

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 549.737:539.26

НОВЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРОАКВАКОМПЛЕКСОВ  
 $[M_3(\mu_3-S)S_{3-x}Se_xCl_y(H_2O)_{9-y}]^{(4-y)+}$  (M = Mo, W) С КУКУРБИТ[6]УРИЛОМ© 2010 П.А. Абрамов<sup>1\*</sup>, А.Л. Гушин<sup>1,2</sup>, М.Н. Соколов<sup>1,2</sup>, В.П. Федин<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

Статья поступила 18 марта 2009 г.

При обработке смесей продуктов в системах Mo—S—Se—Br и W—S—Se—Br были выделены и структурно охарактеризованы следующие аддукты кукурбит[6]урилла со смешанными по халькогену треугольными кластерными хлороаквакомплексами молибдена и вольфрама:  $\{[W_3S_3Se(H_2O)_7Cl_2]_2(C_{36}H_{36}N_{24}O_{12})\}Cl_2 \cdot 15H_2O$  (1),  $\{[W_3S_{1,5}Se_{2,5}Cl_{1,5}(H_2O)_{7,5}]_2(C_{36}H_{36}N_{24}O_{12})\}Cl_5 \cdot 18,5H_2O$  (2) и  $\{[Mo_3SSe_3(H_2O)_{7,5}Cl_{1,5}]_2 \times (C_{36}H_{36}N_{24}O_{12})\}Cl_5 \cdot 11H_2O$  (3). Во всех кристаллических структурах за счет водородных связей присутствуют супрамолекулярные комплексы кукурбит[6]урил—кластерный катион состава 1:2.

**Ключевые слова:** кластеры, сера, селен, хлороаквакомплексы, кукурбитурил, супрамолекулярные комплексы, кристаллическая структура.

Интересной синтетической проблемой в химии треугольных халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама  $M_3Q_4L_y$  (M = Mo, W; Q = S, Se, Te; L — лиганды) является селективный синтез смешанных по атомам халькогена кластеров  $M_3Q_xQ_{4-x}^{4+}$ . Эту задачу можно решить, используя допированные разными халькогенами исходные координационные полимеры  $M_3Q_7X_4$  (X = Cl, Br, I), с последующим переводом их в растворимые мономерные комплексы. Нами был предложен подход для выделения в твердую фазу полиядерных кластерных аквакомплексов металлов, основанный на образовании комплементарных водородных связей между атомами кислорода порталов кавитанда кукурбит[6]урилла ( $C_{36}H_{36}N_{24}O_{12}$ , CB[6]) и координированными молекулами воды полиядерного кластерного аквакомплекса [1]. В настоящей работе этот метод использован для выделения в твердую фазу из разбавленных солянокислых растворов новых треугольных тиоселено-комплексов молибдена и вольфрама.

**Экспериментальная часть.** Кукурбит[6]урил был синтезирован по известной методике [2]. Все остальные реагенты, включая концентрированную соляную кислоту и органические растворители, были получены из коммерческих источников и использовались без дополнительной очистки. В работе были использованы: 98,5 % *n*-толуолсульфо кислота  $CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$  (Hpts·H<sub>2</sub>O), катионообменная смола Dowex 50W-X2, гипофосфорная кислота ( $H_3PO_2$ ) в виде водного 50%-го раствора производства Sigma Aldrich. Исходные продукты состава  $W_3SSe_6Br_4$  и  $(Bu_4N)_3[Mo_3SSe_6Br_6]Br$  получены согласно [3].

**Получение  $[W_3S_3SeCl_2(H_2O)_7]_2Cl_2(C_{36}H_{36}N_{24}O_{12}) \cdot 15H_2O$  (1).** К суспензии полимера  $W_3SSe_6Br_4$  (2,0 г) в концентрированной соляной кислоте (20 мл, 11,4 М) добавляли избыток  $H_3PO_2$  (4 мл), полученную смесь нагревали до 90 °С в токе Ar и выдерживали в этих условиях 10 ч. При этом раствор приобретает зеленую окраску, и наблюдается выделение  $H_2Se$ . После

\* E-mail: abramov@niic.nsc.ru

этого смесь охлаждали, отфильтровали нерастворимый осадок, а полученный темно-зеленый раствор разбавили до концентрации соляной кислоты примерно 0,2 М и поместили на хроматографическую колонку (2,2 см × 45 см) с катионообменной смолой Dowex 50W-X2. Далее колонку последовательно промыли 100 мл 0,2 М и 0,5 М соляной кислоты. Продукты реакции элюировали 2 М HCl, при этом наблюдается разделение на три фракции: бордовую ( $W_3S_{4aq}^{4+}$ ), синюю и зеленую (основную). К 3 мл 2,5 мМ раствора кукурбит[6]урилы в 2 М HCl добавили 3 мл синего раствора. При стоянии раствора на воздухе в течение 4 дней образуются синие кристаллы соединения **1**. Твердый продукт был отфильтрован, промыт холодной водой, MeOH, эфиром и высушен на воздухе. Состав и строение кристаллов определены методом РСА.

**Получение  $[W_3S_{1,5}Se_{2,5}Cl_{1,5}(H_2O)_{7,5}]_2Cl_5(C_{36}H_{36}N_{24}O_{12}) \cdot 18,5H_2O$  (2).** К 3 мл 2,5 мМ раствора кукурбит[6]урилы в 2 М HCl добавили 3 мл зеленого раствора из синтеза соединения **1**. При стоянии на воздухе при комнатной температуре в течение 4 дней наблюдается образование зеленых кристаллов соединения **2**. Твердый продукт отфильтровали, промыли холодной водой, MeOH, эфиром и сушили на воздухе. Состав и строение кристаллов определены методом РСА.

**Получение  $[Mo_3SSe_3Cl_{1,5}(H_2O)_{7,5}]_2Cl_5(C_{36}H_{36}N_{24}O_{12}) \cdot 11H_2O$  (3).** 250 мг  $(Bu_4N)_3\{[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-Se_2)_3Br_6]Br\}$  (0,12 ммоль) растворили в 25 мл 4 М Hpts при перемешивании в течение 2 ч. К полученному оранжевому раствору добавили раствор трифенилфосфина (95 мг, 0,36 ммоль) в хлористом метиле (10 мл). Смесь перемешивали 20 ч. После удаления  $CH_2Cl_2$  раствор разбавляли водой в 2 раза, при этом наблюдается выпадение осадка  $SPh_3$ , который был отфильтрован. После этого раствор разбавили 0,2 М Hpts и поместили на хроматографическую колонку (2,2 см × 20 см) с катионообменной смолой Dowex 50W-X2. Колонку последовательно промывали растворами по 100 мл 0,2 М и 0,5 М соляной кислоты, после чего основной продукт элюировали 2 М HCl. К 3 мл раствора кукурбит[6]урилы в 2 М HCl (3,0 мМ) добавляли 3 мл раствора коричневой фракции в 2 М HCl. При стоянии раствора в течение двух дней образуются игольчатые кристаллы комплекса **3**. Твердый продукт был отфильтрован, промыт 1 мл холодной воды, 1 мл этилового спирта и 2 мл эфира и затем высушен на воздухе. Состав и строение комплекса установлены методом РСА.

**Рентгеноструктурное исследование.** Строение соединений **1—3** установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Измерения проведены по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором с использованием излучения молибденового анода ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом  $\phi$ - и  $\omega$ -сканирования узких ( $0,5^\circ$ ) фреймов до  $2\theta_{\text{макс}} = 62,8^\circ$ . 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 комплекса и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1. Файлы CIF, содержащие полную информацию по исследованным структурам, депонированы в Кембриджской базе структурных данных [6] под номерами 716528, 716529, 716530, откуда могут быть свободно получены по запросу на следующем интернет-сайте: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

**Обсуждение результатов.** Кристаллическая структура комплексов **1—3** построена из супрамолекулярных ассоциатов  $\{(M_3)_2CB[6]\}$  ( $M = Mo, W$ ), образованных за счет водородных связей между кластерными комплексами и атомами кислорода порталов кукурбит[6]урилы ( $O(CB[6]-H_2O) 2,7-3,1 \text{ \AA}$ ) (рис. 1). При этом  $\mu_3$ -мостиковые атомы халькогена кластеров направлены в порталы CB[6]. Пространство между супрамолекулярными ассоциатами занято сильно позиционно разупорядоченными молекулами кристаллизационной воды и позиционно разупорядоченными хлорид-ионами. В структурах всех комплексов внутри CB[6] находятся сильно разупорядоченные молекулы воды. Для удобства описания координационной сферы вокруг кластера  $M_3(\mu_3-Q)(\mu-Q)_3^{4+}$  предложены следующие обозначения: *c*-позиция — позиция,

Т а б л и ц а 1

## Кристаллографические характеристики и параметры дифракционных экспериментов

Параметр	1	2	3
Эмпирическая формула	$C_{36}H_{94}Cl_8N_{24}O_{41}S_6Se_2W_6$	$C_{36}H_{88}Cl_8N_{24}O_{38}S_3Se_5W_6$	$C_{36}H_{88}Cl_8N_{24}O_{38}S_2Se_6Mo_6$
Молекулярный вес	3256,33	3342,98	2862,42
Температура, К	150(2)	150(2)	150(2)
Длина волны излучения, Å	0,71073	0,71073	0,71073
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$C2/m$	$C2/m$	$C2/m$
$a$ , Å	16,7071(7)	16,8192(4)	16,6506(6)
$b$ , Å	18,4922(8)	18,4677(5)	18,5363(6)
$c$ , Å	15,0757(6)	15,2018(4)	15,1056(4)
$\beta$ , град.	105,400(2)	105,682(1)	104,831(1)
$V$ , Å <sup>3</sup>	4490,4(3)	4546,1(2)	4506,9(2)
$Z$	2	2	2
$\rho$ (выч), г/см <sup>3</sup>	2,408	2,442	2,109
Коэффициент поглощения, мм <sup>-1</sup>	8,940	9,958	3,609
$F(000)$	3100	3148	2800
Размеры кристалла, мм	0,10×0,08×0,04	0,36×0,15×0,14	0,20×0,08×0,06
Область сканирования по $\theta$ , град.	1,96 до 27,48	1,67 до 30,52	1,68 до 28,29
Интервалы индексов отражений	$-21 \leq h \leq 21$ , $-22 \leq k \leq 24$ , $-16 \leq l \leq 19$	$-16 \leq h \leq 24$ , $-24 \leq k \leq 26$ , $-21 \leq l \leq 21$	$-22 \leq h \leq 22$ , $-24 \leq k \leq 24$ , $-20 \leq l \leq 12$
Общее число рефлексов	17403	21512	18398
Число независимых рефлексов	5306	7145	5647
$T_{\max} / T_{\min}$	0,7163 / 0,4684	0,3362 / 0,1240	0,8126 / 0,5322
Число ограничений / число уточняемых параметров	36 / 339	42 / 338	30 / 326
Добротность по $F^2$	1,107	1,089	1,094
$R$ -факторы по $F > \sigma(F)$	$R_1 = 0,0463$ , $wR_2 = 0,1264$	$R_1 = 0,0505$ , $wR_2 = 0,1348$	$R_1 = 0,0484$ , $wR_2 = 0,1524$
$R$ -факторы (по всем отражениям)	$R_1 = 0,0702$ , $wR_2 = 0,1360$	$R_1 = 0,0623$ , $wR_2 = 0,1406$	$R_1 = 0,0536$ , $wR_2 = 0,1552$
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å <sup>3</sup>	3,833 / -2,102	8,251 / -3,603	2,241 / -1,418

находящаяся в *транс*-положении относительно  $\mu_3$ -мостикового атома халькогена и *d*-позиция — позиция, находящаяся в *цис*-положении соответственно (рис. 2) [ 7, 8 ]. Основные геометрические параметры кластерных ядер приведены в табл. 2.

В комплексе **1** два кластерных катиона  $[W_3S_3SeCl_2(H_2O)_7]^{2+}$  образуют ассоциат с молекулой кукурбит[6]урилла посредством водородных связей между координированными молекулами во-

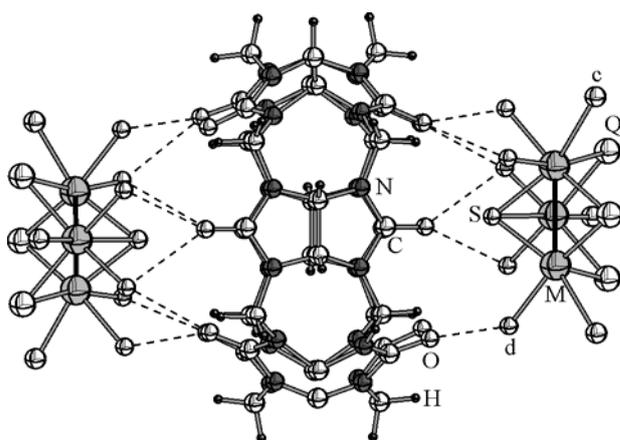


Рис. 1. Строение ассоциата кукурбит[6]урил—кластерный катион  $[M_3(\mu_3-S)Q_3(H_2O)_{9-x}Cl_x]^{(4-x)+}$  ( $M = Mo, W$ ;  $Q = S/Se$ ) (пунктиром показаны водородные связи)

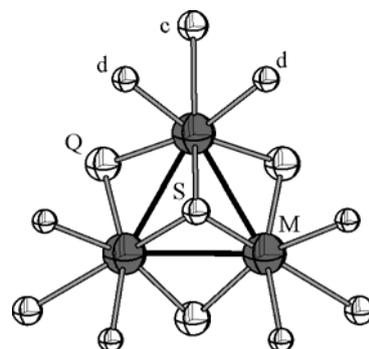


Рис. 2. Строение кластерного катиона  $[M_3(\mu_3-S)Q_3(H_2O)_{9-x}Cl_x]^{(4-x)+}$  ( $M = Mo, W$ ;  $Q = S/Se$ )

ды в  $c$ -позиции и атомами кислорода порталов. В кластерном катионе позиция  $\mu_3$ -мостикового атома занята полностью, в то время как позиции  $\mu_2$ -мостиковых атомов статистически заняты атомами S и Se с кратностями 0,6667(S)/0,3333(Se), что соответствует суммарному составу кластерного ядра  $W_3SSe_3^{3+}$ . Атомы вольфрама координированы молекулами воды в  $d$ -позициях и хлорид-ионами в  $c$ -позициях, причем наблюдается статистическое разупорядочение  $H_2O/Cl$  в двух кристаллографически независимых  $c$ -позициях с кратностями 0,5/0,5 и 0,75/0,25 соответственно. При уточнении не удастся разделить данные позиции. Итоговое распределение  $Cl/H_2O$  отвечает ориентационно разупорядоченному  $1c2c$ -изомеру по классификации, принятой в [ 8 ]. Кристаллографическая картина, отвечающая составу  $W_3SSe_3^{3+}$ , может быть интерпретирована либо как результат ориентационного разупорядочения единственного кластерного катиона  $[W_3(\mu_3-S)(\mu-S)_2(\mu-Se)Cl_2(H_2O)_7]^{2+}$ , либо как результат суперпозиции ориентационно разупорядоченных кластеров  $[W_3(\mu_3-S)(\mu-S)_3Cl_2(H_2O)_7]^{2+}$ ,  $W_3(\mu_3-S)(\mu-S)_2(\mu-Se)Cl_2(H_2O)_7]^{2+}$  и  $W_3(\mu_3-S)(\mu-S)(\mu-Se)_2Cl_2(H_2O)_7]^{2+}$  в мольном отношении 0,25:0,5:0,25.

В структуре соединения **2** в кластерном катионе  $[W_3S_{1,5}Se_{2,5}Cl_x(H_2O)_{9-x}]^{(4-x)+}$  ( $x = 1, 2$ )  $\mu_3$ -мостиковая позиция полностью занята атомом серы, одна из двух кристаллографически независимых  $\mu_2$ -мостиковых позиций занята атомом селена, а две другие позиции статистически заняты атомами S и Se в соотношении 0,25/0,75, что может быть проинтерпретировано как одновременное присутствие кластеров  $W_3(\mu_3-S)(\mu-S)(\mu-Se)_2^{4+}$  и  $W_3(\mu_3-S)(\mu-Se)_3^{4+}$  в соотношении 1:1. Координированные молекулы воды занимают  $d$ -позиции, а в двух кристаллографически независимых  $c$ -позициях наблюдается статистика  $H_2O/Cl$  с кратностями 0,5/0,5 и 0,25/0,25 соответственно. При уточнении не удастся разделить данные позиции. Наблюдаемая картина отвечает одновременному присутствию ориентационно разупорядоченного изомера  $1c2c$  дихлорогептааквакомплекса и изомера  $1c$  монохлорооктоаквакомплекса.

Т а б л и ц а 2

Основные длины связей кластерных катионов в комплексах **1—3** ( $Q = S/Se$ )

Расстояние, Å	1	2	3	Расстояние, Å	1	2	3
M—M	2,734(2)	2,742(2)	2,776(2)	M—O	2,174(22)	2,183(21)	2,195(21)
M— $\mu_3$ -S	2,371(3)	2,396(4)	2,345(1)	M—Cl/O	2,418(21)	2,383(31)	2,431(2)
M— $\mu_2$ -Q	2,362(2) (Q)	2,407(3) (Se)	2,400(2) (Se)				
	2,345(3) (Q)	2,396(3) (Q)					

Как в **1** и **2**, в комплексе **3** два кластерных катиона  $[\text{Mo}_3\text{SSe}_3\text{Cl}_x(\text{H}_2\text{O})_{9-x}]^{(4-x)+}$  образуют ассоциат с молекулой СВ[6]. В кластерном катионе все  $\mu_2$ -позиции полностью заняты исключительно селеном, а  $\mu_3$ -позиция — серой, что отвечает присутствию только одного кластера —  $\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-Se})_3^{4+}$ . Особенности координации и занятости различных позиций лигандами Cl и  $\text{H}_2\text{O}$  полностью аналогичны наблюдаемому в соединении **2**, что отвечает присутствию ориентационно разупорядоченных кластерных комплексов  $[\text{Mo}_3\text{SSe}_3\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_7]^{2+}$  (1c2c) и  $[\text{Mo}_3\text{SSe}_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  (1c-изомер) в мольном отношении 1:1.

Таким образом, установлено строение трех новых смешанолигандных треугольных тиоселенокомплексов молибдена и вольфрама.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколов М.Н., Дыбцев Д.Н., Федин В.П. // Изв. РАН. Сер. Хим. – 2003. – № 5. – С. 987.
2. (a) Behrend R., Meyer E., Rusche F. // Liebigs Ann. Chem. – 1905. – **339**. – P. 1. (b) Freeman W.A., Mock W.L., Shih N.-Y. // J. Amer. Chem. Soc. – 1981. – **103**. – P. 7367.
3. Gushchin A.L., Bee-Lean Ooi, Pernille Harris et al. // Inorg. Chem. – 2009. – **48**. – P. 3832 – 3839.
4. Sheldrick G.M. SADABS, 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**. – С. 380.
7. Fedin V.P., Sokolov M.N., Dybtsev D.N. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2002. – **331**. – P. 31 – 38.
8. Чубарова Е.В., Соколов М.Н., Самсоненко Д.Г. et al. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**. – № 5. – С. 948 – 954.