

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.73:546.650:547.442

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{Cs}_2[\text{Mo}_{10}\text{S}_{10}\text{O}_{10}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{PO}_2\text{H})_2) \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ Д.С. Огиенко¹, А.И. Смоленцев^{1,2}, С.Н. Конченко^{1,2}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: snkonch@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 28 мая 2014 г.

Установлена кристаллическая структура супрамолекулярного соединения $\text{Cs}_2[\text{Mo}_{10}\text{S}_{10}\text{O}_{10}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{PO}_2\text{H})_2) \cdot 21\text{H}_2\text{O}$, представляющего собой квазиодномерные цепи из чередующихся циклических кластеров $[\text{Mo}_{10}\text{S}_{10}\text{O}_{10}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]$ и кислотных остатков 2,5-тиофендифосфиновой кислоты $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{PO}_2\text{H})_2$, связанных между собой водородными связями.

DOI: 10.15372/JSC201504022

Ключевые слова: полиядерные комплексы, молибден, сера, фосфор, гетероциклические соединения, супрамолекулярные соединения, кристаллическая структура.

Полиоксотиомолибдаты на основе фрагмента $[\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ привлекают внимание исследователей как перспективные строительные блоки для создания супрамолекулярных комплексов циклического строения [1—3], интерес к которым в последнее время в существенной степени обусловлен их каталитической активностью в процессах электрохимического восстановления протонов до водорода [4]. Группой профессора Е. Cadot последовательно изучена поликонденсация комплекса $[\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в присутствии полидентатных лигандов. В большинстве случаев такие реакции приводят к формированию циклических кластеров, собранных из 4—9 фрагментов $\{\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2\}$ за счет гидроксо-мостиков, с полидентатным лигандом-темплатом внутри "кольца". В качестве темплатов могут выступать одноатомные катионы (Cs^+) и анионы (Cl^- , Br^- , I^-), остатки органических и неорганических кислот — фосфаты (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}) [5—9], сульфат (SO_4^{2-}) и сульфонаты (RSO_2O^-) [10], поликарбоновые кислоты, а также моно- и полиядерные комплексы с лигандами, имеющими свободные O-донорные группы — $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2)_2]^{2-}$ и $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Hnta})_3]^{2-}$ (nta^{3-} = нитрилтриацетат) [11—13].

Задача данной работы состояла в выяснении возможности использования 2,5-тиофендифосфиновой кислоты в качестве темплата для сборки тиооксомолибденового кластера с включенным внутрь соответствующим кислотным остатком $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{PO}_2\text{H})_2^{2-}$. Было установлено, что такой кластер не образуется. В результате реакции $[\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, генерированного *in situ* из $\text{K}_2\text{I}_2[\text{Mo}_{10}\text{S}_{10}\text{O}_{10}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_5]$ (**1**) по известной методике [5—13], с $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{PO}_2\text{H})_2$ образуется продукт полимерного строения $\text{Cs}_2[\text{Mo}_{10}\text{S}_{10}\text{O}_{10}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{PO}_2\text{H})_2) \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ (**2**), в котором кислотный остаток $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{PO}_2\text{H})_2^{2-}$ играет роль не темплата, а линкера, соединяющего кольца $\{\text{Mo}_{10}\}$ между собой. Кристаллическая структура **2** установлена с помощью РСА.

Экспериментальная часть. $\text{K}_2\text{I}_2[\text{Mo}_{10}\text{S}_{10}\text{O}_{10}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_5]$ (**1**) был получен по описанной ранее методике [1]. 2,5-Тиофендифосфиновая кислота была любезно предоставлена А.В. Кра-

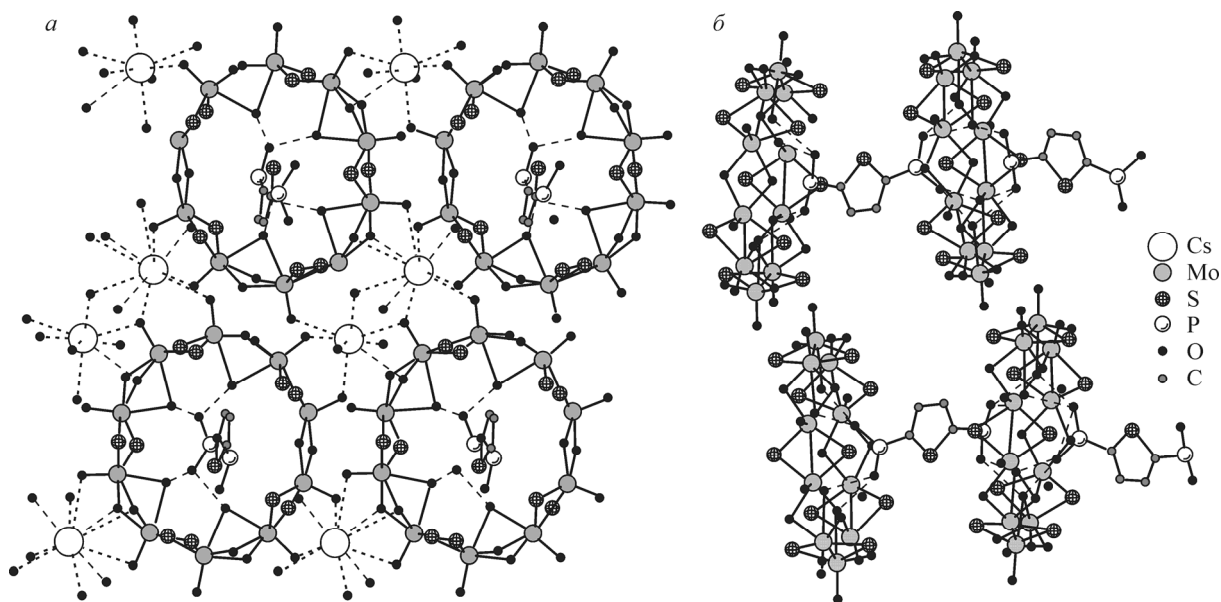
юшкиной и В.А. Милюковым (ИОФХ КазНЦ РАН). Остальные реагенты использовались в коммерчески доступном виде марки не ниже ХЧ.

Синтез $\text{Cs}_2[\text{Mo}_{10}\text{S}_{10}\text{O}_{10}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{PO}_2\text{H})_2) \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ (2). К раствору соединения $1 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (0,100 г, 0,04 ммоль) в 5 мл 0,1М HCl был добавлен раствор $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{PO}_2\text{H})_2$ (0,021 г, 0,1 ммоль) в 2 мл H_2O . pH полученной смеси был доведен до 4,5 добавлением раствора KOH ($\approx 4\text{M}$). К полученному желтому раствору был добавлен твердый CsCl (0,0876 г, 0,5 ммоль), что привело к образованию желтого осадка. Для полноты осаждения смесь выдерживали 3 ч при 2 °C, затем осадок был отфильтрован и растворен в 25 мл воды. Концентрирование этого раствора путем медленного упаривания на воздухе при комнатной температуре привело к образованию кристаллов **2**, пригодных для PCA. Выход **2**: 0,040 г (39 %).

Рентгеноструктурный анализ. Строение соединения **2** установлено методом PCA по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Apex DUO, оснащенный двухкоординатным CCD детектором, при температуре 150(2) К с использованием излучения MoK_α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора.

Кристаллографические данные: моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 13,6159(10)$, $b = 25,4873(17)$, $c = 20,7696(13) \text{ \AA}$, $\beta = 114,669(4)^\circ$, $V_{\text{яч}} = 6549,9(8) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{выч}} = 2,572 \text{ г/см}^3$, $\mu = 3,439 \text{ мм}^{-1}$. Размеры кристалла $0,20 \times 0,18 \times 0,08 \text{ мм}$. Всего измерено 36050 отражений в области съемки θ от $1,65$ до $25,68^\circ$ ($-16 \leq h \leq 16$, $-30 \leq k \leq 31$, $-25 \leq l \leq 25$), из которых 12392 независимых ($R_{\text{int}} = 0,0314$) и 11535 наблюдаемых ($I \geq 2\sigma(I)$). Окончательные значения R -факторов составили: $R_1 = 0,1009$, $wR_2 = 0,2166$ для 11535 наблюдаемых рефлексов и $R_1 = 0,1058$, $wR_2 = 0,2183$ для всех 12392 независимых рефлексов. Значение S -фактора по F^2 составило 1,236. Поглощение учтено эмпирически, исходя из интенсивностей эквивалентных рефлексов, с помощью программы SADABS [14]. Структура решена прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для всех неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [14]. Атомы водорода аниона 2,5-тиофендифосфиновой кислоты локализованы геометрически и уточнены в изотропном приближении жесткого тела. Атомы водорода гидроксо-групп и кристаллизационных молекул воды не локализованы. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных под номером CCDC 997587 и могут быть получены у авторов или по адресу: <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>.

Результаты и их обсуждение. Независимая часть элементарной ячейки соединения **2** содержит два катиона Cs^+ , анион 2,5-тиофендифосфиновой кислоты $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{PO}_2\text{H})_2^{2-}$, 10-ядерный комплекс $[\text{Mo}_{10}\text{S}_{10}\text{O}_{10}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]$ и 21 молекулу кристаллизационной воды. Молекулярный кластер $[\text{Mo}_{10}\text{S}_{10}\text{O}_{10}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]$ имеет структуру кольца, которое образовано пятью циклически расположенными биядерными катионными фрагментами $\{\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2\}^{2+}$, соединенными десятью мостиковыми OH-группами (см. рисунок, а). Кроме того, образованию замкнутой структуры способствуют четыре мостиковых (координированных атомами Mo соседних биядерных фрагментов) молекулы воды, располагающихся во внутренней полости кольца. Длины связей Mo—O, Mo—O_{OH}, Mo—O_w, Mo—S лежат в интервалах 1,668(14)—1,691(11), 2,051(14)—2,114(12), 2,446(11)—2,576(13), 2,300(5)—2,334(5) Å соответственно. Расстояния между атомами молибдена фрагментов $\{\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2\}$ лежат в интервале 2,816(2)—2,856(2) Å, что соответствует связи Mo—Mo. Расстояния Mo...Mo фрагментов $\{\text{Mo}_2(\mu\text{-OH})_2\}$ превышают 3,29 Å, что показывает отсутствие прямой связи металл—металл. Все значения хорошо согласуются с таковыми, найденными для ряда подобных полиядерных молибденовых комплексов [15—17]. Молекулы воды, находящиеся внутри кольца, участвуют в образовании водородных связей с анионами 2,5-тиофендифосфиновой кислоты (расстояния O...O лежат в интервале 2,60(2)—2,79(1) Å), что приводит к формированию анионных цепей $[\{\text{Mo}_{10}\text{S}_{10}\text{O}_{10}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4\} \times \{(\text{HPO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_2\text{S}\}]_n^{2n-}$, расположенных вдоль оси c (см. рисунок, б). Интересно, что присутствие атомов H, связанных с атомами фосфора тиофендифосфинат-аниона, стерически препятствует возможному вхождению пятой молекулы воды в полость кольца. В структуре соединения **2** мо-



Кристаллическое строение соединения **2**: вид вдоль оси *c* (*a*); вид вдоль оси *a* (*b*), водородные связи показаны пунктирными линиями. Атомы водорода и молекулы кристаллизационной воды не показаны. На рисунке, *b* не показаны ионы цезия

либденовые комплексы укладываются слоями, параллельными плоскости (001). Катионы Cs^+ располагаются в плоскостях данных слоев и координируются атомами кислорода оксо- и гидроксо-групп. Тем самым, ионы Cs^+ участвуют в связывании молибденовых комплексов друг с другом. Пространство между слоями заполнено молекулами кристаллизационной воды, образующими многочисленные водородные связи как друг с другом, так и с оксо- и гидроксо-группами комплексов $[\text{Mo}_{10}\text{S}_{10}\text{O}_{10}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]$, а также с анионами $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{PO}_2\text{H})_2^{2-}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 13-03-01088, 14-03-31268, 14-03-31466) и Министерства образования и науки Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cadot E., Salignac B., Halut S., Sécheresse F. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1998. – **37**, N 5. – P. 611.
2. Lemonnier J.-F., Duval S., Floquet S., Cadot E. // *Isr. J. Chem.* – 2011. – **51**. – P. 290.
3. Cadot E., Sokolov M.N., Fedin V.P., Simonnet-Jégat C., Floquet S., Sécheresse F. // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – **41**. – P. 7335.
4. Keita B., Floquet S., Lemonnier J.-F., Cadot E. et al. // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – **112**, N 4. – P. 1109.
5. Lemonnier J.-F., Floquet S., Marrot J., Kachmar A., Cadot E. // *Inorg. Chem.* – 2007. – **46**. – P. 9516.
6. Cadot E., Salignac B., Marrot J., Dolbecq A., Sécheresse F. // *Chem. Commun.* – 2000. – N 4. – P. 261.
7. Cadot E., Salignac B., Dolbecq A., Sécheresse F. // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2001. – **62**, N 8. – P. 1533.
8. Cadot E., Salignac B., Loiseau T., Dolbecq A., Sécheresse F. // *Chem. Eur. J.* – 1999. – **5**, N 11. – P. 3390.
9. Cadot E., Salignac B., Marrot J., Sécheresse F. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2003. – **350**. – P. 414.
10. Lemonnier J.-F., Floquet S., Marrot J., Cadot E. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2009. – P. 5233.
11. Floquet S., Brun S., Lemonnier J.-F., Henry M. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2009. – **131**. – P. 17254.
12. Hijazi A., Kemmegne-Mbougouen J., Floquet S., Marrot J., Mayer C., Artero V., Cadot E. // *Inorg. Chem.* – 2011. – **50**. – P. 9031.
13. Duval S., Floquet S., Simonnet-Jégat C., Marrot J., Biboum R., Keita B., Nadjò L., Haouas M., Taulelle F., Cadot E. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2010. – **132**. – P. 2069.
14. Bruker AXS Inc. (2000—2012). APEX2 (Version 2012.2-0), SAINT+ (Version 8.18c), SADABS (Version 2008/1), SHELXTL (Version 6.14). Madison, Wisconsin, USA.
15. Salignac B., Riedel S., Dolbecq A., Sécheresse F., Cadot E. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2000. – **122**. – P. 10381.
16. Floquet S., Marrot J., Cadot E. // *C. R. Chimie.* – 2005. – **8**. – P. 1067.
17. Lemonnier J.-F., Floquet S., Kachmar A., Rohmer M.-M., Bénard M., Marrot J., Terazzi E., Piguet C., Cadot E. // *Dalton Trans.* – 2007. – P. 3043.