

УДК 548.736:549.737:539.26

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ С УЧАСТИЕМ
 Ca^{2+} , $[\text{Mo}_3\text{O}_2\text{S}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$, $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_{6,75}\text{Br}_{0,25}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$ И КУКУРБИТ[6]УРИЛА**© 2010 П.А. Абрамов^{1*}, С.А. Адонин², Е.В. Пересыпкина¹, 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 10 августа 2009 г.

Получены и структурно охарактеризованы аддукты кукурбит[6]урилы с Ca^{2+} и треугольными кластерными хлороаквакомплексами, $(\text{H}_9\text{O}_4)_2(\text{H}_7\text{O}_3)_2[(\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_5)_2(\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12})]\text{Cl}_8 \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$ (**1**) и $[(\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_5)_2(\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12})][\text{Mo}_3\text{O}_2\text{S}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_3]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (**2**). В структурах обоих соединений присутствуют полимерные катионы состава $\{[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n]_2^{2+} \text{CB}[6]\}_\infty$, образующие бесконечные колонны, пространство между которыми заполнено анионами Cl^- (в **1**) и $[\text{Mo}_3\text{O}_2\text{S}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$ (в **2**). Получен и структурно охарактеризован комплекс $(\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_5\text{O}_2)[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_{6,25}\text{Br}_{0,25}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**3**).

Ключевые слова: кальций, кластеры, молибден, сера, аквакомплексы, кукурбитурил, кристаллическая структура.

Трехъядерные кластерные аквакомплексы $[\text{M}_3\text{Q}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{Q} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) в солянокислых растворах образуют набор хлороаквакомплексов $[\text{M}_3\text{Q}_4\text{Cl}_x(\text{H}_2\text{O})_{9-x}]^{(4-x)+}$ ($x = 0-9$), изолировать и структурно охарактеризовать которые удалось лишь при использовании супрамолекулярного подхода, основанного на образовании комплементарных связей между карбонильными группами макроциклического кавитанда кукурбит[6]урилы и молекулами воды хлороаквакомплексов [1]. При этом для сохранения полной комплементарности необходимо, чтобы x не превышало 3. При нарушении этого принципа (в случае хлороаквакомплексов с высокой степенью замещения H_2O на Cl) образуются менее устойчивые супрамолекулярные комплексы, которые далеко не всегда можно выделить в твердую фазу. Единственным исключением является комплекс $[\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{Cl}_5(\text{H}_2\text{O})_4]^-$, выделенный в виде $(\text{H}_3\text{O})_2 \times \{[\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{Cl}_5(\text{H}_2\text{O})_4]_2(\text{CB}[6])\} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, в структуре которого водородные связи между кукурбитурилом и хлороаквакомплексом вообще не образуются, а кластерные анионы располагаются в пустотах между слоями, образованными молекулами кавитанда [2]. Использование более крупного кукурбит[8]урилы позволило выделить продукты с еще большим значением x (до 7) в результате размещения кластерных хлороаквакомплексов в пустотах между большими молекулами кавитанда [3]. В настоящей работе мы изучили возможность включения кластерных анионных хлороаквакомплексов в пустоты между полимерными катионными цепочками, которые должны образовываться ионами Ca^{2+} с кукурбит[6]урилом, а также выделения хлороаквакомплексов с максимально возможной степенью замещения воды на хлорид.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные солянокислые растворы $[\text{Mo}_3\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ получали по известной методике [4]. $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]$ получен согласно [5]. Кукурбит[6]урил получен по методике [6]. Остальные реагенты использовались без дополнительной очистки.

* E-mail: abramov@niic.nsc.ru

Синтез $(\text{H}_9\text{O}_4)_2(\text{H}_7\text{O}_3)_2[(\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_5)_2(\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12})]\text{Cl}_8 \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$ (1). К 1 мл раствора СВ[6] в 4 М НСl прилили 1 мл раствора CaCl_2 ($2 \cdot 10^{-3}$ М). При стоянии на воздухе образуются бесцветные кристаллы, состав и структура которых были определены методом РСА. Выход 70 %.

Синтез $[(\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_5)_2(\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12})][\text{Mo}_3\text{O}_2\text{S}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_3]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (2). К 2 мл раствора $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S})(\mu_2\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ в 4 М НСl ($2 \cdot 10^{-3}$ М) добавили 1 мл раствора СВ[6] (10 мг в 5 мл) и 2 мл раствора CaCl_2 ($2 \cdot 10^{-3}$ М). Медленное упаривание приводит к выпадению зеленых кристаллов, состав и структура которых были определены методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Выход 90 %.

Синтез $(\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_5\text{O}_2)[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_{6,25}\text{Br}_{0,25}(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot (\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3). К 1,0 г (0,8 ммоль) $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]$ добавили 0,28 г (2,4 ммоль) L-валина, 0,7 мл 50 % раствора Et_4NOH и кипятили в 20 мл ацетонитрила при перемешивании в течение 1 ч. Растворитель удалили при пониженном давлении на роторном испарителе, и твердый остаток экстрагировали 10 мл хлористого метилена. Экстракт упарили и добавили 10 мл 1М НСl, полученный светло-зеленый раствор профильтровали. К фильтрату добавили 5,0 мг (5 мкмоль) кукурбит[6]урилы, растворенные в минимальном количестве 4 М НСl. При упаривании раствора на воздухе в течение трех недель получены зелено-коричневые кристаллы комплекса, структура и состав которых были определены методом РСА.

Рентгеноструктурное исследование. Строение соединений 1—3 установлено методом РСА по стандартной методике на автоматическом четырехкратном дифрактометре Bruker X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором, при пониженной температуре с использованием излучения молибденового анода ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом φ -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов до $2\theta = 55^\circ$. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [7]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELX-97 [8]. Атомы водорода молекул кукурбитурилы уточнены в геометрически рассчитанных позициях. В структуре 1 и 3 атомы водорода молекул воды и оксониевых ионов локализованы из разностного синтеза электронной плотности (в 3 — по массиву с участием рефлексов с $2\theta < 40^\circ$) и уточнены с тепловыми параметрами, равными $U = 1,2U(\text{O})$, в 3 — с наложением геометрических ограничений. В структуре 2 атомы водорода молекул воды не локализованы. Относительные веса позиций, статистически занятых атомами хлора и координированными молекулами воды в 2, а также атомами хлора и брома в 3, уточнялись при фиксированных параметрах тепловых смещений, а затем фиксировались в уточненных значениях: соотношения Cl/O в 2 составили 0,67/0,33, а Cl/Br в 3 — 0,75/0,25. Позиции разупорядоченных атомов в структуре обоих соединений разделить не удалось, поэтому они уточнялись с приравненными координатами и параметрами тепловых смещений. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, основные геометрические характеристики — в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кукурбит[6]урил ($\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12}$, СВ[6]) является макроциклическим кавитандом, обладающим двумя гидрофильными порталами и полостью. Каждый портал формируют шесть карбонильных атомов кислорода, которые способны к образованию водородных связей либо к прямой координации ионов металлов. В структуре 1 Ca^{2+} координирует СВ[6] таким образом, что образуется координационный полимерный катион $\{[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4]_2^{2+} \text{СВ}[6]\}_\infty$ (рис. 1). При этом два катиона кальция координируют атомы кислорода порталов двух молекул кукурбит[6]урилы, причем каждый катион Ca^{2+} координирует один атом кислорода молекулы кукурбитурилы и два атома кислорода соседней молекулы кукурбитурилы (Ca—O 2,34—2,41 \AA). Остальные координационные места каждого катиона занимают четыре молекулы воды (Ca—O 2,390(2)—2,482(1) \AA), которые образуют прочные водородные связи как с молекулами воды, так и с атомами кислорода порталов кавитанда. Таким образом, формируются бесконечные колонны, на-

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1—3

	1	2	3
Соединение			
Брутто-формула	$\text{C}_{36}\text{H}_{89,34}\text{Ca}_2\text{Cl}_8\text{N}_{24}\text{O}_{36,67}$	$\text{C}_{36}\text{H}_{94}\text{Ca}_2\text{Cl}_{12}\text{Mo}_6\text{N}_{24}\text{O}_{45}\text{S}_4$	$\text{C}_{37}\text{H}_{73}\text{Br}_{0,25}\text{Cl}_{8,75}\text{Mo}_3\text{N}_{24}\text{O}_{28}\text{S}_4$
Мол. масса	1809,13	2792,79	2048,42
Температура, К	150,0(2)	150,0(2)	90,0(2)
Излучение γ , Å	MoK_α (0,71073)	MoK_α (0,71073)	MoK_α (0,71073)
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$C2/c$	$P2_1/n$
a , Å	10,3963(2)	30,4361(12)	16,1651(6)
b , Å	13,9150(4)	10,4393(4)	17,5631(7)
c , Å	14,2432(4)	33,4856(18)	24,5760(7)
α , град.	65,3250(10)	90	90
β , град.	83,3760(10)	115,2980(10)	99,6230(10)
γ , град.	79,8410(10)	90	90
V , Å ³	1840,98(8)	9619,1(7)	6879,2(4)
Z	1	4	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,632	1,928	1,978
μ , мм ⁻¹	0,551	1,383	1,245
$F(000)$	943	5592	4138
Размеры кристалла, мм	0,18×0,10×0,10	0,10×0,05×0,05	0,21×0,13×0,04
Область сбора данных по θ , град.	1,58—27,5	1,48—25,0	1,68—27,5
Интервалы индексов отражений	$-8 \leq h \leq 13$, $-18 \leq k \leq 17$, $-18 \leq l \leq 18$	$-36 \leq h \leq 32$, $-12 \leq k \leq 8$, $-37 \leq l \leq 40$	$-21 \leq h \leq 21$, $-22 \leq k \leq 22$, $-30 \leq l \leq 25$
Измерено отражений	14343	26681	53237
Независимых отражений	8305 ($R_{\text{int}} = 0,0230$)	9129 ($R_{\text{int}} = 0,0396$)	14907 ($R_{\text{int}} = 0,0535$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	6843	6967	6967
Число уточняемых параметров	564	596	1073
GOOF	1,046	1,037	1,012
R_1 (по $ F $ для отражений с $I > 2\sigma(I)$)	0,0372	0,0596	0,0426
wR_2 (по $ F ^2$ для всех отражений)	0,0991	0,1954	0,1076
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-0,485/0,574	-1,015/2,582	-0,733/1,883

правленные вдоль кристаллографической оси a . В структуре **1** можно условно выделить слои катионов кальция и слои из молекул кавитанда. Такая структура предполагает наличие полостей и каналов, что является родственной чертой со структурами клатратов. Аналогичный поликатион обнаружен в соединениях $[\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2]_2(\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12}) \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ [6] и $\{[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HSO}_4) \times (\text{CH}_3\text{OH})]_2(\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12})\}(\text{HSO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [9].

Образование структур с достаточно просторными каналами может быть использовано для выделения анионных форм кластерных комплексов из солянокислых растворов. При этом возможно как образование катионной матрицы с последующей диффузией кластерных анионов, так и темплатное образование катионной матрицы. Действительно, при добавлении CaCl_2 и СВ[6] к раствору кластерного оксоиокомплекса $\text{Mo}_3\text{O}_2\text{S}_2^{4+}$ в 4 М HCl , содержащему смесь

Некоторые длины связей в структурах 1—3

1		2		3	
Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
Ca(1)—O(1)	2,3869(17)	Ca(1)—O(11)	2,442(5)	Mo(3)—Cl(32)	2,504(2)
Ca(1)—O(2)	2,4741(18)	Ca(1)—O(21)	2,413(5)	Mo(3)—O(33M)/Cl(33) ³	2,353(5)
Ca(1)—O(3)	2,4400(16)	Ca(1)—O(22c)	2,465(5)	Mo(1)—Mo(2)	2,7668(5)
Ca(1)—O(4)	2,4197(17)	Ca(1)—O(5w)	2,494(6)	Mo(1)—Mo(3)	2,7730(5)
Ca(1)—O(5)	2,9225(19)	Ca(1)—O(8w)	2,374(6)	Mo(2)—Mo(3)	2,7536(6)
Ca(1)—O(11)	2,3411(14)	Ca(1)—O(10w)	2,577(8)	Mo(1)—S(1)	2,3382(12)
Ca(1)—O(12a) ¹	2,4102(14)	Ca(1)—O(11w)	2,424(6)	Mo(1)—S(2)	2,2929(11)
Ca(1)—O(32b)	2,4034(14)	Ca(1)—O(12w)	2,437(6)	Mo(1)—S(3)	2,2738(12)
O(1)—H(11)	0,77(3)	Mo(1)—Mo(2)	2,6341(9)	Mo(2)—S(1)	2,3483(12)
O(1)—H(12)	0,88(3)	Mo(1)—Mo(3)	2,6146(9)	Mo(2)—S(2)	2,2776(12)
O(2)—H(21)	0,78(3)	Mo(2)—Mo(3)	2,7076(9)	Mo(2)—S(4)	2,2437(13)
O(2)—H(22)	0,86(3)	Mo(1)—S(1)	2,344(2)	Mo(3)—S(1)	2,3289(12)
O(3)—H(31)	0,89(3)	Mo(2)—S(1)	2,3369(19)	Mo(3)—S(3)	2,2968(12)
O(3)—H(32)	0,82(3)	Mo(2)—S(2)	2,238(2)	Mo(3)—S(4)	2,2576(13)
O(4)—H(41)	0,77(3)	Mo(3)—S(1)	2,344(2)	Mo(1)—Cl(11)	2,4929(11)
O(4)—H(42)	0,85(3)	Mo(3)—S(2)	2,274(2)	Mo(1)—Cl(12)/Br(12) ⁴	2,5856(10)
O(5)—H(51)	0,80(3)	Mo(1)—O(1)	1,989(6)	Mo(1)—Cl(13)	2,6320(11)
O(5)—H(52)	0,90(3)	Mo(1)—O(2)	1,937(5)	Mo(2)—Cl(21)	2,5297(11)
		Mo(2)—O(1)	2,027(5)	Mo(3)—Cl(31)	2,5357(13)
		Mo(3)—O(2)	1,931(6)	Mo(3)—Cl(32)	2,5230(12)
		Mo(1)—Cl(11)	2,489(3)	Mo(3)—Cl(33)	2,5849(11)
		Mo(1)—Cl(12)	2,492(2)	Mo(2)—O(21M)	2,220(3)
		Mo(1)—O(13M)	2,184(6)	Mo(2)—O(22M)	2,172(3)
		Mo(2)—O(23M)	2,219(5)	O(21M)—H(21A)	0,89(7)
		Mo(2)—Cl(21)	2,484(2)	O(21M)—H(21B)	0,78(7)
		Mo(2)—Cl(22)/O(22M) ²	2,472(2)	O(22M)—H(23A)	0,80(7)
		Mo(3)—Cl(31)	2,493(2)	O(22M)—H(23B)	0,79(7)

¹ Коды симметрии, которыми размножены атомы: (a) $x-1, y, z$; (b) $-x+1, -y, -z$; (c) $x, y-1, z$.² Позиция заселена статистически атомами Cl(22) и O(22M) с весами 0,67 и 0,33 соответственно.³ Позиция заселена статистически атомами O(33M) и Cl(33) с весами 0,67 и 0,33 соответственно.⁴ Позиция заселена статистически атомами Cl(12) и Br(12) с весами 0,75 и 0,25 соответственно.

аквахлорокомплексов $[\text{Mo}_3\text{O}_2\text{S}_2\text{Cl}_{9-x}(\text{H}_2\text{O})_x]^{(4-x)+}$, включающую как катионные, так и анионные формы (при добавлении СВ[6] в отсутствие CaCl_2 из таких растворов был выделен $\{[\text{Mo}_3\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3]_2\text{Cl}_2\}\text{СВ}[6] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, в котором атомы кислорода карбонильных групп порталов кукурбитурила образуют комплементарные водородные связи с молекулами воды, находящимися в *цис*-положении к шапочному атому серы [10]), происходит кристаллизация продукта состава $[(\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_5)_2(\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12})][\text{Mo}_3\text{O}_2\text{S}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_3]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (**2**) (рис. 2). В структуре **2** катионы кальция и молекулы кавитанда также образуют колонны вдоль кристаллографической оси *b*. Молекулы кукурбитурила наклонены относительно оси колонны (ось проходит через катионы кальция) на 7° . Соседние колонны связаны центром инверсии. Это приводит к тому, что соседние молекулы СВ[6] наклонены в противоположные стороны, формируя полости для объемных кластерных анионов. Интересно, что такое поведение (искажение структуры "хозяина" под дей-

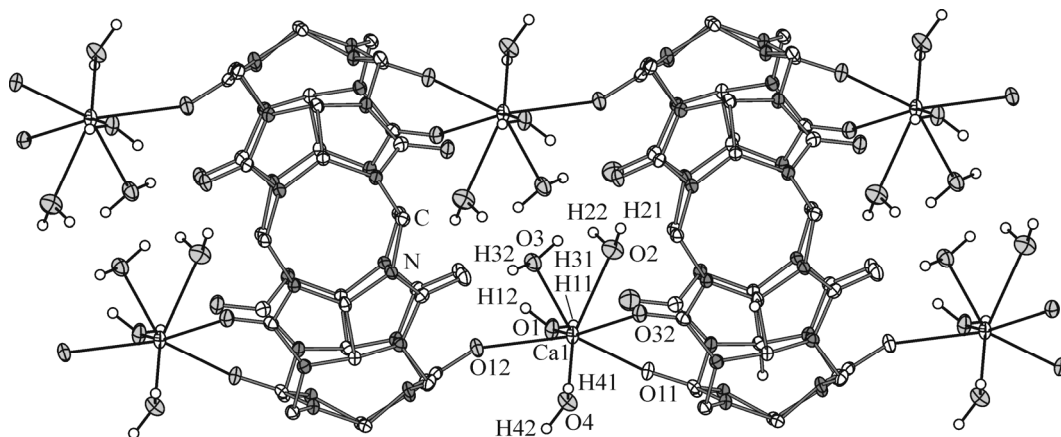


Рис. 1. Фрагмент полимерного катиона $\{[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4]_2^+ \text{CB}[6]\}_\infty$ в структуре комплекса **1**

ствием стерических требований "гостя") типично для клатратов. Координация Ca^{2+} в **2** несколько отличается от таковой в **1**: в отличие от **1**, каждый ион Ca^{2+} координирован не 4, а 5 молекулами воды.

Соединение $(\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_5\text{O}_2)[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_{6,25}\text{Br}_{0,25}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**3**) представляет собой редкий пример анионного хлороаквакомплекса, выделенного в присутствии СВ[6]. За исключением $(\text{H}_3\text{O})_2\{[\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{Cl}_5(\text{H}_2\text{O})_4]_2(\text{CB}[6])\} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ [2], такие комплексы удавалось выделить только в присутствии СВ[8], чему способствует, по-видимому, больший размер кавитанда, обеспечивающий более эффективную упаковку. Описаны также аддукты, содержащие анионы $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$ и $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_7(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$ [11]. В структуре **3** молекула кукурбит[6]урилла закрыта с обеих сторон "крышками" ионов H_7O_3^+ . Эти ионы имеют обычную геометрию ($\text{O} \dots \text{O}$ 2,44—2,60 Å) и образуют водородные связи с пятью из шести атом кислорода порталов СВ[6] ($\text{O} \dots \text{O}$ 2,60—2,80 Å), а также с одной из молекул воды ($\text{O} \dots \text{O}$ 2,92 Å). Структурная роль ионов H_7O_3^+ в **3** отличается от таковой в соединениях $(\text{H}_7\text{O}_3)_4[\text{MCl}_4]_2 \times \text{Cl}_2(\text{CB}[6]) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}$) [12], в которых они димеризуются так, что оба портала кукурбитурилла закрыты с обеих сторон необычными ассоциатами $\text{H}_{14}\text{O}_6^{2+}$ [13]. Внутри полости кукурбитурилла находится гостевая молекула хлористого метилена, разупорядоченная по двум позициям. Наличие статистики Cl/Br 0,75/0,25 в составе аниона $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_{6,25}\text{Br}_{0,25}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$ подразумевает присутствие в структуре $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_7(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$ и $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_6\text{Br}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$, которые находятся в виде $1c^2cd^23cd^2$ изомеров в отличие от $1cd^2cd^3cd^2$ изомера $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_7(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$ в кристалличе-

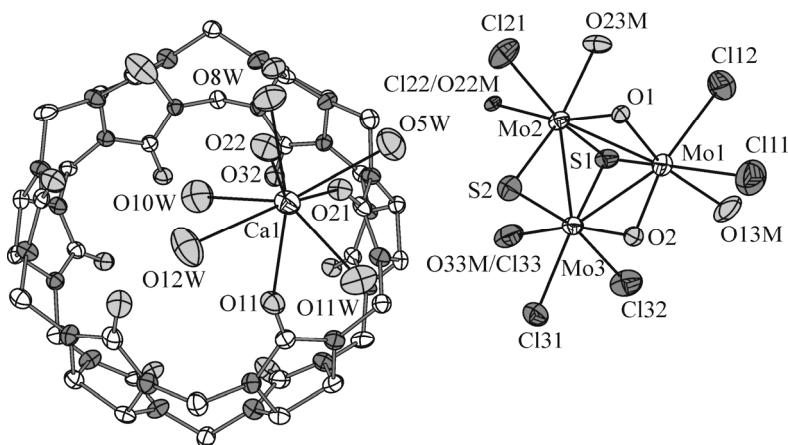


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры комплекса **2**

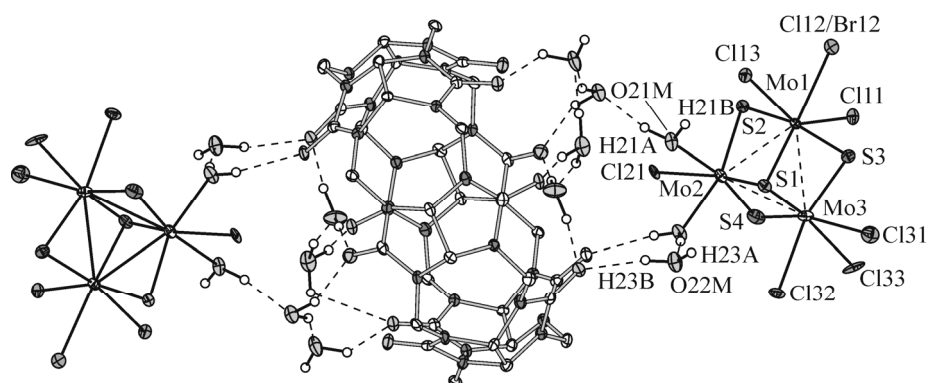


Рис. 3. Катион H_7O_3^+ как связующее звено между молекулой СВ[6] и кластерным анионом структуре комплекса **3**

ской структуре $(\text{H}_3\text{O})_8\{[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_7(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CB}[8])\}\text{Cl}(\text{PdCl}_4)\cdot 29\text{H}_2\text{O}$ [11]. Это, по-видимому, связано с тем, что в такой конфигурации две молекулы воды в *цис*-положении могут принимать участие в образовании водородных связей, приводящих к супрамолекулярным анионным ассоциатам типа $\{\text{CB}[6](\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}_7(\text{H}_2\text{O})_2]\}$ (рис. 3). Расстояния в кластерном ядре $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ в **3** обычные.

Таким образом, в настоящей работе впервые определено строение кластерного аниона $[\text{Mo}_3\text{O}_2\text{S}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$. Получены новые координационные полимеры, основанные на поликатионных цепях типа $\text{Ca}-\text{CB}[6]-\text{Ca}-\text{CB}[6]\dots$, и показана возможность их использования для селективного извлечения анионных кластерных форм.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Н.В. Куратьевой за проведение рентгеноструктурного эксперимента для **1** и **2**.

П.А. Абрамов благодарит фирму Хальдор-Топсо за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколов М.Н., Дыбцев Д.Н., Федин В.П. // Изв. АН. Сер. хим. – 2003. – С. 987 – 1004.
2. Fedin V.P., Sokolov M.N., Dybtsev D.N. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2002. – **331**. – P. 31 – 38.
3. Чубарова Е.В., Соколов М.Н., Самсоненко Д.Г. и др. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**. – С. 948 – 954.
4. Martinez M., Ooi B.-L., Sykes A.G. // J. Amer. Chem. Soc. – 1987. – **109**. – P. 4615 – 1619.
5. Fedin V., Mironov Y., Sokolov M. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 1990. – **167**. – P. 39.
6. Freeman W.A., Mock W.L., Shih N.-L. // J. Amer. Chem. Soc. – 1981. – **103**. – P. 7367.
7. Sheldrick G.M. SADABS v. 2.01, Bruker Area Detector Absorption Correction Program. – Bruker AXS. – Madison, Wisconsin, USA, 1998.
8. Sheldrick G.M. SHELX-97, Release 97-2. – Germany, Göttingen University, 1998.
9. Самсоненко Д.Г., Шаронова А.А., Соколов М.Н. и др. // Координац. химия. – 2001. – **27**, № 1. – С. 12 – 17.
10. Abramov P.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2010. – в печати
11. Чубарова Е.В., Самсоненко Д.Г., Платас Х.Г. и др. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**. – С. 950.
12. Virovets A.V., Samsonenko D.G., Sokolov M.N. et al. // Acta Crystallogr. E. – 2000. – **57**. – P. m33 – m34.
13. Bernal I., Mukhopadhyay U., Virovets A.V. et al. // Chem. Comm. – 2005. – P. 3791 – 3792.