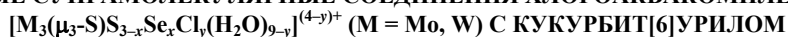


КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 549.737:539.26

НОВЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРОАКВАКОМПЛЕКСОВ

© 2010 П.А. Абрамов^{1*}, А.Л. Гушин^{1,2}, М.Н. Соколов^{1,2}, В.П. Федин^{1,2}¹Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Новосибирский 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·H₂O), катионообменная смола Dowex 50W-X2, гипофосфорная кислота (H_3PO_2) в виде водного 50%-го раствора производства Sigma Aldrich. Исходные продукты состава $W_3S_3Se_6Br_4$ 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 $W_3S_3Se_6Br_4$ (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 $(Bu_4N)_3\{[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-Se)_2Br_6]Br\}$ (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 ϕ - и ω -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.

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 μ_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)
β , град.	105,400(2)	105,682(1)	104,831(1)
V , Å ³	4490,4(3)	4546,1(2)	4506,9(2)
Z	2	2	2
ρ (выч), г/см ³	2,408	2,442	2,109
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	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 θ , 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 ³	3,833 / -2,102	8,251 / -3,603	2,241 / -1,418

находящаяся в *транс*-положении относительно μ_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-

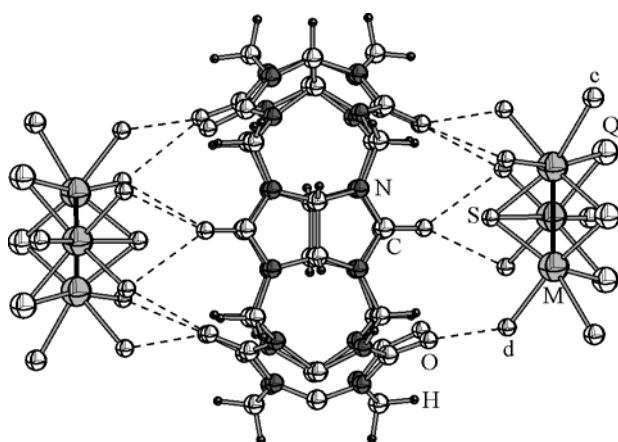


Рис. 1. Строение ассоциата кукурбит[6]урил—кластерный катион $[M_3(\mu_3-S)Q_3(H_2O)_{9-x}Cl_x]^{(4-x)+}$ ($M = Mo, W$; $Q = S/Se$) (пунктиром показаны водородные связи)

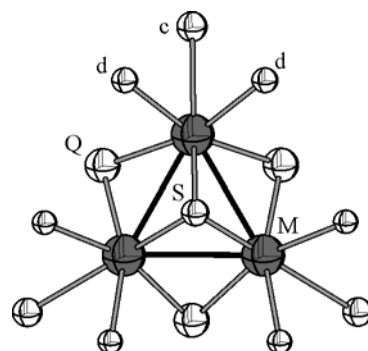


Рис. 2. Строение кластерного катиона $[M_3(\mu_3-S)Q_3(H_2O)_{9-x}Cl_x]^{(4-x)+}$ ($M = Mo, W$; $Q = S/Se$)

ды в c -позиции и атомами кислорода порталов. В кластерном катионе позиция μ_3 -мостикового атома занята полностью, в то время как позиции μ_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 $[W_3S_{1,5}Se_{2,5}Cl_x(H_2O)_{9-x}]^{(4-x)+}$ ($x = 1, 2$) μ_3 -мостиковая позиция полностью занята атомом серы, одна из двух кристаллографически независимых μ_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— μ_3 -S	2,371(3)	2,396(4)	2,345(1)	M—Cl/O	2,418(21)	2,383(31)	2,431(2)
M— μ_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 μ_2 -позиции полностью заняты исключительно селеном, а μ_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 H_2O полностью аналогичны наблюдаемым 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.