

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.77; 546.22; 546.98; 548.73; 541.49

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  $K_2[Mo_3(PdPPh_3)_4(C_2O_4)_3(H_2O)_3] \cdot 0,5H_2O$ 

© 2008 А.Л. Гушин, М.Н. Соколов\*, Д.Ю. Наумов, В.П. Федин

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 21 ноября 2007 г.*

Взаимодействием  $[Mo_3S_4(C_2O_4)_3(H_2O)_3]^{2-}$  с  $PdCl_2$  и  $NH_4H_2PO_2$  в качестве восстановителя, с последующим добавлением  $PPh_3$ , получен оксалатный кубановый кластерный комплекс  $[Mo_3(PdPPh_3)_4(C_2O_4)_3(H_2O)_3]^{2-}$ , выделенный и структурно охарактеризованный в виде  $K_2[Mo_3(PdPPh_3)_4(C_2O_4)_3(H_2O)_3] \cdot 0,5H_2O$ .

**Ключевые слова:** молибден, палладий, халькогенидные кластеры, кубановые кластеры, рентгеноструктурный анализ.

Интерес к кластерам с кубановым остовом  $M_3M'Q_4$  ( $M = Mo, W$ ;  $Q = S, Se$ ;  $M' = Ru, Os, Ir, Ni, Pd, Pt$  и другие) вызван необычной реакционной способностью гетерометалла в кластере и широкими возможностями модификации свойств кластера путем варьирования основного металла ( $Mo, W$ ), мостиковых атомов халькогена и координированных к  $Mo$  или  $W$  лигандов [ 1 ]. Никель- и палладийсодержащие кластеры этого семейства показывают каталитическую активность в ряде реакций (присоединение карбоновых кислот и спиртов к алкинам, циклизация ацетиленкарбоновых кислот в лактоны, гидрообессеривание производных тиофена), вызывают изомеризацию гидрофосфорильных соединений в соответствующие пирамидальные таутомеры, в мягких условиях координируют  $\pi$ -акцепторные лиганды ( $CO$ , алкены, алкины) [ 2—8 ]. Тем не менее, набор палладийсодержащих кластеров этого типа остается весьма ограниченным: описаны преимущественно аквакомплексы типа  $[Mo_3(PdL)_4(H_2O)_9]^{4+}$  (существенным недостатком которых является необходимость работы в сильнокислой среде, чтобы подавить необратимый гидролиз),  $[Mo_3(PdPPh_3)_4(C_2O_4)_3(H_2O)_5Cl_4]$ , циклопентаденильные производные, а также  $[Mo_3(PdCl)_4(tacn)_3]Cl_3$  ( $tacn$  — 1,4,7-триазабициклононан) [ 6, 9—11 ]. Этот кластер катализирует циклизацию алкиновых кислот в еноллактоны и стереоспецифичное присоединение метанола к метилпропиолату с высокой эффективностью [ 12 ].

В настоящей работе мы сообщаем о получении нового оксалатного кластерного комплекса  $[Mo_3(PdPPh_3)_4(C_2O_4)_3(H_2O)_3]^{2-}$ , выделенного в виде калиевой соли состава  $K_2[Mo_3(PdPPh_3)_4(C_2O_4)_3(H_2O)_3] \cdot 0,5H_2O$ , для которой был выполнен РСА.

**Экспериментальная часть.**  $K_2[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-S_2)_3(C_2O_4)_3] \cdot 0,5KBr \cdot 3H_2O$  получали по методике, описанной в работе [ 13 ].  $PPh_3$  перекристаллизовывали из горячего этанольного раствора. Остальные вещества были реактивной чистоты и использовались без дополнительной очистки. Растворители очищали по стандартным методикам.

Колебательные спектры в диапазоне  $4000—400\text{ см}^{-1}$  регистрировали в таблетках  $KBr$  на приборе Scimitar FTS 2000 с разрешением  $1\text{ см}^{-1}$ . Электроспрей-масс-спектр (ESI-MS) записывали на масс-спектрометре Quattro LC (квадруполь-гексаполь-квадруполь; Micromass, Manchester, UK) [ 14 ].

**Синтез**  $K_2[Mo_3(PdPPh_3)_4(\mu_3-S)_4(C_2O_4)_3(H_2O)_3] \cdot 0,5H_2O$ . К 10 мл водного раствора  $K_2[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-S_2)_3(C_2O_4)_3] \cdot 0,5KBr \cdot 3H_2O$  (0,13 г, 0,13 ммоль) добавляли 10 мл раствора три-

\* E-mail: caesar@che.nsk.su

Основные кристаллографические характеристики и детали рентгеноструктурного эксперимента для  $K_2[Mo_3(PdPPh_3)_4S_4(C_2O_4)_3(H_2O)_3] \cdot 0,5H_2O$

Номер депозита	667752	$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1,3476
Брутто-формула	$C_{24}H_{22}K_2Mo_3O_{15,5}PPdS_4$	Температура, К	150
Молекулярная масса	1190,08	Дифрактометр	Bruker-Nonius X8 Apex CCD
Сингония	Кубическая	$\lambda$ , Å	0,71073 (MoK $\alpha$ )
Пространственная группа	$I\bar{4}3m$	$2\theta_{max}$ , град.	65,12
Параметры ячейки, Å	22,7214(4)	Диапазон $h, k, l$	$-34 \leq h \leq 32, -34 \leq k \leq 17, -32 \leq l \leq 34$
$V$ , Å <sup>3</sup>	11730,2(4)	$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1,280
$Z$	8	$R$ -факторы по $F_0 > 4\sigma(F_0)$	$R_1 = 0,0579, wR_2 = 0,1950$

фенилфосфина в хлороформе (0,20 г, 0,76 ммоль). Реакционную смесь интенсивно перемешивали на магнитной мешалке в течение 12 ч в закрытой колбе, затем еще до полного испарения хлороформа в открытой колбе. Белый осадок отфильтровывали и к полученному зеленому раствору  $[Mo_3S_4(C_2O_4)_3(H_2O)_3]^{2-}$  добавляли  $PdCl_2$  (0,031 г, 0,17 ммоль) и  $NH_4H_2PO_2$  (0,016 г, 0,19 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 5 ч, затем добавляли 10 мл раствора  $PPh_3$  в хлороформе (0,070 г, 0,27 ммоль) и перемешивали еще 12 ч. Полученный коричневый раствор отфильтровывали и фильтрат медленно упаривали на воздухе. Кристаллический осадок отфильтровывали и промывали этанолом. Выход 0,080 г (52 %).

ИК (4000—400 см<sup>-1</sup>): 3428 ср, 3060 сл, 1728 с, 1707 оч.с, 1672 оч.с, 1586 ср, 1484 ср., 1436 с, 1368 с, 1346 с, 1208 сл, 1187 ср, 1108 с, 997 ср, 933 ср, 897 ср, 790 с, 757 ср, 723 с, 689 с, 527 с, 458 сл.

Масс-спектр ( $H_2O$ ):  $[Mo_3(PdPPh_3)_4S_4(C_2O_4)_3]^{2-}$  ( $m/z = 524$ ).

**Рентгеноструктурное исследование.** Строение  $K_2[Mo_3(PdPPh_3)(\mu_3-S)_4(C_2O_4)_3(H_2O)_3] \cdot 0,5H_2O$  определено методом РСА. Дифракционные данные получены на четырехкружном автоматическом дифрактометре Bruker X8 APEX [15] с двухкоординатным CCD-детектором; излучение  $MoK\alpha$  ( $\lambda = 0,71073$  Å); графитовый монохроматор. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного эксперимента приведены в табл. 1. Поглощение учтено полуэмпирически, основываясь на интенсивностях эквивалентных рефлексов по программе SADABS [15]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [16]. Атомы водорода в молекулах  $H_2O$  и  $PPh_3$  не локализованы. CIF файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в CCDC под номером 667752, откуда может быть свободно получен по запросу на следующем интернет-сайте: [www.ccdc.cam.ac.uk/deposit](http://www.ccdc.cam.ac.uk/deposit).

**Обсуждение результатов.** Добавлением к водному раствору  $[Mo_3S_4(C_2O_4)_3(H_2O)_3]^{2-}$  (генерировался *in situ* из  $[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-S_2)_3(C_2O_4)_3]^{2-}$  и  $PPh_3$ , как описано в [17]) твердых  $PdCl_2$  и  $NH_4H_2PO_2$  в присутствии трифенилфосфина получен кубановый комплекс  $[Mo_3(PdPPh_3)_4S_4(C_2O_4)_3(H_2O)_3]^{2-}$  (рис. 1), выделенный в виде калиевой соли. В этом случае происходит восстановление Pd(II) гипофосфитом до Pd(0), его включение в кластер и координация  $PPh_3$  по атому палладия. Колебательные спектры показывают типичную картину, характерную для бидентатно-координированных оксалатных лигандов [13].

В электроспрей-масс-спектре наблюдается только один сигнал, обусловленный двухзарядным анионом  $[Mo_3(PdPPh_3)_4S_4(C_2O_4)_3]^{2-}$  ( $m/z = 524$ ) после потери трех молекул воды исходной формой  $[Mo_3(PdPPh_3)_4S_4(C_2O_4)_3(H_2O)_3]^{2-}$ .

Кристаллическая структура  $K_2[Mo_3(PdPPh_3)_4S_4(C_2O_4)_3(H_2O)_3] \cdot 0,5H_2O$  определена методом РСА. Структура содержит катионы  $K^+$ , кластерные анионы  $[Mo_3(PdPPh_3)_4S_4(C_2O_4)_3(H_2O)_3]^{2-}$  и молекулы воды (рис. 2). Интересно, что при этом молекулы воды расположены в центре гидро-

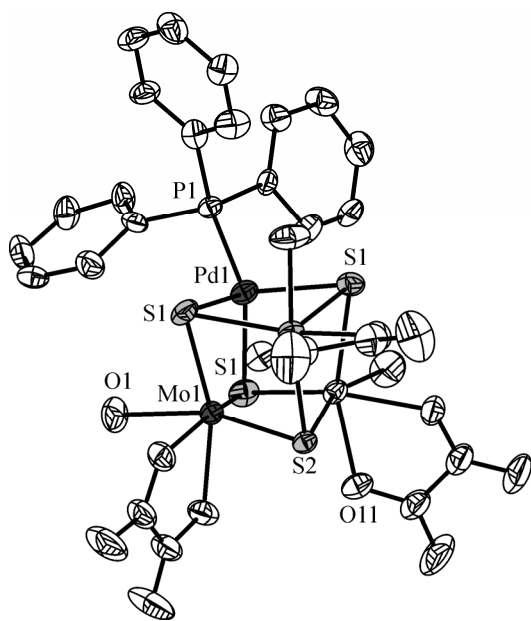


Рис. 1. Строение кластерного комплекса  $[\text{Mo}_3(\text{PdPPh}_3)\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$  (эллипсоиды 50%-й степени вероятности). Связи Mo—Mo и Mo—Pd не показаны для ясности рисунка

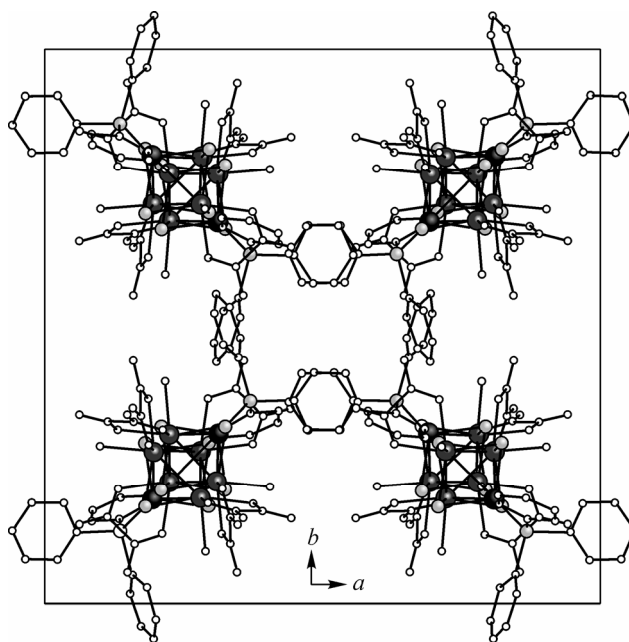


Рис. 2. Вид элементарной ячейки кристаллической структуры  $\text{K}_2[\text{Mo}_3(\text{PdPPh}_3)\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Связи Mo—Mo и Mo—Pd не показаны для ясности рисунка. Катионы  $\text{K}^+$  и молекулы воды не показаны. В центре видна гидрофобная полость, образованная фенильными группами

фобной полости, образованной из бензольных колец трифенилфосфиновых лигандов, и не участвуют в образовании водородных связей с оксалатными группами. Катионы  $\text{K}^+$  окружены атомами кислорода оксалатных лигандов.

Кластерное ядро  $\text{Mo}_3\text{Pd}$  представляет собой искаженный тетраэдр из трех атомов молибдена и атома палладия. При этом каждый атом металла связан с  $\mu_3$ -мостиковым сульфидным лигандом так, что образуется кубаноподобная структура. Следует отметить, что в результате трансформации кластерного ядра  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}^{4+}$  в  $\{\text{Mo}_3\text{PdS}_4\}^{4+}$  все  $\mu_2$ -мостиковые атомы серы становятся  $\mu_3$ -мостиковыми, при этом происходит некоторое удлинение связи Mo—Mo. В координационном окружении атомов молибдена находятся также атомы кислорода молекул воды и оксалатных лигандов на расстояниях, практически совпадающих с найденными в анионах  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$  [ 13 ]. Атом палладия, помимо трех атомов серы, координирует одну молекулу трифенилфосфина (2,28 Å), что приводит к искаженному тетраэдрическому окружению атома фосфора: валентные углы C—P—Pd составляют 114°, а C—P—C — 105°.

Основные длины связей в кластерном фрагменте оксалатного комплекса  $[\text{Mo}_3(\text{PdPPh}_3) \times \text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$  очень схожи с таковыми для хлороаквакомплексов  $[\text{Mo}_3(\text{PdPPh}_3)\text{S}_4 \times$

Т а б л и ц а 2

Геометрические параметры кластеров  $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$  и  $\text{Mo}_3\text{PdS}_4^{4+}$ , Å

Кластер	Mo—Mo	Mo—Pd	Mo—S	Pd—S
$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$ [ 13 ]	2,71—2,75		2,30—2,33 ( $\mu_2$ —S) 2,26—2,29 ( $\mu_3$ —S)	
$[\text{Mo}_3(\text{PdPPh}_3)\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$	2,76	2,82	2,33	2,36
$[\text{Mo}_3(\text{PdPPh}_3)\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}_4]$ [ 17 ]	2,74—2,75	2,80—2,82	2,32—2,34	2,34—2,36
$[\text{Cp}'_3\text{Mo}_3(\text{PdPPh}_3)\text{S}_4]^+$ [ 18 ]	2,84	2,86—2,87		2,38—2,39

Примечание. Cp' — метилциклопентадиенил.

Основные длины связей  $d$ , Å в  $[\text{Mo}_3(\text{PdPPh}_3)_4\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$ 

Связь	$d$	Связь	$d$	Связь	$d$
Pd1—P1	2,284(1)	Mo1—O11	2,155(4)	Mo1—S1	2,331(1)
Pd1—S1	2,362(2)	Mo1—O1	2,184(5)	Mo1—S2	2,334(1)
Pd1—Mo1	2,818(1)			Mo1—Mo1	2,755(1)

$\times(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}_4$ ] [17] (табл. 2, 3). Напротив, в комплексах  $[\text{Mo}_3(\text{PdPPh}_3)_4\text{Cp}_3]^+$  расстояния Pd—Mo, Pd—S и Mo—Mo удлинены, вероятно, за счет конкуренции за орбитали, участвующие в связывании металл—металл, с  $\pi$ -связанными циклопентадиенильными лигандами. В то же время во всех рассматриваемых соединениях длина связи Pd—P сохраняется в пределах 2,27—2,29 Å [18, 19].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-03-32126). За предоставление исследовательских грантов А.Л. Гуцин благодарит Фонд содействия отечественной науке (грант "Лучшие аспиранты РАН"), а М.Н. Соколов — Совет по грантам при Президенте РФ (грант МД-7072.2006.3).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Llusar R., Uriel S.* // Eur. J. Inorg. Chem. – 2003. – N 5. – P. 1271 – 1290.
2. *Соколов М.Н., Чубарова Е.В., Коваленко К.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. – 2005. – № 3. – С. 606 – 613.
3. *Wakabayashi T., Ishii Y., Ishikawa K., Hidai M.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1996. – **35**, N 18. – P. 2123 – 2124.
4. *Schmidt I., Hyldtoft J., Hjortkaer J., Jacobsen C.H.* // Acta Chem. Scand. – 1996. – **50**, N 4. – P. 871 – 874.
5. *Taniguchi M., Imamura D., Ishige H. et al.* // J. Catal. – 1999. – **187**, N 1. – P. 139 – 150.
6. *Murata T., Mizobe Y., Gao H. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1994. – **116**, N 8. – P. 3389 – 3398.
7. *Herbst K., Monari M., Brorson M.* // Inorg. Chem. – 2002. – **41**, N 6. – P. 1336 – 1338.
8. *Feliz M., Llusar R., Uriel S. et al.* // Polyhedron. – 2005. – **24**, N 10. – P. 1212 – 1216.
9. *Sokolov M.N., Chubarova E.V., Virovets A.V. et al.* // J. Cluster Sci. – 2003. – **14**, N 3. – P. 227 – 235.
10. *Sokolov M.N., Virovets A.V., Dybtsev D.N. et al.* // Inorg. Chem. – 2001. – **40**, N 19. – P. 4816 – 4817.
11. *Sokolov M.N., Chubarova E.V., Hernandez-Molina R. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – N 11. – P. 2139 – 2146.
12. *Hidai M., Kuwata S., Mizobe Y.* // Acc. Chem. Res. – 2000. – **33**, N 3. – P. 46 – 56.
13. *Sokolov M.N., Gushchin A.L., Naumov D.Yu. et al.* // Inorg. Chem. – 2005. – **44**, N 7. – P. 2431 – 2436.
14. *Masslynx 3.2.*, Micromass. – Manchester UK, 1998.
15. *Sheldrick G.M.* SHELXTL-97, V5.10. – USA, Bruker AXS Inc., Madison, WI – 53719, 1997.
16. *Sheldrick G.M.* SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data. – Germany, University of Göttingen, 1996.
17. *Sokolov M.N., Gushchin A.L., Naumov D.Yu. et al.* // J. Cluster Sci. – 2005. – **16**, N 3. – P. 309 – 318.
18. *Herbst K., Rink B., Dahlenburg L., Brorson M.* // Organometallics. – 2001. – **20**, N 17. – P. 3655 – 3660.
19. *Takei I., Suzuki K., Enta Y. et al.* // Ibid. – 2003. – **22**, N 9. – P. 1790 – 1792.