

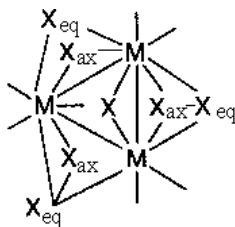
УДК 548.736

А.В. ВИРОВЕЦ, М.Н. СОКОЛОВ, И.В. КАЛИНИНА, Н.В. ПОДБЕРЕЗСКАЯ, В.Е. ФЕДОРОВ

СПЕЦИФИЧЕСКИЕ НЕВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В СТРУКТУРЕ $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_6]\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$

Исследована кристаллическая структура $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_6]\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$: сингония триклинная, $a = 10,029(2)$, $b = 10,258(3)$, $c = 14,152(2)$ Å, $\alpha = 109,21(2)$, $\beta = 106,14(1)$, $\gamma = 98,97(2)^\circ$, $V_{\text{яч}} = 1270,6(5)$ Å³, пр.гр. $P\bar{1}$, $Z=2$, $d_{\text{выч}} = 3,572$ г/см³, дифрактометр CAD-4, $\lambda\text{MoK}\alpha$, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, $N_{\text{всего}} = 4118$, $R(F) = 0,0554$, $wR(F^2) = 0,1365$ для 3057 $F_{hkl} > 4\sigma(F)$. Кластерные анионы объединены в centrosymmetric димеры с расстояниями $3S_{\text{ax}}\dots\text{I}$ $3,324(5)\div 3,473(4)$ Å. В свою очередь димеры образуют трехмерный каркас с катионами и сольватными молекулами воды в полостях за счет дополнительных контактов $S_{\text{eq}}\dots\text{I}$ и $S_{\text{ax}}\dots\text{I}$ длиной $3,624(4)\div 3,785(4)$ Å. Кроме того, имеют место водородные связи $\text{N}(\text{N}_2\text{H}_5)\dots\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ и $\text{N}(\text{N}_2\text{H}_5)\dots\text{I}$ $2,78(4)\div 2,96(8)$, $3,64(3)\div 3,75(3)$ Å. Невалентные взаимодействия полностью определяют кристаллическую структуру.

На протяжении последних лет нами систематически изучаются кластерные комплексы на основе фрагмента $[\text{M}_3(\mu_3\text{-X})(\mu_2\text{-X}_2)_3]^{4+}$, где $\text{M}=\text{Mo}$, W , $\text{X}=\text{S}$, Se (далее $\text{M}_3\text{X}_7^{4+}$):



В нем три атома халькогена лигандов X_2 лежат вблизи плоскости M_3 (их называют экваториальными, X_{eq}), а три других выходят из плоскости в сторону, противоположную μ_3 -атому халькогена (аксиальные, X_{ax}). Кроме того, каждый атом металла имеет два дополнительных координационных места, которые могут быть заняты различными лигандами, в зависимости от природы которых заряд кластера может меняться в широких пределах.

Указанные кластеры представляют особый интерес с точки зрения кристаллохимии, так как в их структурах отмечены укороченные невалентные контакты $3\text{X}_{\text{ax}}\dots\text{Y}$ (названные нами аксиальными контактами), где атомы Y принадлежат противоionsу или одноименно заряженному иону ($\text{Y}=\text{N}$, S , Se , Hal). В работе [1] показано, что порождающие их специфические невалентные взаимодействия (СНВ) играют решающую роль в формировании кристаллических структур, приводя к возникновению димеров, ассоциатов и полимерных структур, зачастую вопреки кулоновскому отталкиванию одноименно заряженных ионов.

К моменту написания [1] были известны соли анионов $[\text{Mo}_3\text{X}_7\text{Hal}_6]^{2-}$ с крупными органическими катионами типа PPh_4^+ . В работах [2, 3] нами сделана попытка исследования влияния размеров катиона на характер структуры на примере солей анионов $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Hal}_6]^{2-}$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) со сравнительно небольшим катионом Et_4N^+ . Однако до сих пор не были структурно охарактеризованы иодидные аналоги — анионы $[\text{Mo}_3\text{X}_7\text{I}_6]^{2-}$. В их солях можно ожидать образования как сильно укороченных контактов $3\text{X}_{\text{ax}}\dots\text{I}$, так и дополнительных контактов $\text{X}\dots\text{I}$ с участием как экваториальных, так и аксиальных атомов X_2 -лигандов. В настоящей работе нами исследована кристаллическая структура кластерного комплекса состава $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_6]\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (I), содержащего, с одной стороны, небольшие по размеру гидразиниевые катионы и, с другой стороны, атомы иода в роли терминальных лигандов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы соединения I выращены при охлаждении раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_6]$, полученного в соответствии с [4], и N_2H_4 в концентрированной HI в виде темно-красных прямоугольных пластинок.

Для исследования был выбран монокристалл указанной формы размером $0,04 \times 0,16 \times 0,26$ мм. Параметры триклинной элементарной ячейки и интенсивности отражений измерены при комнатной температуре по стандартной методике на автоматическом дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 с использованием излучения MoK_α : $a = 10,029(2)$, $b = 10,258(3)$, $c = 14,152(2)$ Å, $\alpha = 109,21(2)$, $\beta = 106,14(1)$, $\gamma = 98,97(2)^\circ$, $V_{\text{яч}} = 1270,6(5)$ Å³, пр.гр. $P\bar{1}$, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 3,572$ г/см³, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, всего измерено 4118 отражений, в том числе 3951 независимых ($R_{\text{int}} = 0,0390$). Поглощение ($\mu(\text{MoK}_\alpha) = 93,25$ см⁻¹) учтено с использованием трех кривых азимутального сканирования. Структура расшифрована прямым методом по программе SHELXS-86 [5] и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для всех неводородных атомов приближении по программе SHELXL-93 [6]. Атом O(2) одной из сольватных молекул воды оказался разупорядочен относительно центра инверсии и был задан в уточнение с кратностью занятости позиции, равной 0,5. Атомы водорода локализовать не удалось. Окончательные значения факторов расходимости: $R(F) = 0,0554$, $wR(F^2) = 0,1365$ для $3057 F_{\text{hkl}} > 4\sigma(F)$, $R(F) = 0,0687$, $wR(F^2) = 0,1407$, $\text{GOOF} = 0,962$ для всех независимых отражений.

Координаты атомов приведены в табл. 1, основные длины связей — в табл. 2.

Т а б л и ц а 1

Координаты атомов ($\times 10^4$) и эквивалентные тепловые параметры (Å² $\times 10^3$) в структуре I

Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}^1$
1	2	3	4	5
Mo(1)	2876(1)	740(2)	3450(1)	24(1)
Mo(2)	4855(1)	2386(1)	3010(1)	24(1)
Mo(3)	3566(1)	-449(2)	1663(1)	25(1)
I(11)	2618(1)	165(1)	5262(1)	42(1)
I(12)	158(1)	1210(2)	3362(1)	50(1)
I(21)	7764(1)	4225(1)	4115(1)	48(1)
I(22)	4356(2)	4682(1)	2407(1)	49(1)
I(31)	4492(2)	-2893(1)	640(1)	51(1)
I(32)	1583(1)	-1279(2)	-421(1)	61(1)

О к о н ч а н и е т а б л . 1

1	2	3	4	5
S(1)	2383(4)	1382(5)	1965(3)	31(1)
S(121)	5293(4)	2041(4)	4645(3)	28(1)
S(122)	3974(4)	3332(5)	4513(3)	33(1)
S(131)	3796(4)	-1332(4)	3054(3)	30(1)
S(132)	1701(4)	-1789(5)	2114(3)	37(1)
S(231)	6111(4)	612(5)	2536(3)	30(1)
S(232)	5278(4)	1215(5)	1318(3)	34(1)
N(11)	655(33)	2753(29)	6399(23)	119(10)
N(12)	2014(30)	3258(34)	7432(26)	135(11)
N(21)	-1384(35)	-2121(37)	651(28)	140(13)
N(22)	-1919(42)	-3457(53)	386(32)	185(17)
O(1)	-734(27)	4827(29)	7081(20)	140(9)
O(2) ²	42(71)	-4638(46)	-678(51)	223(39)

¹ $U_{экв}$ определен как одна треть нормализованного тензора U_{ij} .

² Кратность занятости позиции равна 0,5.

Т а б л и ц а 2

Основные длины связей (Å) в кластерном анионе в структуре I

Связь	Длина	Связь	Длина
Mo(1)—Mo(2)	2,741(2)	Mo(2)—S(232)	2,487(4)
Mo(1)—Mo(3)	2,752(2)	Mo(2)—I(21)	2,885(2)
Mo(1)—S(1)	2,352(4)	Mo(2)—I(22)	2,824(2)
Mo(1)—S(121)	2,396(4)	Mo(3)—S(1)	2,359(4)
Mo(1)—S(122)	2,465(5)	Mo(3)—S(131)	2,395(4)
Mo(1)—S(131)	2,408(4)	Mo(3)—S(132)	2,497(4)
Mo(1)—S(132)	2,506(5)	Mo(3)—S(231)	2,392(4)
Mo(1)—I(11)	2,882(2)	Mo(3)—S(232)	2,490(4)
Mo(1)—I(12)	2,817(2)	Mo(3)—I(31)	2,885(2)
Mo(2)—Mo(3)	2,752(2)	Mo(3)—I(32)	2,817(2)
Mo(2)—S(1)	2,357(4)	S(121)—S(122)	2,028(6)
Mo(2)—S(121)	2,387(4)	S(131)—S(132)	2,033(6)
Mo(2)—S(122)	2,491(4)	S(231)—S(232)	2,028(5)
Mo(2)—S(231)	2,394(4)		

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По своему строению кластерный анион, показанный на рис. 1, полностью аналогичен найденным в $(Ph_4P)_2[Mo_3S_7Cl_6]$ (II) [7] и $(Et_4N)_2[Mo_3S_7Br_6]$ (III) [3]. Так же как и в II, III, в I дисульфидные группы координированы несимметрично, и имеет место удлинение связей Mo — S_{eq} по сравнению с Mo — S_{ax} (примерно на 0,07 Å). Терминальные иодидные лиганды занимают два типа позиций — *транс*- и *цис*- по отношению к атому μ_3 -S. При этом, как и в случае II, III, длины связей Mo — I_{транс} больше, чем Mo — I_{цис}, примерно на 0,06 Å .

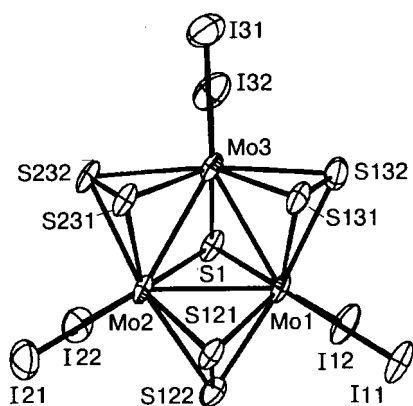


Рис. 1. Строение кластерного аниона в I (тепловые эллипсоиды 50%-й вероятности)

Как и в случаях II, III, в кристалле I образуются димеры кластерных анионов, связанных контактами $3S_{ax}...I$ (табл. 3). Они несколько превышают контакты $3S_{ax}...I$ в $[Mo_3S_7(S_2CNET_2)_3]I$ ($3,259(8) \div 3,339(8)$ Å [8]) и $[Mo_3S_7(S_2CNET_2)_3]I \cdot 1,5C_6H_6$ ($3,254 \div 3,255$ Å [9]), которым в отличие от I кулоновское взаимодействие между ионами не препятствует, а способствует. Тем не менее следует отметить, что они по-прежнему су-

щественно короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов серы и иода ($3,76$ Å [10]).

Кроме того, в структуре имеются дополнительные контакты с участием S_{eq} и S_{ax} (см. табл. 3), связывающие димеры анионов в трехмерный каркас (рис. 2), в полостях которого находятся катионы и сольватные молекулы воды.

Структура упрочняется за счет водородных связей гидразиниевых катионов с молекулами сольватной воды, с одной стороны, и терминальными атомами иода — с другой. Расстояния $N...O$ при этом составляют $2,78(4) — 2,96(8)$, а $N...I$ $3,64(3) — 3,75(3)$ Å.

Таким образом, как и ожидалось, наличие терминальных атомов иода приводит к увеличению количества невалентных контактов и росту роли СНВ в формировании кристаллической структуры. Этот эффект столь велик, что не позволяет, к сожалению, выявить независимо роль уменьшения радиуса катионов. Можно лишь предположить, что в случае катионов большего размера образование столь плотного трехмерного каркаса кластерных анионов могло бы быть затруднено. Для выявления роли, которую играет радиус катиона, требуются дальнейшие исследования.

Т а б л и ц а 3

Невалентные контакты (Å) с участием атомов серы и иода в структуре I

Контакт	Операция симметрии	Длина
Аксиальные контакты $3S_{ax}...I$		
I(11)...S(121')	$1-x, -y, 1-z$	3,324(5)
I(11)...S(131')	$1-x, -y, 1-z$	3,473(4)
I(11)...S(231')	$1-x, -y, 1-z$	3,422(5)
Контакты $S_{ax}...S_{ax}$		
S(131)...S(121')	$1-x, -y, 1-z$	3,476(7)
Контакты $S_{eq}...I$		
I(21)...S(122')	$1-x, 1-y, 1-z$	3,624(4)
I(31)...S(232')	$1-x, -y, 1-z$	3,751(6)
I(32)...S(232')	$1-x, -y, 1-z$	3,707(5)
Контакты $S_{eq}...S_{eq}$		
S(122)...S(122')	$1-x, 1-y, 1-z$	3,312(5)
Контакты $S_{ax}...I$		
I(12)...S(231')	$x-1, y, z$	3,785(4)

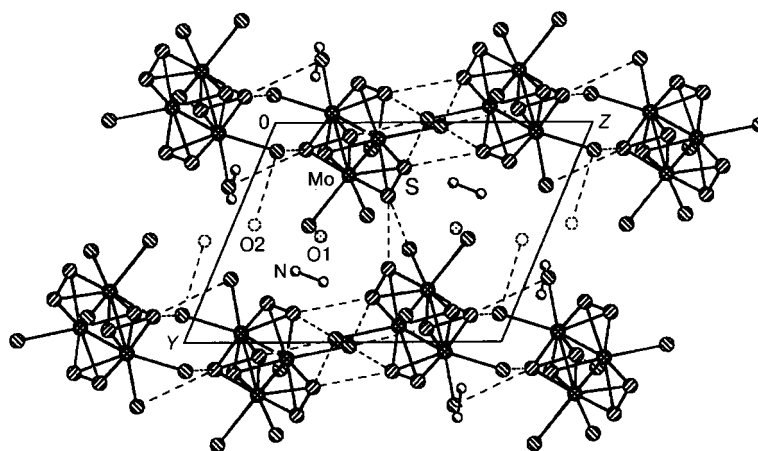


Рис. 2. Упаковка ионов в кристаллической решетке (I).
Атомы кислорода разупорядоченной молекулы воды показаны штриховыми шарами. Укороченные невалентные контакты показаны штриховыми линиями

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта INTAS-93-2705(ekt).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вировец А.В., Подберезская Н.В. // Журн. структур. химии. – 1993. – **34**, № 2. – С. 150 – 167.
2. Fedin V.P., Müller A., Philipek K. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 1994. – **223**, N 1. – P. 5 – 7.
3. Вировец А.В., Лаега М., Кребс Б. и др. // Журн. структур. химии. – 1996. – **37**, № 4. – С. 773 – 782.
4. Fedin V.P., Sokolov M.N., Mironov Yu.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 1990. – **167**, N 1 – P. 39 – 42.
5. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 1990. – **A46**. – P. 467 – 473.
6. Sheldrick G.M. // Ibid. – 1993. – **A49** (Suppl.). – P. C53.
7. Вировец А.В., Словохотов Ю.Л., Стручков Ю.Т. и др. // Координац. химия. – 1990. – **16**, № 3. – С. 332 – 338.
8. Zimmerman H., Hegetschweiller K., Keller T. et al. // Inorg. Chem. – 1991. – **30**. – P. 4336 – 4341.
9. Федин В.П., Мюллер А., Бёге Х. и др. // Журн. неорган. химии. – 1993. – № 10. – С. 1677 – 1682.
10. Вайнштейн Б.К. Современная кристаллография. – М.: Наука, 1979. – С. 86.

Институт неорганической
химии СО РАН
630090, г. Новосибирск,
просп. ак. Лаврентьева, 3
E-mail: borisov@che.nsk.su

Статья поступила
6 мая 1997 г.