

УДК 546.785:546.221.1:546.13:542.06:548.312.5

**СТРУКТУРА НОВОГО БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА ВОЛЬФРАМА**  
 **$[\text{W}_2\text{S}_4\text{Cl}_2(\text{dppe})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$** **С.Б. Артёмкина<sup>1,2</sup>, А.Ю. Леднева<sup>1</sup>, Д.А. Пирязев<sup>1</sup>, А.В. Вировец<sup>1</sup>, Ю.В. Миронов<sup>1,2</sup>,  
В.Е. Фёдоров<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: artem@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 16 января 2014 г.

Реакцией  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{W}_2\text{S}_4\text{Cl}_4]$  с 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном в ацетонитриле получен новый биядерный комплекс вольфрама(V)  $[\text{W}_2\text{S}_4\text{Cl}_2(\text{dppe})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . Его кристаллическая структура решена в триклинной пр. гр. *P*-1 с параметрами элементарной ячейки  $a = 10,1202(16)$ ,  $b = 11,758(2)$ ,  $c = 12,648(2)$  Å,  $\alpha = 104,324(5)$ ,  $\beta = 106,469(5)$ ,  $\gamma = 97,587(5)^\circ$ ,  $V = 1364,9(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$  с окончательными параметрами уточнения  $R_1 = 0,0545$ ,  $wR_2 = 0,1053$ . В работе описан синтез, кристаллическая структура и КР спектр комплекса  $[\text{W}_2\text{S}_4\text{Cl}_2(\text{dppe})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ .

**Ключевые слова:** вольфрам, сера, биядерный комплекс, синтез, кристаллическая структура, КР спектр.

Халькогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама являются привлекательными объектами исследований, так как эти комплексы играют существенную роль в ряде междисциплинарных областей: от бионеорганической химии ферментов, содержащих Mo/S или W/S(Se) [ 1—3 ], до синтеза высокодисперсных /аморфных халькогенидов металлов, применяемых в катализе реакций гидрирования/ дегидрирования, в том числе гидрирования связей C—S, т.е. процессов грубой гидродесульфуризации нефтей [ 4, 5 ]. Летучие органические комплексы молибдена и вольфрама привлекают особенное внимание в качестве материалов для контролируемого осаждения с получением пленок халькогенидов этих металлов [ 6, 7 ]. Биядерные комплексы Mo(V) и W(V) с органическими лигандами, содержащие кластерный фрагмент  $\{\text{S}=\text{M}_2(\mu_2\text{-S})_2=\text{S}\}$ , известны довольно давно, однако количество таких соединений очень ограничено [ 8—11 ]. Вероятно, одной из причин этого является отсутствие подходящих исходных веществ, позволяющих целенаправленно получать новые биядерные комплексы с органическими лигандами. Обычно исходными соединениями для таких синтезов являются тетрадио- или тетрагалогенидные моноядерные комплексы [ 12—14 ], а выходы в реакциях образования соответствующих биядерных комплексов низкие. По нашему мнению, подходящими исходными соединениями для синтеза биядерных комплексов вольфрама могут быть тиогалогенидные комплексы  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{W}_2\text{S}_4\text{X}_4]$  (X = Cl, Br), которые уже содержат ядро  $\{\text{S}=\text{M}_2(\mu_2\text{-S})_2=\text{S}\}$ . Как было показано в [ 15 ], галогенид-ионы замещаются на органические молекулы достаточно легко. В продолжение этой работы был проведен синтез нового биядерного кластерного комплекса вольфрама  $[\text{W}_2\text{S}_4\text{Cl}_2(\text{dppe})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  по реакции  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{W}_2\text{S}_4\text{Cl}_4]$  с 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном в растворе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Перед использованием ацетонитрил перегоняли над  $P_2O_5$  и насыщали аргоном. Реакцию проводили в атмосфере аргона в сосуде Шленка. Исходный комплекс  $(Et_4N)_2[W_2S_4Cl_4]$  зеленого цвета получали по реакции  $(Et_4N)_2[WS_4]$  с хлороводородной кислотой, как описано в работе [16].

**Синтез  $[W_2S_4Cl_2(dppe)]_2 \cdot 2CH_3CN$  (1).** 1,2-Бис(дифенилфосфино)этан (dppe) (0,134 г, 0,34 ммоль) растворяли в 10 мл ацетонитрила.  $(Et_4N)_2[W_2S_4Cl_4]$  (0,150 г, 0,17 ммоль) также растворяли в 10 мл ацетонитрила. Полученные растворы соединяли и перемешивали в течение 2 ч. Образовавшийся красный аморфный осадок **1** фильтровали, промывали ацетонитрилом (2×20 мл) и высушивали на воздухе. Выход 0,236 г, 96 %. Красные кристаллы соединения **1** кубической формы получали кристаллизацией из дихлорметана в парах ацетонитрила. Для  $C_{56}H_{54}Cl_2N_2P_4S_4W_2$  найдено/вычислено (масс.%): С 46,65/46,52; Н 3,7/3,76; N 1,91/1,94. EDS (ат.%): W:P:S:Cl 2,0:4,2:4,1:2,1.

**Рентгеноструктурный анализ.** Монокристалл красного цвета в форме куба соединения **1** для РСА был отобран из массы перекристаллизованного продукта **1**. Запись отражений проводили при температуре 150,0 К с использованием автоматического дифрактометра Bruker X8 Apex с двумерным CCD-детектором (графитовый монохроматор,  $\lambda(MoK_{\alpha}) = 0,71073 \text{ \AA}$ ) [17]. Дифракционные данные получали по стандартной методике, кристаллографические характеристики и параметры рентгеновского эксперимента приведены в табл. 1.

Учет поглощения проводили по интенсивности эквивалентных отражений при помощи программы SADABS [18]. Кристаллическая структура **1** решена прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении, используя пакет программ SHELXTL [19]. Атомы водорода локализованы геометрически. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре **1**, был депонирован в CCDC под номером 977793, откуда может быть свободно получен по запросу на следующем интернет-сайте: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif), а также может быть получен у авторов.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и параметры уточнения для соединения **1**

Брутто-формула	$C_{56}H_{54}Cl_2N_2P_4S_4W_2$
Молекулярный вес	1445,73
Сингония	Триклинная
Пр. гр.	<i>P</i> -1
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	10,1202(16), 11,758(2), 12,648(2)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , град.	104,324(5), 106,469(5), 97,587(5)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup> ; <i>Z</i>	1364,9(4); 1
<i>d</i> <sub>выч</sub> , г/см <sup>3</sup>	1,759
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	4,619
<i>F</i> (000)	10
Размер кристалла, мм	0,09×0,06×0,02
Диапазон сбора данных по $\theta$ , град.	1,76—27,48
Интервал индексов отражений	$-13 \leq h \leq 13$ , $-15 \leq k \leq 14$ , $-16 \leq l \leq 15$
Измер. / независ. рефлексов	7991 / 6103 [ $R_{int} = 0,0463$ ]
Полнота съемки отражений до $\theta = 25,00^\circ$ , %	98,6
Ограничений / число уточняемых параметров	0 / 317
GOOF по $F^2$	0,984
$R_1$ ; $wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0545$ , $wR_2 = 0,1053$
$R_1$ ; $wR_2$ (по всем отражениям)	$R_1 = 0,0972$ , $wR_2 = 0,1242$
$\Delta\rho_{max} / \Delta\rho_{min}$ , e/Å <sup>-3</sup>	1,313 / -2,088

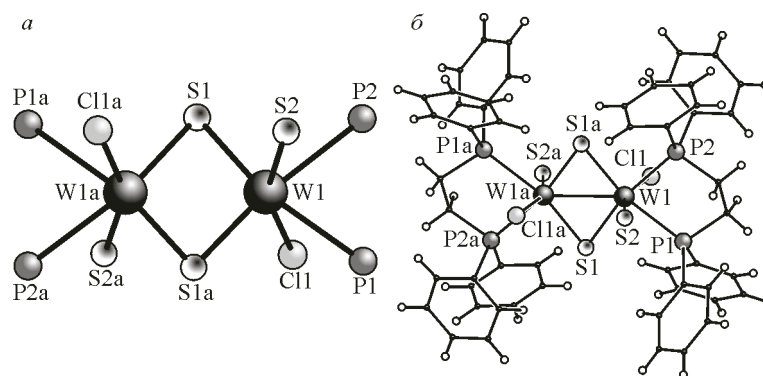


Рис. 1. Структура биядерного комплекса  $[W_2S_4Cl_2(dppe)_2]$  в кристаллической структуре **1**: координационное окружение кластерного ядра  $\{W_2S_2\}$  (а); строение комплекса, включая молекулы dppe (б)

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие двух эквивалентов dppe с одним эквивалентом  $(Et_4N)_2[W_2S_4Cl_4]$  в ацетонитриле приводит к образованию красного порошка соединения **1** с выходом, близким к количественному (96 %). В результате реакции происходит замещение двух ионов хлора на две молекулы dppe и образуется электронейтральный комплекс  $[W_2S_4Cl_2(dppe)_2]$ . Кристаллы **1**, пригодные для PCA, были получены диффузией паров ацетонитрила в раствор **1** в дихлорметане в течение 2 дней. В отличие от исходного соединения  $(Et_4N)_2[W_2S_4Cl_4]$ , комплекс **1** растворим в дихлорметане и тетрагидрофуране. Соединение **1** устойчиво на воздухе, вероятно, благодаря хелатирующим лигандам dppe, образующим пятичленные циклы  $—W—P—CH_2—CH_2—P—$  с каждым из двух атомов вольфрама в комплексе.

**Описание кристаллической структуры  $[W_2S_4Cl_2(dppe)_2] \cdot 2CH_3CN$  (**1**).** Строение исходного комплекса  $(Et_4N)_2[W_2S_4Cl_4]$  было установлено с помощью методов ИК и КР спектроскопии. Строение **1** установлено методом PCA. Соединение **1** кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. гр. *P*-1. Кристаллическая структура **1** включает электронейтральный кластерный комплекс  $[W_2S_4Cl_2(dppe)_2]$  и молекулы ацетонитрила. Симметрично независимая часть комплекса содержит атом вольфрама, два атома серы, один атом хлора и одну молекулу dppe. Координационное окружение атома вольфрама состоит из двух мостиковых и одного терминального атомов серы, одного атома хлора и двух атомов фосфора, а также соседнего атома вольфрама. Таким образом, координационный полиэдр вокруг атома вольфрама может быть описан как неправильная бипирамида с вершинами в атомах Cl1 и S2 (рис. 1). Основание бипирамиды — почти плоский пятиугольник, образованный атомами W1a, S1, S1a, P1 и P2.

Расстояние W—W в структуре **1** составляет  $2,8271(8) \text{ \AA}$ , что соответствует длине связи W—W. Присутствие связи W—W было описано в структуре комплекса  $(Et_4N)_2[W_2(\mu-S)_2S_2(S_4)_2]$  (длина связи W—W  $2,834 \text{ \AA}$  [20]). В качестве других примеров биядерных вольфрамовых комплексов, известных в литературе, можно привести следующие:  $[W_2(\mu-S)_2S_2Cl_2py_4]$  с длиной связи W—W  $2,845 \text{ \AA}$  [21],  $[W_2S_4Br_2(PPh_3)_2] \cdot C_6H_6$  с длиной связи W—W  $2,813 \text{ \AA}$  [22] и  $[W_2(\mu-S)_2Br_6(SeBr_2)_2]$  с длиной связи W—W  $2,792(2) \text{ \AA}$  [23].

Мостиковые атомы серы (S1, S1a) и два атома вольфрама, образующие кластерное ядро  $\{W_2(\mu_2-S)_2\}^{6+}$ , лежат в одной плоскости. Геометрические характеристики ядра  $\{W_2(\mu_2-S)_2\}^{6+}$  следующие: длины связей W—S составляют  $2,324(2)$  и  $2,329(2) \text{ \AA}$ , угол  $\angle W—S1—W$  равен  $74,83(6)^\circ$ . Длины связей катионов вольфрама с терминальными ионами серы W=S (S2, S2a) составляют  $2,318(2) \text{ \AA}$ , с хлорид-ионами (Cl1, Cl1a)  $2,312(2) \text{ \AA}$ , угол  $\angle Cl1—W1—S2$   $155,73(8)^\circ$ . Молекулы dppe координируют катионы вольфрама с длиной связи W—P  $2,559(2)$ , причем угол  $\angle P1—W1—P2$  равен  $80,29^\circ$ . Основные длины связей в кристаллической структуре **1** приведены в табл. 2.

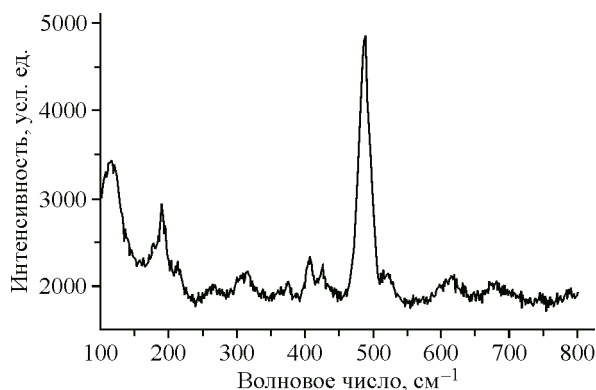


Рис. 2. КР спектр  $[\text{W}_2\text{S}_4\text{Cl}_2(\text{dppe})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (**1**)

Т а б л и ц а 2

Основные длины связей (мин.—макс., ср., Å)  
в кристаллической структуре  
 $[\text{W}_2\text{S}_4\text{Cl}_2(\text{dppe})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (**1**)

Связь	Длина связи (мин.—макс., ср.)
W—W	2,8271(8)
W=S	2,318(2)
W—( $\mu_2$ -S)	2,324(2)—2,329(2), 2,327
W—Cl	2,312(2)
W—P	2,558(2)—2,559(2), 2,5585
P—C	1,808(8)—1,839(9), 1,826
C—C	1,360(14)—1,402(13), 1,378
N—C (CH <sub>3</sub> CN)	1,093(12)
C—C (CH <sub>3</sub> CN)	1,541(11)—1,454(14), 1,497

По нашим данным, единственным представителем комплексов вольфрама (V), включающих кластерный фрагмент  $\{\text{W}_2\text{S}_4\text{Cl}_2\}$ , является  $[\text{W}_2\text{S}_4\text{Cl}_2\mu_2\text{py}_4]$ , описанный в [21]. В отличие от предложенного нами метода синтеза путем замещения лигандов в исходном биядерном комплексе,  $[\text{W}_2\text{S}_4\text{Cl}_2\mu_2\text{py}_4]$  был получен при взаимодействии "моноядерного" соединения  $\text{WS}_2\text{Cl}_2$  с сухим пиридином, причем реакция сопровождалась восстановлением W(VI) до W(V).

Известен также комплекс с бромсодержащим кластерным фрагментом  $\{\text{W}_2\text{S}_4\text{Br}_2\}$ : соединение  $[\text{W}_2\text{S}_4\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  было получено в реакции  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{W}_2\text{S}_4\text{Br}_4]$  с  $\text{PPh}_3$  в ацетонитриле по методике, сходной с методикой синтеза соединения **1** [22]. В кристаллической структуре  $[\text{W}_2\text{S}_4\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  каждый катион вольфрама связан лишь с одним атомом фосфора, и, таким образом, координационное окружение атомов вольфрама здесь равно шести ( $3\text{S}+\text{Br}+\text{P}+\text{W}$ ), а не семи, как в структуре **1**.

**КР спектроскопия и термогравиметрия.** КР спектр соединения **1** (рис. 2) включает полосу поглощения при  $120\text{ см}^{-1}$ , которую мы отнесли к колебанию связи W—W, как это описано в [15]. Полосы поглощения при 213, 308, 405, 425 и  $521\text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены к колебаниям связей W—P, W—Cl, W—( $\mu$ -S) (симм.), W—( $\mu$ -S) (скруч.) и W=S соответственно, что хорошо согласуется с литературными данными [24—26]. Сильная полоса поглощения при  $487\text{ см}^{-1}$  ответственна за деформационные колебания цикла —W—P—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—P— по аналогии с данными [27].

Для соединения **1** была записана кривая потери массы при нагревании в инертной атмосфере. Эксперимент ТГ заканчивали при  $470\text{ }^\circ\text{C}$ . Остаток массы составил 34,5 %, что согласуется с гравиметрической частью  $\text{WS}_2$  ( $\text{W}_2\text{S}_4$ ) от формульной единицы  $[\text{W}_2\text{S}_4\text{Cl}_2(\text{dppe})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . Вещество после эксперимента ТГ представляло собой черный порошок, его порошковая дифрактограмма включала единственный широкий рефлекс при  $2\theta = 14,35^\circ$ , который можно отнести к дисульфиду вольфрама  $\text{WS}_2$ . EDS этого продукта показал присутствие вольфрама и серы в соотношении, близком к 1/2: W:S:P (ат.%) 1,0:1,9:0,1.

Таким образом, при реакции  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{W}_2\text{S}_4\text{Cl}_4]$  с  $\text{dppe}$  в ацетонитрильном растворе два хлорид-иона замещаются на две молекулы  $\text{dppe}$  с образованием электронейтрального молекулярного биядерного комплекса вольфрама (V)  $[\text{W}_2\text{S}_4\text{Cl}_2(\text{dppe})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  с выходом 96 %. При этом координационное число катионов вольфрама возрастает с шести до семи. Структура полученного комплекса была установлена методом PCA и подтверждена методом КР спектроскопии. Нагревание соединения  $[\text{W}_2\text{S}_4\text{Cl}_2(\text{dppe})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  в инертной атмосфере до  $470\text{ }^\circ\text{C}$ , вероятно, приводит к образованию аморфного дисульфида вольфрама  $\text{WS}_2$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 13-03-00145-а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Spiro T.G.* Molybdenum enzymes. – New York: Wiley, 1985.
2. *Enemark J.H., Young C.G.* // *Adv. Inorgan. Chem.* – 1993. – **40**. – P. 2.
3. *Rees D.C., Chan M.K., Kim J.* // *Adv. Inorgan. Chem.* – 1993. – **40**. – P. 89.
4. *Topsoe H., Clausen B.S.* // *Catal. Rev. – Sci. Eng.* – 1984. – **26**. – P. 395.
5. *Topsoe H., Massoth F.E., Clausen B.S.* *Catalysis, science and technology* / J.R. Anderson, M. Boudart. – Springer-Verlag, 1996. – V. 11.
6. *Bochmann M.* // *Chem. Vap. Deposit.* – 1996. – **2**, N 3. – P. 85 – 96.
7. *Gleizes A.N.* // *Chem. Vap. Deposit.* – 2000. – **6**, N 4. – P. 155 – 173.
8. *Lozano R., Roman J., Dejesus F., Alarcon E.* // *Inorg. Chem. Acta.* – 1991. – **186**, N 2. – P. 231 – 237.
9. *Drew M.G.B., Hobson R.J., Mumba P.P.E.M. et al.* // *J. Chim. Soc., Dalton. Trans.* – 1987. – N 5. – P. 1163 – 1167.
10. *Mallard A., Simonnet-Jegat C., Lavanant H. et al.* // *Trans. Met. Chem.* – 2008. – **33**, N 2. – P. 143 – 152.
11. *Young C.G., Kocaba T.O., Yan X.F. et al.* // *Inorg. Chem.* – 1994. – **33**, N 26. – P. 6252 – 6260.
12. *Lozano R., Alarcon E., Roman J., Doadrio A.* // *Rev. De Chimie Minerale.* – 1984. – **21**, N 2. – P. 177 – 182.
13. *McDonald J.W., Friesen G.D., Rosenhein L.D., Newton W.E.* // *Inorg. Chem. Acta.* – 1983. – **72**, N 2. – P. 205 – 210.
14. *Pan W.H., Chandler T., Enemark J.H., Stiefel E.I.* // *Inorg. Chem.* – 1984. – **23**, N 25. – P. 4265 – 4269.
15. *Миронов Ю.В.* Полиядерные тио- и тиогалогенидные комплексы молибдена и вольфрама. Синтез, строение и взаимные превращения. Дис. канд. хим. наук. – Новосибирск, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 1990.
16. *Fedin V.P., Mironov Y.V., Sokolov M.N. et al.* // *Inorg. Chem. Acta.* – 1989. – **163**. – P. 65 – 71.
17. Bruker, Version 6.22. Bruker AXS Inc. Madison, WI. 2003, USA.
18. *Sheldrick G.M.* SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction. Bruker-Nonius, 1990—2004.
19. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* – 2008. – **A64**. – P. 112 – 122.
20. *Cohen S.A., Stiefel E.I.* // *Inorg. Chem.* – 1985. – **24**, N 26. – P. 4657 – 4662.
21. *Drew M.G.B., Hobson R.J., Rice D.A., Turp N.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1986. – P. 2165 – 2168.
22. *Fedin V.P., Mironov Y.V., Virovets A.V. et al.* // *Inorg. Chem. Acta.* – 1990. – N 171. – P. 199 – 203.
23. *Волков С.В., Михайлов Ю.Н., Колесниченко В.Л. и др.* // *Координац. химия.* – 1988. – **14**, № 3. – P. 363 – 366.
24. *Volkov S.V., Kolesnichenko V.L., Timoshchenko N.I.* // *J. Coord. Chem.* – 1988. – **17**, N 4. – P. 367 – 372.
25. *Pradhan R., Bhattacharyya R., Kumar S., Banerjee D.* // *Trans. Met. Chem.* – 1999. – **24**, N 4. – P. 431 – 435.
26. *Nakamoto K.* *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B.* – New Jersey: John Wiley&Sons, Inc. Hoboken, 2009.
27. *Benial A.M.F., Ramakrishnan V., Murugesan R.* // *Spectrochim. Acta A.* – 2002. – **58**. – P. 1703 – 1712.