) [15]. Сольватные молекулы уточняли в приближении жесткого тела с фиксацией межатомных расстояний в молекулах. Атомы водорода локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллографические характеристики комплекса и детали дифракционного эксперимента приведены в таблице. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных под номером CCDC 989241 и могут быть получены у авторов или по адресу: <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>.

Результаты и их обсуждение. Взаимодействие $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ с избытком Ga в ТГФ в герметичном сосуде при $50\text{--}55^\circ\text{C}$ в течение 2 недель приводит к продукту одноэлектронного восстановления — кластеру $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Cl}_3]$ (3). Диффузия Et_2O в полученный раствор привела к образованию кристаллического продукта в виде сростков тонких пластинок. Пригодные для РСА монокристаллы состава $3 \cdot 3,5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot 0,5\text{Et}_2\text{O}$ были получены путем медленной диффузии диэтилового эфира в насыщенный раствор комплекса **3** в диоксане. Восстановление кластера $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ требует большего времени по сравнению с бромидным аналогом, что связано, по-видимому, с меньшей растворимостью хлоридного кластера.

Строение кластера **3** подобно строению его молибденовых (**1a**, **1b**) и вольфрамового (**2**) аналогов, а также кластерных катионов-предшественников (см. рисунок). Связь Mo1—Mo2 (2,774(5) Å) существенно короче двух других (2,821(5) и 2,828(5) Å). Среднее расстояние Mo—Mo увеличено примерно на 0,03 Å по сравнению с таковыми в катионных кластерах $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_{0,75}\text{Cl}_{2,25}]^+$ [16] и $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Cl}_3]^+$ [17], имеющих по 6 КСЭ; расстояния Mo—S от числа КСЭ практически не зависят. Дифосфиновые лиганды расположены под углом $\sim 60^\circ$ к плоскости Mo_3 . По этой причине половина атомов P находится в *транс*-положении по отношению к $\mu_3\text{-S}$, а вторая половина — к $\mu\text{-S}$, причем для атомов фосфора первой группы расстояние Mo—P несколько уменьшено. Расстояния Mo—($\mu\text{-S}$) также делятся на две группы: более длинные связи находятся в *транс*-положении по отношению к атомам Cl, тогда как более короткие — в *транс*-положении к P. Данная закономерность проявляется как для шести-, так и для семиэлектронных кластеров Mo и W с координированными дифосфинами [11, 12, 16].

Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента

Параметр	Значение
Формула	$C_{94}H_{105}Cl_3Mo_3O_{7,50}P_6S_4$
M	2063,01
Сингония	Моноклинная
Пр. группа, Z	$C2/c$, 8
Температура, К	150
$a, b, c, \text{Å}$	41,1775(16), 17,7178(7), 28,9609(9)
β , град.	110,363(1)
$V, \text{Å}^3$	19808,7(13)
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	1,384
$F(000)$	8480
$\mu_{\text{MoK}\alpha}$, мм ⁻¹	0,678
Размер кристалла, мм	0,42×0,38×0,10
Область сбора данных θ , град.	1,50—26,37
Диапазоны h, k, l	$-51 \leq h \leq 49, -22 \leq k \leq 21, -19 \leq l \leq 36$
Число измер., независ. и набл. [$I > 2\sigma(I)$] отражений	55379, 20075, 16136
Число уточняемых параметров	987
Число ограничений	32
R_{int}	0,0272
Весовая схема	$1/[2\sigma^2(F_0^2) + (0,0852P)^2 + 224,0674P]$, где $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$
$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0,0597, 0,1645
R_1, wR_2 (все отражения)	0,0788, 0,1746
GOOF	1,054
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}, e/\text{Å}^3$	2,901, -1,133



Строение кластерного комплекса 3.

Атомы водорода лигандов *frre* не показаны. Изображены тепловые эллипсоиды 50%-й вероятности

В кристалле наблюдается присутствие межмолекулярных C—H \cdots π -взаимодействий (C31—H31 \cdots фенильное кольцо (C131'—C136') 2,888 Å; C12—H12A \cdots C13' 3,198 Å), участвующих, наряду с ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, в стабилизации структуры. Центры масс кластеров лежат в слоях, параллельных семейству плоскостей (1 0 –1). Молекулы растворителей занимают в структуре несколько близких позиций, что потребовало их уточнения в приближении жесткого тела с фиксацией межатомных расстояний. Фенильные кольца лигандов *drpe* также подвижны. Даже при данных ограничениях точность определения координат атомов растворителей невысока, а их тепловые эллипсоиды увеличены.

Таким образом, синтезирован и охарактеризован методом РСА треугольный кластер молибдена [Mo₃S₄(*drpe*)₃Cl₃], имеющий 7 КСЭ. Установлено, что восстановление приводит к удлинению связей Mo—Mo по сравнению с шестиэлектронным предшественником примерно на 0,03 Å, что наблюдалось и ранее для аналогичного бромидзамещенного кластера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 12-03-31530, 12-03-33028, 13-03-01088) и Министерства образования и науки России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Howard J.B., Rees D.C. // *Chem. Rev.* – 1996. – **96**. – P. 2965 – 2982.
2. Seino H., Hidai M. // *Chem. Sci.* – 2011. – **2**. – P. 847 – 857.
3. Sorribes I., Wienhöfer G., Vicent C. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – **51**. – P. 7794 – 7798.
4. Beltrán T.F., Feliz M., Llusar R. et al. // *Organometallics*. – 2011. – **30**. – P. 290 – 297.
5. Llusar R., Uriel S., Vicent C. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2004. – **126**. – P. 12071 – 12083.
6. Feliz M., Llusar R., Uriel S. et al. // *Chem. Eur. J.* – 2004. – **10**. – P. 4308 – 4314.
7. Gushchin A.L., Llusar R., Vicent C. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – P. 2615 – 2622.
8. Beck W., Danzer W., Thiel G. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1973. – **12**. – P. 582.
9. Cramer R.E., Yamada K., Kawaguchi H., Tatsumi K. // *Inorg. Chem.* – 1996. – **35**. – P. 1743 – 1746.
10. Mizutani J., Imoto H., Saito T. // *J. Cluster Sci.* – 1995. – **6**. – P. 523 – 532.
11. Petrov P.A., Naumov D.Yu., Llusar R. et al. // *Dalton Trans.* – 2012. – **41**. – P. 14031 – 14034.
12. Петров П.А., Смоленцев А.И., Конченко С.Н. // *Координац. химия*. – 2013. – **39**. – С. 410 – 413. [Petrov P.A., Smolentsev A.I., Konchenko S.N. // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2013. – **39**. – P. 510 – 513].
13. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976. [Gordon A., Ford R. *The Chemist's Companion*. – New York—London: Wiley, 1972].
14. Fedin V.P., Sokolov M.N., Mironov Yu.V. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 1990. – **167**. – P. 39 – 45.
15. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11), SHELXTL (Version 6.12). Madison, WI, USA.
16. Estevan F., Feliz M., Llusar R. et al. // *Polyhedron*. – 2001. – **20**. – P. 527 – 535.
17. Frantz R., Guillamón E., Lacour J. et al. // *Inorg. Chem.* – 2007. – **46**. – P. 10717 – 10723.