

УДК 546.88:548.736

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
 $[\text{Cr}_3^* \text{Ir}_3 \text{S}_2] \text{Cl} \{ (\text{H}_2\text{O})(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{SO}_4) \} \cdot \text{CHCl}_3$ **П.А. Абрамов^{1,2}, А.В. Вировец¹, М.Н. Соколов^{1,2}**¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: abramov@niic.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет, Россия

Статья поступила 29 марта 2014 г.

Взаимодействие $[\text{Cr}^* \text{IrCl}_2]_2$ с гексаметилдисилтианом $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ в присутствии влаги приводит к образованию треугольного кластера $[\text{Cr}_3^* \text{Ir}_3 \text{S}_2]^{2+}$, который был выделен и структурно охарактеризован в виде супрамолекулярного комплекса $[\text{Cr}_3^* \text{Ir}_3 \text{S}_2] \text{Cl} \{ (\text{H}_2\text{O})(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{SO}_4) \} \cdot \text{CHCl}_3$ (**1**).

Ключевые слова: иридий, сульфид, супрамолекулярный ассоциат, рентгено-структурный анализ.

Халькогениды переходных металлов образуют один из важнейших классов неорганических и координационных соединений, которые находят широкое применение в материаловедении (нелинейная оптика, различные типы проводников — от полупроводников до сверхпроводников и т.д.) [1], катализе [2—5] и промышленности [6]. С химической точки зрения халькогенидные кластеры переходных металлов являются растворимыми и легко модифицируемыми моделями халькогенидов, что вызывает соответствующий интерес к этой области исследований [7]. Химия халькогенидных кластеров благородных металлов является примером сочетания свойств халькогенидов и химии благородных металлов с обширными каталитическими приложениями [8—13]. В настоящей работе сообщается о получении треугольного сульфидного кластера иридия $[\text{Cr}_3^* \text{Ir}_3 \text{S}_2]^{2+}$ путем сульфидирования $[\text{Cr}^* \text{IrCl}_2]_2$ гексаметилдисилтианом $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$. В присутствии влаги на воздухе происходит гидролиз и окисление сульфидной серы с образованием серной кислоты, которая выделяется в виде супрамолекулярного ассоциата $[\text{Cr}_3^* \text{Ir}_3 \text{S}_2] \text{Cl} \{ (\text{H}_2\text{O})(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{SO}_4) \} \cdot \text{CHCl}_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный комплекс $[\text{Cr}^* \text{IrCl}_2]_2$ был получен по литературной методике [14]. Гексаметилдисилтиан (Sigma-Aldrich) использовался без дополнительной очистки. Хлороформ очищали перегонкой над P_4O_{10} .

Синтез $[\text{Cr}_3^* \text{Ir}_3 \text{S}_2] \text{Cl} \{ (\text{H}_2\text{O})(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{SO}_4) \} \cdot \text{CHCl}_3$ (1**):** 20 мг (0,03 ммоль) $[\text{Cr}^* \text{IrCl}_2]_2$ растворили в 3 мл CHCl_3 в сосуде Шленка (15 мл) в атмосфере аргона. К полученному раствору добавили 20 мкл гексаметилдисилтиана, что привело к быстрому изменению цвета раствора с оранжевого на коричневый. Затем в реакционный раствор при интенсивном перемешивании добавили каплю воды и оставили перемешиваться в течение 12 ч, спустя это время реакционную смесь поместили в холодильник. Через сутки происходит образование желтых кристаллов комплекса **1**, состав и структура которых были определены методом РСА. Выход 40 %.

Детали рентгеновского эксперимента

Параметр	1
Брутто-формула	$C_{31}H_{51}Cl_4Ir_3O_9S_4$
M_r	1414,36
Сингония, ПГС	Триклинная, $P\bar{1}$
Температура, К	150
$a, b, c, \text{Å}$	12,0252(2), 12,1699(3), 16,0161(4)
α, β, γ , град.	71,589(1), 82,511(1), 70,920(1)
$V, \text{Å}^3$	2100,78(8)
Z	2
Тип излучения	MoK α
μ , мм $^{-1}$	9,98
Размер кристалла, мм	0,21×0,12×0,11
Дифрактометр	Bruker X8 Apex
Коррекция поглощения	Эмпирически, основываясь на интенсивностях (SADABS, Bruker, 2005)
T_{\min}, T_{\max}	0,624, 1
Число измеренных, независимых и наблюдаемых [$I > 2\sigma(I)$] рефлексов	26572, 11427 и 9169
R_{int}	0,036
Пределы по θ , град.	$\theta_{\max} = 31,5$, $\theta_{\min} = 1,3$
Пределы h, k, l	$-17 \leq h \leq 11$, $-16 \leq k \leq 16$, $-23 \leq l \leq 22$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0,031, 0,052, 1,00
Число уточняемых параметров, ограничений	490, 3
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0,012P)^2]$, где $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$, e/Å $^{-3}$	0,88, -1,02

РСА. Строение соединения **1** установлено методом рентгеноструктурного анализа по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker X8 Apex, оснащенном двухкоординатным CCD-детектором, при температуре 150 К с использованием излучения молибденового анода ($\lambda = 0,71073 \text{ Å}$) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом ω - и ϕ -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов до $2\theta = 63^\circ$. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [15]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [16].

SIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в CSDB под номером 1021684. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в таблице.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Интерес к изучению химии халькогенидных кластеров благородных металлов вызван в первую очередь структурным разнообразием кластерных фрагментов, которые могут стабилизироваться халькогенидными лигандами. За счет такого прочного связывания металлоостов оказывается устойчивым в процессах окисления—восстановления, что особенно ярко проявляется в случае комплексов рутения [17]. В случае родия и иридия наиболее устойчивыми оказываются треугольные и кубановые кластерные фрагменты. Известно, что реакция $[\text{Cr}^*\text{IrCl}_2]_2$ и $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ может приводить к образованию кластеров $[\text{Cr}_3^*\text{Ir}_3\text{S}_2]^{2+}$ и $[\text{Cr}_4^*\text{Ir}_4\text{S}_4]^{2+}$, которые проявляют склонность с обратимому двухэлектронному восстановлению до нейтральных комплексов.

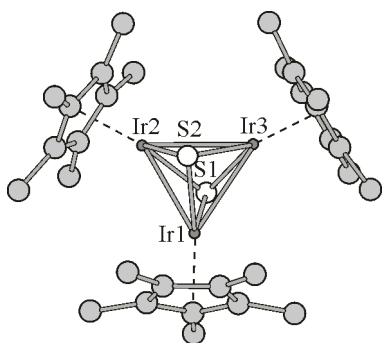


Рис. 1. Строение кластерного катиона $[\text{Cr}_3^*\text{Ir}_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$

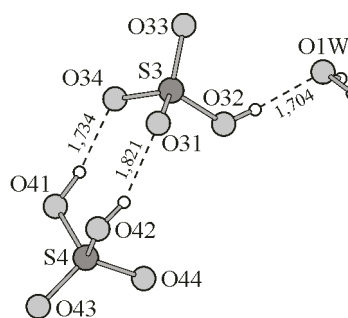


Рис. 2. Строение супрамолекулярного ассоциата $\{(\text{H}_2\text{O})(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{SO}_4)\}^-$

сов [18]. Нейтральный комплекс $[\text{Cr}_3^*\text{Ir}_3\text{S}_2]$ был получен электролизом при постоянном потенциале из $[\text{Cr}_3^*\text{Ir}_3\text{S}_2](\text{BPh}_4)_2$ в CH_3CN . Японскими исследователями была показана возможность использования этого нейтрального кластера в качестве катализатора восстановления углекислого газа в оксалат [19]. Этот факт открывает перспективы потенциального использования $[\text{Cr}_3^*\text{Ir}_3\text{S}_2]^{2+}$ в качестве катализатора для восстановления других органических субстратов. Из реакционной смеси после проведения каталитического процесса был выделен и структурно охарактеризован трехъядерный комплекс $[(\eta^5\text{-Cr}^*)_2\text{Ir}_2(\mu_3\text{-S})_2\text{Ir}(\eta^4\text{-Cr}^*)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BPh}_4)$, в котором один из циклопентадиенильных лигандов имеет η^4 -тип координации [19].

В этой работе мы попытались синтезировать смешанные S/O комплексы по реакции $[\text{Cr}^*\text{IrCl}_2]_2$ с $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ в присутствии небольших количеств воды. Однако из реакционной смеси был выделен только треугольный сульфидный кластер $[\text{Cr}_3^*\text{Ir}_3\text{S}_2]^{2+}$ (рис. 1), который кристаллизуется в виде комплекса **1**. Его структура оказалась очень интересной с точки зрения сочетания гидрофобных и гидрофильных фрагментов. Первые образованы кластерными катионами ($d(\text{Ir}-\text{Ir})_{\text{cp}} = 2,8214(2) \text{ \AA}$, $d(\text{Ir}-\text{S})_{\text{cp}} = 2,2848(1) \text{ \AA}$), обладающими объемными пентаметилциклопентадиенильными лигандами и молекулами хлороформа. Гидрофильные фрагменты включают хлорид-анионы и очень необычные супрамолекулярные ассоциаты $\{(\text{H}_2\text{O})(\text{HSO}_4) \times (\text{H}_2\text{SO}_4)\}^-$ (рис. 2).

В таком анионном ассоциате присутствуют две сильные водородные связи между двумя тетраэдрическими фрагментами $\{\text{SO}_4\}$ с расстояниями $\text{O} \dots \text{O}$ 2,587 и 2,596 \AA , кроме этого один $\{\text{SO}_4\}$ образует дополнительную короткую водородную связь с молекулой воды ($d(\text{O} \dots \text{O}) = 2,461 \text{ \AA}$). Таким образом, подобные взаимодействия могут быть описаны как связывание между H_2SO_4 , SO_4^{2-} и H_2O . Высокое качество рентгеновского эксперимента позволило локализовать атомы водорода в этом ассоциате. В кристаллической структуре $(\text{H}_3\text{O})_2\text{SO}_4$ [20] расстояния между $\text{O}(\text{SO}_4^{2-}) \dots \text{O}(\text{H}_3\text{O}^+)$ находятся в пределах 2,533—2,570 \AA . Расстояния между $\text{O}(\text{SO}_4^{2-}) \dots \text{O}(\text{H}_3\text{O}_2^+)$ составляют 2,655—2,664 \AA в другой структуре серной кислоты [21]. Внешнесферный хлорид-анион в структуре комплекса **1** связывает супрамолекулярные ассоциаты $[\text{Cr}_3^*\text{Ir}_3\text{S}_2]^{2+}$ друг с другом $d(\text{Cl} \dots \text{H}_2\text{O}) = 2,936(4)$, 2,940(4) \AA . Таким образом, можно представить возможность протонной проводимости через такие ассоциаты.

Образование **1** можно представить себе как результат последовательных стадий сульфидирования фрагмента $\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}$ с образованием катионного кластерного комплекса $[\text{Cr}_3^*\text{Ir}_3\text{S}_2]^{2+}$, гидролиза гексаметилдисилтиана с образованием H_2S и $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ и окислением сероводорода кислородом (присутствовавшим в растворенном виде в воде, добавленной в реакционную смесь). Можно предположить, что сам кластер катализирует окисление сульфида до сульфата.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 12-03-33028а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chung I., Kanatzidis M.G.* // *Chem. Mater.* – 2014. – **26**. – P. 849.
2. *Jaramillo T.F., Jorgensen K.P., Bonde J. et al.* // *Science.* – 2007. – **317**. – P. 100.
3. *Hou Y.D., Abrams B.L., Vesborg P.C.K. et al.* // *Nat. Mater.* – 2011. – **10**. – P. 434.
4. *Nahn T., Ibrahim S.K., Woi P.-M. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – **49**. – P. 1574.
5. *Kashin A.S., Ananikov V.P.* // *Topics Catal.* – 2013. – **56**. – P. 1246.
6. *Fedin V.P., Czyniewska J., Prins R., Weber T.* // *Appl. Catal. A: General.* – 2001. – **213**. – P. 123.
7. *Sokolov M.N., Fedin V.P., Sykes A.G.* In *Comprehensive Coordination Chemistry II, V.4.* – Amsterdam: Elsevier, 2003. – P. 761.
8. *Tanaka H., Mori H., Seino H. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2008. – **130**. – P. 9037.
9. *Takagi F., Seino H., Mizobe Y., Hidai M.* // *Organometal.* – 2002. – **21**. – P. 694.
10. *Kajitani H., Seino H., Mizobe Y., Hidai M.* // *Organometal.* – 2007. – **26**. – P. 3499.
11. *Casado M.A., Ciriano M.A., Edwards A.J. et al.* // *Organometal.* – 1999. – **18**. – P. 3025.
12. *Casado M.A., Ciriano M.A., Edwards A.J. et al.* // *Organometal.* – 1998. – **17**. – P. 3414.
13. *Hidai M., Kuwata S., Mizobe Y.* // *Acc. Chem. Res.* – 2000. – **33**. – P. 46.
14. *Kang J.W., Moseley K., Maitlis P.M.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1969. – **91**. – P. 5970.
15. *Sheldrick G.M.* SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction, Bruker-Nonius, 1990.
16. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. A.* – 2008. – **64**. – P. 112.
17. *Sokolov M.N., Abramov P.A.* // *Coord. Chem. Rev.* – 2012. – **256**. – P. 1972.
18. *Rauchfuss T.B.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1994. – **116**. – P. 4824.
19. *Tanaka K., Kushi Y., Tsuge K. et al.* // *Inorg. Chem.* – 1998. – **37**. – P. 120.
20. *Taesler I., Olovsson I.* // *J. Chem. Phys.* – 1969. – **51**. – P. 4213.
21. *Kjaellman T., Olovsson I.* // *Acta Crystallogr. B.* – 1972. – **28**. – P. 1692.