

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.772

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДВУХ СОЛЬВАТОВ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ МОЛИБДЕНА $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ И $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ © 2012 М.Н. Соколов^{1,2*}, М.А. Михайлов¹, П.А. Абрамов^{1,2},
В.П. Федин^{1,2}¹ Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск² Новосибирский государственный университет

Статья поступила 28 марта 2010 г.

С доработки — 11 февраля 2011 г.

Определена кристаллическая структура двух сольватов — $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**1**) и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**2**), в которых присутствует кластерный анион $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6]^{2-}$. Атомы молибдена координированы монодентатными сульфонатными лигандами (расстояния Mo—O 2,101(3)—2,110(3) Å в **1**; 2,088(7)—2,109(2) Å в **2**).

Ключевые слова: кластеры, молибден, хлориды, *n*-толуолсульфонаты, кристаллическая структура, сольваты.

Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена $\{\text{Mo}_6(\mu_3\text{-Cl})_8\text{L}_6\}$ структурно связаны с хорошо известными фазами Шевреля и обладают интересным электрохимическим поведением и фотофизическими свойствами [1, 2]. Стартовыми соединениями для синтеза таких производных являются обычно соли $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{2-}$ ($[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$). Однако терминальные хлоридные лиганды в них сравнительно мало подвижны, поэтому для эффективного замещения лигандов предпочтительно сначала получать комплексы $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{X}_6]^{2-}$ с более лабильными лигандами, такими как трифлат (CF_3SO_3^-) или *para*-толуолсульфонат ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$, pts). Эти лиганды, в свою очередь, легко замещаются [3]. В то время как кристаллическая структура $(\text{PhCH}_2\text{NMe}_3)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{O}_3\text{SCF}_3)_6]$ была определена в работе [3], для pts описан только синтез соли $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6]$ и ее спектральные и аналитические характеристики [3]. В данной работе мы сообщаем об исследовании кристаллической структуры двух сольватов — $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6]$ с ацетонитрилом и метиленхлоридом состава $(\text{Bu}_4\text{N})_2 \times [\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**1**) и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**2**).

Экспериментальная часть. Соль $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6]$ была получена по методике [3] из $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ и Agpts. Идентичность продукта подтверждена данными элементного анализа и ИК спектром. Соединение хорошо растворимо в ацетонитриле и метиленхлориде. Медленной диффузией паров диэтилового эфира в растворы в CH_3CN и CH_2Cl_2 были получены крупные желтые кристаллы сольватов состава $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**1**) и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**2**) соответственно. Состав и строение обоих соединений определены из данных РСА.

Рентгеноструктурный анализ. Строение соединений **1** и **2** установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Все измерения проведены по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором, с использованием излучения молибденового анода ($\lambda =$

* E-mail: caesar@niic.nsc.ru

Т а б л и ц а 1

Детали дифракционных экспериментов для комплексов 1 и 2

Параметр	1	2
Состав	$C_{78}H_{120}Cl_8Mo_6N_4O_{18}S_6$	$C_{76}H_{118}Cl_{12}Mo_6N_2O_{18}S_6$
M_r	2453,38	2541,12
Сингония, пр. группа	Моноклинная, $P12_1/c1$	Ромбическая, $Pbca$
Температура, К	100	150
$a, b, c, \text{Å}$	25,7075(6), 24,5812(8), 16,0603(4)	24,5599(12), 15,8785(8), 25,3149(10)
β , град.	104,754 (1)	
$V, \text{Å}^3$	9814,2 (5)	9872,2 (8)
Z	4	4
$F(000)$	4976	5136
Излучение	MoK_α	MoK_α
μ , мм^{-1}	1,15	1,25
Размер кристалла, мм	0,36×0,22×0,07	0,15×0,09×0,08
Дифрактометр	Bruker Nonius X8Apex CCD	Bruker Nonius X8Apex CCD
Монохроматор	Графит	Графит
Сканирование	ϕ -Сканы	ϕ -Сканы
Поправка на поглощение	SADABS (Bruker-AXS, 2004)	SADABS (Bruker-AXS, 2004)
T_{\min}, T_{\max}	0,682, 0,920	0,834, 0,907
Число измеренных, независимых и наблюдаемых [$I > 2\sigma(I)$] отражений	63489, 23187, 16016	96925, 15030, 10802
R_{int}	0,033	0,058
θ , град.	$\theta_{\max} = 29,8, \theta_{\min} = 0,8$	$\theta_{\max} = 30,5, \theta_{\min} = 1,7$
h, k, l	$h = -22 \rightarrow 35, k = -32 \rightarrow 33, l = -21 \rightarrow 15$	$h = -34 \rightarrow 35, k = -22 \rightarrow 22, l = -36 \rightarrow 33$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,044, 0,119, 1,16	0,031, 0,075, 1,05
Число отражений, использованных для уточнения структуры	23187	15030
Число параметров	1081	519
Ограничения	Не вводились	Не вводились
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0,0544P)^2]$, где $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$	$w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0,029P)^2 + 7,1954P]$, где $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$
$\Delta_{\max}, \Delta_{\min}, e \cdot \text{Å}^{-3}$	3,48, -2,18	1,66, -1,48

Примечание. Программы: APEX2 (Bruker-AXS, 2004), SAINT (Bruker-AXS, 2004), SHELXS97 (Sheldrick, 1998), SHELXL97 (Sheldrick, 1998), SHELXTL (Bruker-AXS, 2004), CIFTAB-97 (Sheldrick, 1998).

= 0,71073 Å) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом ϕ - и ω -сканирования узких (0,5°) фреймов. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [4]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [5]. Атомы водорода были уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллографические характеристики комплексов и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1. Файлы CIF, содержащие полную информацию по исследованным структурам, депонированы в Кембриджской базе структурных данных [6] под номерами 809105, 809106, откуда могут быть свободно получены по запросу на следующем интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

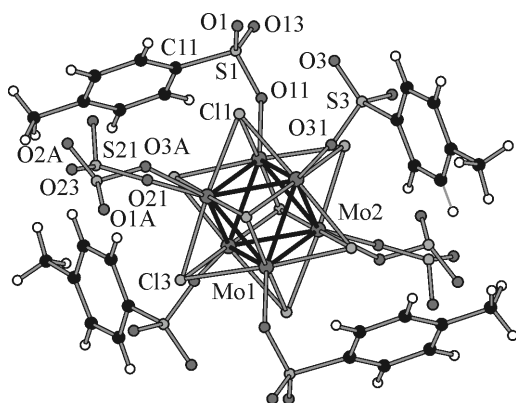


Рис. 1. Строение кластерного аниона в структуре **2**, атомы углерода и водорода разупорядоченного аниона pts опущены для наглядности

ре соединения **1** возможно также происходит вращение координированного аниона $\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3^-$, но позиции атомов минорной компоненты не уточняются.

Результаты и обсуждение. Строение аниона $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6]^{2-}$ в структуре **2** показано на рис. 1. Каждый атом молибдена координирован одним атомом кислорода *para*-толуолсульфонатного аниона. Такое расположение аниона является нежестким и допускает существование нескольких ориентационных конформеров за счет вращения относительно связей Mo—O

Т а б л и ц а 2

Геометрические параметры (Å, град.) комплекса **1**

Mo1—O11	2,090(3)	Mo3—Mo1 ⁱ	2,5923(5)	Mo5—Mo6	2,6018(5)
Mo1—Mo2 ⁱ	2,5898(5)	Mo3—Mo2 ⁱ	2,5964(5)	Mo6—O61	2,101(3)
Mo1—Mo3 ⁱ	2,5923(5)	Mo4—O41	2,088(3)	Mo6—Mo5 ⁱⁱ	2,5882(5)
Mo1—Mo2	2,5955(5)	Mo4—Mo6 ⁱⁱ	2,5922(5)	Mo6—Mo4 ⁱⁱ	2,5922(5)
Mo1—Mo3	2,6010(5)	Mo4—Mo5 ⁱⁱ	2,5952(5)	S21A—O21A—Mo2	137,0(2)
Mo2—O21A	2,102(3)	Mo4—Mo6	2,5965(5)	S51—O51—Mo5	132,30(16)
Mo2—Mo1 ⁱ	2,5898(5)	Mo4—Mo5	2,6026(5)	S31—O31—Mo3	137,09(17)
Mo2—Mo3 ⁱ	2,5964(5)	Mo5—O51	2,110(3)	S61—O61—Mo6	136,25(19)
Mo2—Mo3	2,5967(5)	Mo5—Mo6 ⁱⁱ	2,5882(5)	S41—O41—Mo4	135,85(18)
Mo3—O31	2,107(3)	Mo5—Mo4 ⁱⁱ	2,5952(5)	S11—O11—Mo1	138,52(18)

Примечание. Коды симметрии: (i) $-x+1, -y+1, -z$; (ii) $-x, -y+1, -z+2$.

Т а б л и ц а 3

Геометрические параметры (Å, град.) комплекса **2**

Mo1—O11	2,1026(16)	Mo2—Cl3 ⁱ	2,4706(6)	Mo3—Mo1 ⁱ	2,5900(3)
Mo1—Cl3	2,4620(5)	Mo2—Cl2 ⁱ	2,4774(6)	Mo3—Mo2 ⁱ	2,5904(3)
Mo1—Cl1 ⁱ	2,4634(6)	Mo2—Cl1 ⁱ	2,4805(6)	Cl1—Mo1 ⁱ	2,4634(6)
Mo1—Cl2	2,4736(6)	Mo2—Mo3 ⁱ	2,5904(3)	Cl1—Mo2 ⁱ	2,4805(6)
Mo1—Cl4	2,4783(5)	Mo2—Mo1 ⁱ	2,5980(3)	Cl2—Mo2 ⁱ	2,4774(6)
Mo1—Mo3 ⁱ	2,5900(3)	Mo2—Mo3	2,6005(3)	Cl3—Mo3 ⁱ	2,4612(6)
Mo1—Mo3	2,5979(3)	Mo3—O31	2,0932(16)	Cl3—Mo2 ⁱ	2,4706(6)
Mo1—Mo2 ⁱ	2,5980(3)	Mo3—Cl3 ⁱ	2,4612(6)	S2—O21—Mo2	137,62(17)
Mo1—Mo2	2,6023(3)	Mo3—Cl4	2,4689(6)	S21—O3A—Mo2	140,7(5)
Mo2—O3A	2,088(7)	Mo3—Cl1	2,4716(5)	S1—O11—Mo1	137,20(10)
Mo2—O21	2,109(2)	Mo3—Cl2	2,4723(6)	S3—O31—Mo3	137,69(11)
Mo2—Cl4	2,4639(6)				

Примечание. Коды симметрии: (i) $-x+1, -y+1, -z$.

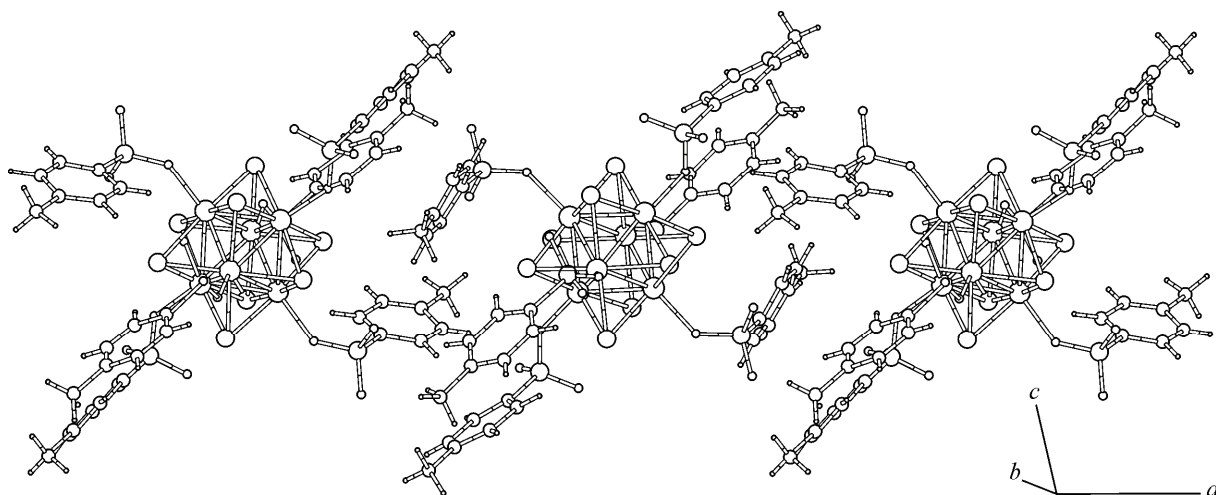


Рис. 2. Формирование цепочечной структуры в кристаллической упаковке комплекса **1** вдоль кристаллографической оси *a* за счет СН— π -взаимодействия

и С—S, что и наблюдается в изученных структурах. Геометрические параметры кластерного аниона идентичны в обоих сольватах (табл. 2, 3) и очень близки к найденным в работе [7] для вольфрамового аналога $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{Cl}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

В формировании кристаллических упаковок соединений **1** и **2** большую роль играют различные невалентные π — π - и СН— π -взаимодействия между бензольными кольцами, что приводит к образованию цепочек из кластерных анионов, пространство между которыми занимают катионы тетрабутиламмония и сольватные молекулы. В структуре комплекса **1** наблюдается формирование цепочек из кластерных анионов $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6]^{2-}$ вдоль кристаллографической оси *a* за счет СН— π -взаимодействий бензольных колец (около 4 Å) координированных лигандов. Между цепочками наблюдается слабое π — π -взаимодействие >4 Å между *n*-толуолсульфонатными группами (рис. 2).

В структуре комплекса **2** также формируются цепочки из кластерных анионов $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6]^{2-}$ за счет π — π -взаимодействий лигандов (около 4 Å). Эти цепочки направлены вдоль диагонали *bc*. Взаимодействия между цепочками СН— π - или π — π -характера отсутствуют (рис. 3). Пространство между цепочками занято катионами тетрабутиламмония и сольватными молекулами хлористого метилена.

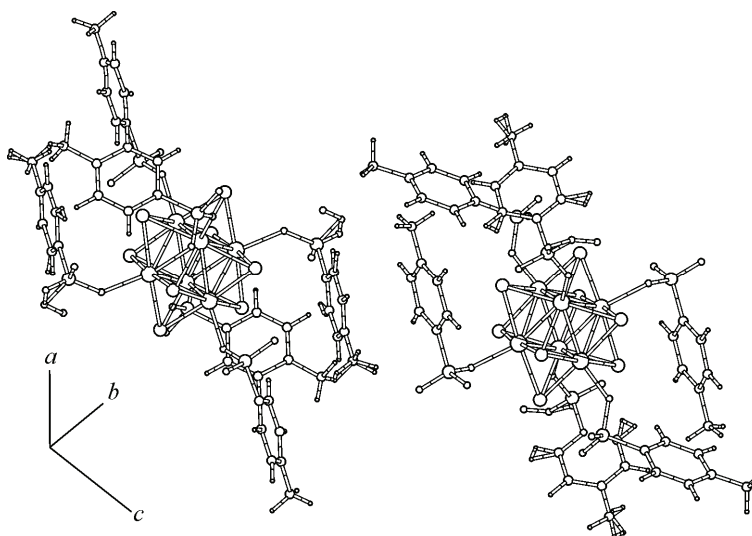


Рис. 3. Формирование кристаллической упаковки комплекса **2** за счет π — π -взаимодействия вдоль диагонали *bc*

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 09-03-00413 и госконтрактов № 02.740.11.0628 и № 14.740.11.0273.

Авторы благодарят за проведение рентгеноструктурного эксперимента к.х.н. Д.Г. Самсоенко.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Prokopuk N., Shriver D.F.* // Adv. Inorg. Chem. – 1999. – **46**. – P. 1.
2. *Maverick A.V., Gray H.B.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1981. – **103**. – P. 1298.
3. *Johnston D.H., Gaswick D.C., Lonergan M.C. et al.* // Inorg. Chem. – 1992. – **31**. – P. 1869.
4. *Sheldrick G.M.* SADABAS, Program for empirical X-ray absorption correction, Bruker AXS (1990—2007).
5. *Sheldrick G.M.* SHELXTL, Programs for structure solution and refinement, Bruker AXS (1990—2007).
6. *Allen F.H.* // Acta Crystallogr. – 2002. – **B58**. – P. 380.
7. *Weinert C.S., Prokopuk N., Arendt S.M. et al.* // Inorg. Chem. – 2001. – **40**. – P. 5162 – 5168.