

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mo}_5\text{OI}_{13}]$: ПЕРВЫЙ ПЯТИЯДЕРНЫЙ ИОДИДНЫЙ КЛАСТЕР МОЛИБДЕНА

© 2021 г. М. А. Михайлов^{1, *}, Т. С. Сухих¹, Д. Г. Шевень¹, М. Н. Соколов^{1, 2, 3}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

³Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

*e-mail: mikhajlovmaks@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.02.2021 г.

После доработки 16.03.2021 г.

Принята к публикации 17.03.2021 г.

При нагревании смеси $\text{LiI}-\text{I}_2-\text{Mo}$ в интервале температур 300–400°C с последующей экстракцией продукта получены первый иодидный кластер молибдена с металлоостовом в виде тетрагональный пирамиды состава $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mo}_5\text{OI}_{13}] \cdot \text{THF}$ (I) и сокристаллизат $(\text{Bu}_4\text{N})\{[\text{Mo}_5\text{OI}_{13}]_{0.9}[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]_{0.1}\} \cdot \text{THF}$ (II). Комплексы I и II изучены методом PCA (CIF files CCDC № 2063029 (I), 2063030 (II)). Атомы молибдена в $[\text{Mo}_5\text{OI}_{13}]^-$ образуют квадратную пирамиду с расстояниями Mo–Mo 2.67 Å между базальными атомами, Mo–Mo 2.72 Å между апикальным и базальным атомами молибдена. К основанию пирамиды координирован атом кислорода (Mo–μ₄-O 2.10 Å). Кластерный анион $[\text{Mo}_5\text{OI}_{13}]^-$ можно представить как октаэдрический кластерный анион $[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]^{2-}$, в котором место фрагмента $\{\text{MoI}\}^-$ (d^0 , 6e) занято изоэлектронным атомом кислорода (s^2p^4 , 6e). В структуре (II) кластерные анионы $[\text{Mo}_5\text{OI}_{13}]^-$ и $[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ занимают близкие атомные позиции.

Ключевые слова: кластеры, молибден, иод, оксоиодиды, самосборка, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0132344X2108003X

Характерной особенностью низших галогенидов молибдена и вольфрама является образование устойчивых кластерных группировок со связями металл–металл различной кратности [1]. Наиболее изучены октаэдрические кластеры, содержащие кластерные ядра $\{\text{M}_6\text{X}_8\}^{4+}$ (M = Mo, W; X = Cl, Br, I) [2]. Активный интерес к ним в настоящее время вызван способностью этих кластеров проявлять яркую красную фосфоресценцию, что может найти практическое применение в различных областях [3]. Как правило, структуры металлоостовов кластеров низшей нуклеарности (3–5 атомов металла) могут быть формально выведены из октаэдра путем удаления одной (квадратная пирамида), двух (“бабочка” или квадрат) и трех вершин (треугольник) (рис. 1), хотя известны и тетраэдрические кластеры [4, 5]. Пятиядерные кластеры со структурой квадратной пирамиды представляют особый интерес как возможные предшественники гетерометаллических октаэдрических кластеров типа $\{\text{M}_5\text{M}'\text{X}_8\}^{4+}$ (M' = гетероатом), особенно в случае X = I, поскольку именно иодидные кластерные комплексы молибдена $[\text{Mo}_6\text{I}_8\text{L}_6]^z$, L – терминальные лиганды, z – заряд координационной сферы, демонстрируют наи-

большие квантовые выходы и времена жизни [3]. Можно ожидать, что замена одного из атомов молибдена на гетерометалл сможет увеличить диапазон количественных характеристик фосфоресценции (максимум длины волны эмиссии, квантовый выход, время жизни). В то время как для вольфрама описаны пятиядерные иодидные кластеры как в составе бинарных фаз [5], так и в виде анионных комплексов $[\text{W}_5\text{I}_{13}]^{-2-}$ и $[\text{W}_5(\mu_4-\text{C})\text{I}_{13}]^-$ [6] для молибдена были получены лишь хлоридный и бромидный кластеры $[\text{Mo}_5\text{X}_{13}]^{2-}$ (X = Cl, Br) [7–10].

В настоящей работе мы получили первый пример иодидного кластера молибдена $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mo}_5\text{OI}_{13}] \cdot \text{THF}$ со структурой металлоостова в виде квадратной пирамиды, изученной методом рентгеноструктурного анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Органические растворители тетрагидрофуран, ацетонитрил и этиловый спирт очищали по стандартным процедурам, гексан (“ос. ч.”) использовали без специальной очистки, как и диэтиловый эфир. Исходные реагенты Mo, I₂, LiI, Bu₄NI со степенью чистоты не ниже “ч. д. а.” приобретали из коммерческих источников. Высокотемпера-

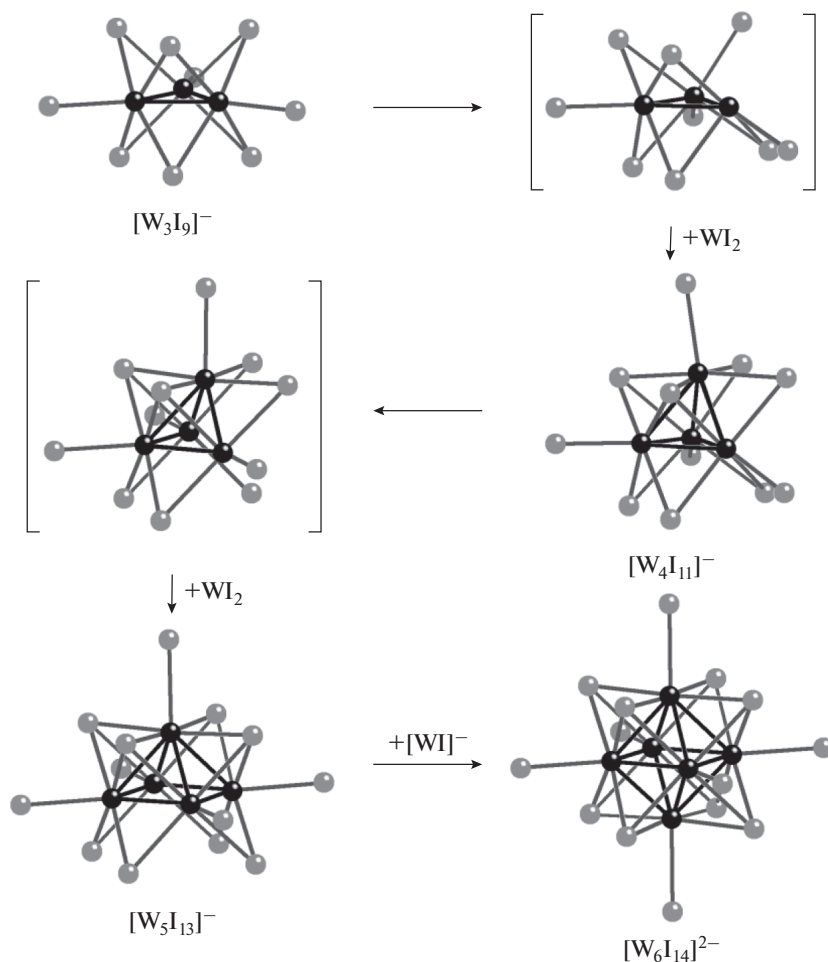


Рис. 1. Квазигомологический кластерный ряд от треугольных до октаэдрических кластеров.

турные синтезы проводили в откачанных и запаянных стеклянных ампулах. После вскрытия ампул все манипуляции осуществляли на воздухе. Безводный LiI хранили в сухом боксе.

ИК-спектры записывали на спектрометрах VERTEX 80 ($600\text{--}100\text{ см}^{-1}$) и SCIMITAR FTS 2000 ($4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$). Спектры КР записывали на спектрометре LabRAM HR Evolution (Horiba, Japan) с линией 632.8 нм He–Ne-лазера. Энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию выполняли на спектрометре Hitachi Tabletop Microscope TM-3000, снабженном системой QUANTAX 70. Элементный анализ выполняли в Аналитической лаборатории ИХХ СО РАН на CHNS-анализаторе Euro EA 3000.

Масс-спектрометрические данные получали на жидкостном хроматографе – масс-спектрометре (LC-MS) фирмы Agilent (6130 Quadrupole MS, 1260 infinity LC). Анализ проводили в диапазоне (m/z) $350\text{--}3000$ как для положительно, так и для отрицательно заряженных ионов в режиме SCAN. В качестве источника ионизации использовали электрораспыление. Осушителем служил поток

газообразного азота, температура 350°C , скорость потока 7 л/мин ; давление на распылителе (азот) $60\text{ фунтов на кв. дюйм}$; напряжение на капилляре 4000 В . С целью сохранить слабо связанные формы в масс-спектрах, напряжение на фрагменторе было нулевым во всех экспериментах. Раствор исследуемого соединения (5 мкл) в дейтерированном ацетонитриле с концентрацией $\sim 10\text{--}4\text{ г/мл}$ вводили в подвижную фазу (ацетонитрил “ос. ч.”) со скоростью потока 0.4 мл/мин , распыляли и ионизировали. Экспериментальные пики сравнивали с расчетными, в том числе и по изотопному распределению. Для расчетов использовали программу Molecular Weight Calculator by Matthew Monroe.

Синтез $(Bu_4N)[Mo_5OI_{13}] \cdot THF$ (I). Смесь порошка Mo (1.403 г , 0.014 моль), I_2 (4 г , 0.016 моль), LiI (0.767 г , 0.0057 моль) в сухом боксе помещали в стеклянную ампулу, которую откачивали и запаивали, помещали в муфельную печь, нагревали 4 ч до 400°C и выдерживали данную температуру 48 ч . После остывания ампулы до комнатной температуры, плав извлекали, растирали с порошком Bu_4NI (6 г , 0.016 моль) и полученную смесь наггерва-

ли при 150°C в стеклянной ампуле 24 ч. Остывший плав отмывали этиловым спиртом от избытка Bu_4NI и растворяли в ацетоне. Остаток экстрагировали тетрагидрофураном, объединяли с ацетоновым экстрактом и упаривали. Твердый продукт снова промывали этиловым спиртом и диэтиловым эфиром на пористом стеклянном фильтре. Масса промытого и высушенного (током воздуха на стеклянном фильтре) порошка (шоколадного цвета) составила 3.330 г. Продукт содержал смесь $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mo}_5\text{OI}_{13}]$, для разделения которых октаэдрический кластер экстрагировали 100 мл CH_3CN . При этом в раствор переходил $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$ (1.00 г, 0.35 ммоль), а в нерастворимом осадке оставался $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mo}_5\text{OI}_{13}]$ (2.33 г, 0.97 ммоль), который хорошо растворим в тетрагидрофуране. Полное разделение достигали двойной перекристаллизацией из тетрагидрофурана при медленном насыщении раствора парами гексана с образованием сольвата I. Выход чистой фазы 1.86 г (27%).

Найдено, %:	C 9.7;	H 1.8;	N 0.6.
Для $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{NO}_2\text{I}_{13}\text{Mo}_5$			
вычислено, %:	C 9.7;	H 1.8;	N 0.6.

ИК-спектр (область $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$; KBr; ν , см^{-1}): 2954 с, 2926 с, 2867 с, 1716 с, 1520 с, 1467 с, 1378 с, 1328 с, 1281 с, 1256 с, 1165 с, 1131 с, 1060 с, 1029 с, 991 с, 883 с, 800 с, 735 с, 525 с, 445 с. ИК-спектр (область $600\text{--}100\text{ см}^{-1}$; KBr; ν , см^{-1}): 442.2 с, 200.5 с, 152.4 с, 121.5 с. КР-спектр (ν , см^{-1}): 14.9 с, 23.2 с, 45.8 с, 55.1 с, 99.2 с, 107.6 с, 115.5 с, 122.7 с, 129.3 с, 154.9 с, 208.4 с. Электроспрей-масс-спектр (MeCN , m/z): средн. 2145.3 ($[\text{Mo}_5\text{OI}_{13}]^-$: выч. 2145.3). Энергодисперсионный рентгеновский анализ: атомное отношение $\text{Mo} : \text{I} = 5.0 : 13.0$.

Монокристаллы, пригодные для PCA, получали диффузией паров гексана в раствор $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mo}_5\text{OI}_{13}]$ в тетрагидрофуране. При насыщении парами гексана раствора смеси кластеров в тетрагидрофуране получили монокристаллы сокристаллизата $(\text{Bu}_4\text{N})\{[\text{Mo}_5\text{OI}_{13}]_{0.9}[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]_{0.1}\} \cdot \text{THF}$ (II).

PCA образцов I и II выполнен при 150 K на дифрактометре Bruker D8 Venture (ЦКП ИНХ СО РАН), оснащенный детектором CMOS PHOTON III и микрофокусным источником $\text{I}\mu\text{S 3.0}$ (MoK_α , фокусирующие зеркала Монтея). Редукция данных проведена с помощью пакета программ APEX3 [11]. Структуры расшифрованы и уточнены с помощью программ SHELXT [12] и SHELXL [13] и программной оболочки Olex2 [14]. Исследованный образец соединения I представлял собой сросток из двух основных кристаллических доменов. Из-за слишком большой разницы в интенсивности мало- и высокоугловых рефлексов не удалось корректно редуцировать данные с учетом обоих доменов. Редукция данных для основного

домена и последующее введение матрицы двойникования не позволили полностью избежать наличия артефактной остаточной электронной плотности, что привело к относительно высокому конечному R -фактору. В структуре соединения II имеется разупорядочение фрагментов O и $\{\text{MoI}\}^-$ двух разных кластеров. Атомы Bu_4N^+ также должны занимать разные позиции в соответствии с разным стерическим влиянием кластеров, но разупорядочение Bu_4N^+ не было введено из-за малой заселенности альтернативных атомных позиций и отсутствия соответствующих выраженных пиков. Кристаллографические данные, детали экспериментов и уточнения структур I и II приведены в табл. 1.

Данные PCA депонированы в Кембриджском банке структурных (CCDC № 2063029 (I), 2063030 (II); <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>) и могут быть получены у авторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез оксоиодидного кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mo}_5\text{OI}_{13}] \cdot \text{THF}$ (I) осуществляется в две стадии. На первой стадии проводили нагрев смеси Mo, I, LiI при 400°C в течение 48 ч в соотношении, предполагающем получение кластерной соли пирамидального кластера $\text{Li}_2\text{Mo}_5\text{I}_{13}$, образование которого предполагалось по аналогии с известными солями $[\text{W}_5\text{I}_{13}]^{2-}$ [6]. На второй стадии осуществляли замену катиона на тетрабутиламмоний нагреванием продукта реакции с Bu_4NI при температуре плавления последнего (150°C) в течение 24 ч. Конечным продуктом оказался оксоиодидный кластер, выделенный из раствора тетрагидрофурана в виде сольвата I после двойной перекристаллизации. Кластерный анион I показан на рис. 2. Помимо этого, выделен $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{I}_{14}$, что предполагает образование Mo_6I_{12} в качестве одного из продуктов высокотемпературной реакции (он становится единственным продуктом при проведении реакции выше 500°C). Можно предположить, что вторым продуктом является $[\text{Mo}_5\text{I}_{13}]^{2-}$, который при экстракции на воздухе окисляется до $[\text{Mo}_5\text{OI}_{13}]^{2-}$.

Температура 400°C была выбрана из предположения, что формирование пирамидального иодидного кластера Mo следует ожидать при относительно низких температурах, в интервале $300\text{--}500^\circ\text{C}$, тогда как выше 500°C будут получаться октаэдрические кластеры $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$. Предварительные эксперименты показали, что при 300°C Mo реагирует с иодом в незначительной степени (в ампуле остается большое количество I_2), хотя и в этих условиях удастся выделить I в виде единичных монокристаллов. Температура 400°C представляется достаточно оптимальной, а с ее повышением доля $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$ будет только возрастать. В выбранных же условиях синтеза $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mo}_5\text{OI}_{13}]$

Таблица 1. Кристаллографические данные и детали эксперимента для соединений I и II

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	$C_{16}H_{36}NOI_{13}Mo_5$	$C_{20}H_{44}NO_{1.9}I_{13.1}Mo_{5.1}$
M	2387.86	2480.01
Температура, К	150(2)	150(2)
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P2_1/n$
a , Å	19.092(2)	11.0227(2)
b , Å	18.730(2)	15.4975(3)
c , Å	24.364(2)	28.1269(5)
β , град	94.857(3)	95.4930(10)
V , Å ³	8681.2(15)	4782.69(15)
Z	8	4
ρ (выч.), г см ⁻³	3.654	3.444
μ , мм ⁻¹	10.667	9.775
$F(000)$	8368.0	4378.0
Размер кристалла, мм	$0.09 \times 0.09 \times 0.05$	$0.1 \times 0.08 \times 0.06$
Излучение (λ , Å)	MoK α (0.71073)	
Диапазон сбора данных по θ , град	2.606–66.394	4.548–61.038
Диапазоны h , k , l	$-29 \leq h \leq 29$,	$-15 \leq h \leq 15$,
	$-28 \leq k \leq 24$,	$-22 \leq k \leq 22$,
	$-37 \leq l \leq 36$	$-37 \leq l \leq 40$
Число измеренных рефлексов	182692	86136
Число независимых рефлексов (R_{int} , R_σ)	33225 (0.0541, 0.0433)	14604 (0.0338, 0.0245)
Число ограничений/уточняемых параметров	0/668	16/308
R -фактор ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0924$,	$R_1 = 0.0337$,
	$wR_2 = 0.3291$	$wR_2 = 0.0788$
R -фактор (все данные)	$R_1 = 0.1109$,	$R_1 = 0.0420$,
	$wR_2 = 0.3663$	$wR_2 = 0.0830$
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$, e Å ⁻³	-5.92/8.01	-2.14/2.16

образуется в ~ 2 раза больше (по массе), чем $(Bu_4N)_2[Mo_6I_{14}]$. Образование иодидных кластеров молибдена меньшей нуклеарности при $T > 300^\circ\text{C}$ не зафиксировано. С другой стороны, известно, если использовать другой источник молибдена ($Mo(CO)_6$) и проводить реакцию с иодом при существенно более низкой температуре (110°C) в диглиме, конечным продуктом будет четырехъядерный кластер молибдена $[Mo_4OI_{12}]^{2-}$ [15]. Повышение нуклеарности в ряду $[Mo_4OI_{12}]^{2-} - [Mo_5OI_{13}]^- - [Mo_6I_{14}]^{2-}$ идет параллельно с уменьшением степени окисления молибдена (+3.0; +2.8; +2.0 соответственно). Корреляция между степенью нуклеарности кластерных ядер (или количеством атомов металла в металлоостове кластерных ядер) и температурами синтеза наблюдается и в синтезах иодидных кластеров W и заключается в следующем: а) при более высоких температурах образуются кластеры с большей нуклеарностью, б) при повышении температуры может происходить

превращение кластеров меньшей нуклеарности в кластеры большей нуклеарности [5, 6].

Кластер $(Bu_4N)_2[Mo_6I_{14}]$ легко отделим из смеси благодаря существенной разнице в растворимости тетрабутиламмонийных кластерных солей в ацетонитриле. Кластер $(Bu_4N)[Mo_5OI_{13}]$ малорастворим в ацетонитриле, но хорошо растворим в тетрагидрофуране, и фаза I может быть получена в чистом виде после перекристаллизации из тетрагидрофурана, а степень чистоты фазы можно контролировать с помощью масс-спектрометрии и элементного анализа. При недостаточной очистке от $(Bu_4N)_2[Mo_6I_{14}]$ в масс-спектре ацетонитрильного раствора продукта, помимо сигнала с центром при 2145.3 (m/z) (от кластерных анионов $[Mo_5OI_{13}]^-$) (рис. 3), наблюдается сигнал с центром при 1176.5 (от анионов $[Mo_6I_{14}]^{2-}$).

Оксоиодидный пирамидальный $[Mo_5OI_{13}]^-$ и октаэдрический анионный кластер $[Mo_6I_{14}]^{2-}$ могут образовывать сокристаллизат $(Bu_4N)\{[Mo_5OI_{13}]_{0.9}-$

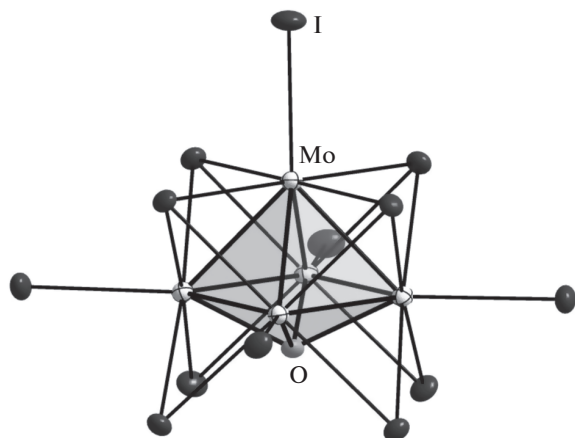


Рис. 2. Строение кластерного аниона $[\text{Mo}_5\text{OI}_{13}]^-$ (эллипсоиды атомных смещений 50%-ной вероятности). Показан один из двух кристаллографически неэквивалентных анионов.

$[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]_{0.1} \cdot \text{THF}$ (II), в структуре которого наблюдается разупорядочение атома кислорода и фрагмента $\{\text{MoI}\}^-$ (в основании квадратной пирамиды кластерного остова $\{\text{Mo}_5\}$) (рис. 4).

Согласно данным PCA, атомы молибдена в I (рис. 2) образуют квадратную пирамиду со средними расстояниями $\text{Mo}-\text{Mo}$ 2.67 Å между базальными атомами и $\text{Mo}-\text{Mo}$ 2.72 Å между базальным и апикальным атомами. К основанию пирамиды координирован атом кислорода, среднее расстояние $\text{Mo}-\text{O}$ 2.10 Å. Кластерный анион $[\text{Mo}_5\text{OI}_{13}]^-$ можно представить как октаэдрический кластерный анион $[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ с отщепленной вершиной $\{\text{MoI}\}^-$ и координированным вместо нее атомом кислорода. При этом расстояния $\text{Mo}-\text{Mo}$ в анионе $[\text{Mo}_5\text{OI}_{13}]^-$ идентичны расстояниям $\text{Mo}-\text{Mo}$ в кластерных ядрах $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ (2.67–2.68 Å) [16, 17]. Это говорит о том, что замена фрагмента $\{\text{MoI}\}^-$ (d^0 , 6e) на изоэлектронный атом кислорода (s^2p^4 , 6e) существенно не затрагивает связывающие кластерные скелетные орбитали, отвечающие за образование связей металл–металл. В оксоиодидном кластере $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_4\text{OI}_{12}]$ со структурой “бабочки” расстояния $\text{Mo}-\text{Mo}$ не равнозначны и лежат в диапазоне от 2.65 Å (самая короткая связь в структуре “бабочки” $\{\text{Mo}_4\}$) до 2.73 Å (остальные связи $\text{Mo}-\text{Mo}$), расстояния $\text{Mo}-\text{O}$ тоже различны: от 2.07 и 2.15 Å [15]. Сопоставимые же (с найденными в I) расстояния металл–металл принадлежат и кластерам вольфрама (расстояние $\text{W}-\text{W}$ в $[\text{PrN}]_2[\text{W}_5\text{I}_{13}]$ равно 2.64 Å [9], в $[\text{W}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ оно несколько больше, 2.67 Å [6]). Более того, интересен факт изоструктурности $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mo}_5\text{OI}_{13}] \cdot \text{THF}$ и $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{W}_5(\text{C})\text{I}_{13}] \cdot \text{THF}$, при этом среднее расстояние $\text{W}-\text{W}$ 2.69 Å в $[\text{W}_5(\text{C})\text{I}_{13}]^-$ совпадает со средним расстоянием $\text{Mo}-\text{Mo}$ в I (и также сопоставимо с расстоянием $\text{W}-\text{W}$ в $[\text{W}_6\text{I}_{14}]^{2-}$), а среднее расстоя-

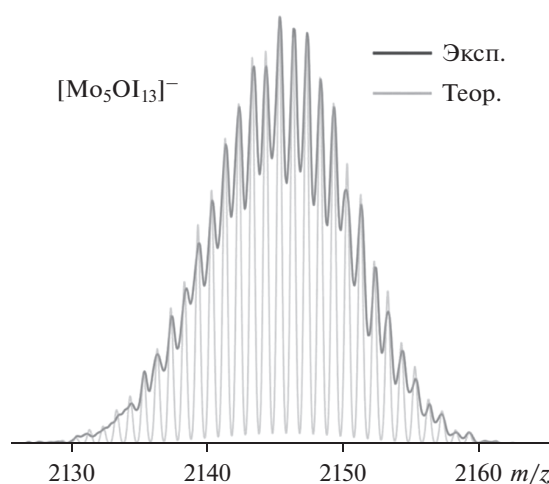


Рис. 3. Найденное (обозначено темно-серым цветом) и рассчитанное (обозначено светло-серым цветом) изотопное распределение для частиц $[\text{Mo}_5\text{OI}_{13}]^-$ в ацетонитрильном растворе I.

ние $\text{W}-\text{C}$ 2.16 Å несколько больше (на 0.06 Å) расстояния $\text{Mo}-\text{O}$ в I.

Поскольку размеры и форма анионов $[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ и $[\text{Mo}_5\text{OI}_{13}]^-$ близки, не вызывает удивления образование сокристаллизата II, в котором все кристаллографические позиции атомов этих кластеров попарно совпадают за исключением атома O и фрагмента $\{\text{MoI}\}^-$; заселенность позиций последних составляет 90 и 10 соответственно.

Аналогия в строении октаэдрических *клозо*-кластеров $[\text{M}_6\text{X}_{14}]^{2-}$ и производных от них *нидо*-аналогов $[\text{Mo}_5\text{X}_{13}]^{-/2-}$, $[\text{Mo}_5\text{OI}_{13}]^-$ и $[\text{W}_5\text{CI}_{13}]^-$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$;

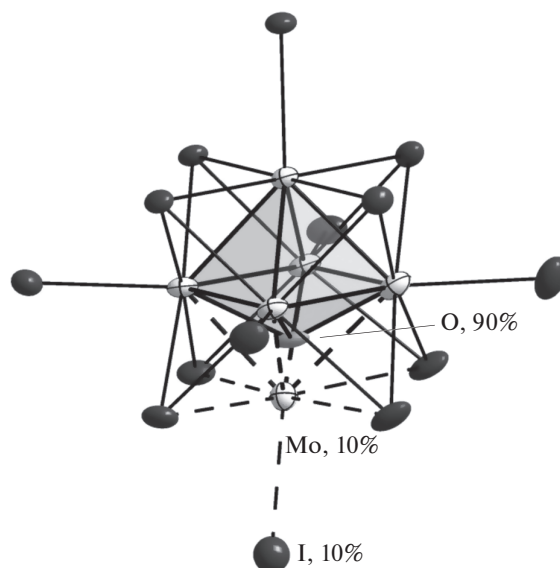


Рис. 4. Строение кластерного аниона в сокристаллизате II (эллипсоиды атомных смещений 50%-ной вероятности).

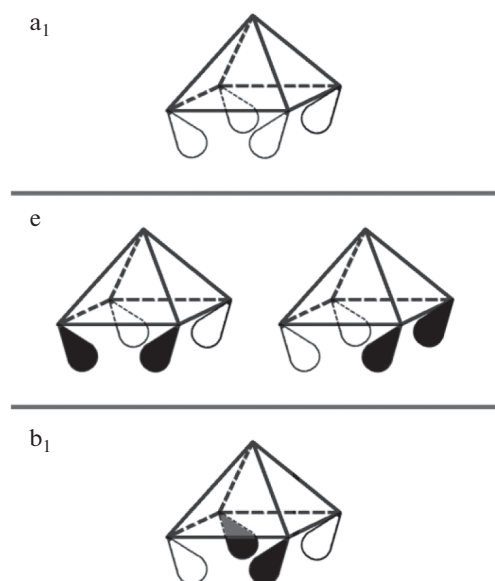


Рис. 5. Локализованные молекулярные орбитали у основания пирамиды $[\text{Mo}_5\text{X}_{13}]^-$.

$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ хорошо объясняется при рассмотрении их электронного строения в соответствии со схемой заполнения МО, предложенной Джонстоном и Мингосом в [4]. Эта схема подразумевает наличие 12 связующих орбиталей М–М (24 кластерных скелетных электрона, 84 валентных электрона). При удалении одной вершины образуется пирамидальный *нидо*-кластер $[\text{Mo}_5\text{X}_{13}]^-$, который располагает лишь девятью такими МО (18 скелетных электронов, 68 валентных электронов). При этом три МО бывшего октаэдрического кластера становятся разрыхляющими по отношению к связыванию М–М, хотя и возможно размещение одного электрона на самой низколежащей из них. Эти орбитали показаны на рис. 5. Очевидно, что обратная координация к квадратной грани металлофрагментов $\{\text{MX}\}$, изоэлектронных $\{\text{MoI}\}^-$ (например, $\{\text{NbI}\}^{2-}$) [18], восстанавливает схему связывания с 12 связывающими МО. В случае неметалла (О или С), лишь две орбитали (набор е) подходят по симметрии для взаимодействия с *p*-орбиталями (например, p_x и p_y), что дает дополнительно две связывающих орбитали, емкость которых составляет четыре электрона. Это не меняет число скелетных электронов (18), но суммарно дает 72 кластерных валентных электрона, если $\mu_4\text{-C}$ и $\mu_4\text{-O}$ рассматривать как доноры четырех электронов. В отличие от С и О, $\{\text{MoI}\}^-$ и $\{\text{NbI}\}^-$ (формально d^6) используют *d*-орбитали, свойства симметрии которых допускают связующее с *e*-, так и с *b*₁-орбиталью, используя все шесть электронов. Резюмируя, можно предположить, что *нидо*-кластеры $[\text{Mo}_5\text{X}_{13}]^-$ будут образовывать устойчивые *клато*-кластеры при присоединении металлофрагментов $\{\text{MX}\}$ с электронной конфигурацией d^6 или шапочных лигандов, способных донировать четыре электрона. В

первом случае пятиядерный кластер будет выступать как своеобразный кластерный лиганд (нуклеофил), в то время как во втором — как полиядерный комплекс (электрофил), проявляя двойственную природу наподобие хорошо известных кластерных гидридов бора [19].

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность В.С. Кореневу за помощь в подготовке иллюстративных материалов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХХ СО РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sokolov M.N., Naumov N.G., Samoylov P.P., Fedin V.P. // Comprehensive Inorganic Chemistry II, Oxford: Elsevier Ltd., 2013. V. 2. P. 271.
2. Welch E.G., Long J.R. // Progress Inorg. Chem. 2005. V. 54. P. 1.
3. Mikhaylov M.A., Sokolov M.N. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. P. 39.
4. Johnston R.L., Mingos D.M.P. // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 1661.
5. Ströbele M., Meyer H.-J. // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 154.
6. Franolic J.D., Long J.R., Holm R.H. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 8139.
7. Jödden K., Schäfer H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1977. V. 430. P. 5.
8. Jödden K., von Schnering, H.G., Schäfer, H. // Angew. Chem. 1975. V. 87. P. 5945.
9. Ahmed E., Ahrens E., Heise M., Ruck M. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2011. V. 637. P. 961.
10. Zietlow T.C., Gray H.B. // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 631.
11. Bruker Apex3 Software Suite: Apex3, SADABS-2016/2 and SAINT (version 2018.7-2). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2017.
12. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
13. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
14. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
15. Mikhaylov M., Abramov P., Novozhilov I., Sokolov M. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2018. V. 644. P. 438.
16. Bruckner P., Preetz W., Punjer M. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1997. V. 623. P. 8.
17. Kirakci K., Cordier S., Roisnel T. et al. // Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. 2005. V. 220. P. 116.
18. Artemkina S.B., Tarasenko M.S., Virovets A.V., Naumov N.G. // Russ. J. Coord. Chem. 2012. V. 38. № 4. P. 257.
19. Сиваев И.Б. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 12. С. 1643 (Sivaev I.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 12. P. 1854).
<https://doi.org/10.1134/S0036023620120165>