

УДК 546.772; 543.429.23; 535.372

## МЕТИЛСУЛЬФАТНЫЙ КОМПЛЕКС $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SOCH}_3)_6]$ : СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ЛАБИЛЬНОСТЬ ЛИГАНДОВ И ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ

© 2024 г. М. А. Михайлов<sup>1,\*</sup>, Т. С. Сухих<sup>1</sup>, Д. Г. Шевень<sup>1</sup>, А. С. Березин<sup>1</sup>,  
М. Н. Соколов<sup>1,2</sup>, Н. Б. Компаньков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

\*e-mail: mikhajlovmaks@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.02.2024 г.

После доработки 03.03.2024 г.

Принята к публикации 06.03.2024 г.

При взаимодействии  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)_6]$  с диметилсульфатом  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  получен новый метилсульфатный комплекс  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SOCH}_3)_6]$  (I). По данным РСА, атомы молибдена координированы монодентатными метилсульфатными лигандами. В растворе ДМСО комплекс претерпевает сольволиз, сопровождающийся полным замещением метилсульфатных лигандов на молекулы растворителя. Порошковый образец кластерного комплекса I люминесцирует (фосфоресценция) с максимумом эмиссии при длине волны 620 нм (77 К). Повышение температуры до 300 К приводит к смещению максимума эмиссии до 650 нм и уменьшению интегральной интенсивности в 1.6 раза.

**Ключевые слова:** кластеры, молибден, метилсульфат, кристаллическая структура, люминесцентные свойства, сольволиз

DOI: 10.31857/S0132344X24080057, EDN: MQZBSP

Октаэдрические иодидные кластеры молибдена и вольфрама  $[\text{M}_6\text{I}_8\text{L}_6]$  представляют собой новый класс материалов, обладающих сильной эмиссией. При возбуждении светом с длиной волн в ближнем ультрафиолетовом и видимом (до ~470 нм) диапазонах  $[\text{M}_6\text{I}_8\text{L}_6]$  переходят в долгоживущие триплетные состояния с последующим испусканием красной фосфоресценции и переходом в основное (синглетное) состояние [1–5]. Она деактивируется в присутствии молекулярного кислорода за счет образования синглетного кислорода с высоким выходом. Благодаря способности к фотогенерации синглетного кислорода кластеры  $[\text{M}_6\text{I}_8\text{L}_6]$  и материалы на их основе обладают фотоиндуцируемой цитотоксичностью и бактерицидным действием. К настоящему времени разработаны универсальные методики, позволяющие получить соединения с заданным составом и свойствами в зависимости от лиганда L [1, 6]. Высокие квантовые выходы и большие времена эмиссии являются общим свойством кластерных комплексов  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8\text{L}_6]$  с концевыми лигандами — ани-

онами сильных оксокислот L, таких как сульфаты  $(\text{PhSO}_3^-)$ ,  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$  [7], фосфинаты  $(\text{R}_2\text{PO}_2^-)$  [8, 9], фторированные карбоксилаты  $(\text{R}_f\text{COO}^-)$  [10, 11] и нитрат  $(\text{NO}_3^-)$  [12]. Можно было ожидать проявления аналогичного эффекта при координации метилсульфата  $(\text{CH}_3\text{OSO}_3^-)$ , поскольку  $pK_a$  метилсерной кислоты  $\text{CH}_3\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$  (–3.4...–3.6) лежит посередине между значениями  $pK_a$  для  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  (–5.1...–5.9) и для ароматических сульфокислот  $\text{PhSO}_3\text{H}$  (–2.8) и  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  (–2.7) [13]. Следует отметить, что алкил и арилсерные кислоты крайне редко используются в качестве лигандов, поскольку их анионы рассматриваются как слабо координирующие. Например, легкодоступный этилсульфат 1-этил-3-метилимидазолия рассматривается как самая дешевая ионная жидкость с некоординирующим анионом [14]. В настоящее время известно небольшое число комплексов с метил- и этилсульфатными лигандами, в которых алкилсульфат играет роль координированного противоиона в гетеролептических катионных комплексах с нейтральными лиган-

дами [15–24]. Примеры координации металлоценов исключительно алкилсульфатами неизвестны.

В настоящей работе мы сообщаем о первом комплексе  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SOCH}_3)_6]$ , содержащем исключительно алкилсульфатные терминальные лиганды, который был получен при обработке  $\kappa^1$ -С-метилпропионатного комплекса  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)_6]$  диметилсульфатом.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)_6]$  синтезировали по опубликованной методике [25]. Органические растворители очищали по стандартным процедурам. ИК-спектры записывали на спектрометре SCIMITAR FTS 2000 ( $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ ). Элементный анализ выполняли в Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН на CHNS-анализаторе Euro EA 3000. Спектры протонного магнитного резонанса записывали на спектрометре JNM 500 МГц, Bruker Avance 500 plus. Масс-спектрометрические данные получали на жидкостном хроматографе — масс-спектрометре (LC-MS) фирмы Agilent (6130 Quadrupole MS, 1260 infinity LC). Анализ проводили в диапазоне масс  $350\text{--}3000$  а.е.м. как для положительно, так и для отрицательно заряженных ионов в режиме SCAN. В качестве источника ионизации использовали электрораспыление. Осушителем служил поток газообразного азота, температура  $350^\circ\text{C}$ , скорость потока 7 л/мин; давление на распылителе (азот) 60 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  $\sim 10^{-4}$  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.

Корректированные спектры люминесценции записывали на спектрометре Fluorolog 3 фирмы Horiba Jobin Yvon, оборудованным охлаждаемым модулем регистрации фотонов PC177CE-010 с ФЭУ R2658; двумя двойными монохроматорами по схеме Черни–Тернера; ксеноновой лампой непрерывного действия (450 Вт) и импульсной ксеноновой лампой (50 Вт). Квантовый выход

люминесценции записывался в аэрированных условиях с помощью приставки Quanta-ф. Температурные зависимости были получены с помощью приставки Optistat-DN.

**Синтез  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SOCH}_3)_6]$  (I).** К порошку  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)_6]$  (0.20 г, 0.077 ммоль), помещенному в стеклянную виалу с завинчивающейся пластмассовой крышкой, добавляли 10 мл  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  и помещали магнитный перемешивающий элемент. Реакционную смесь в закрытой виале перемешивали 3 сут на магнитной мешалке с подогревом при  $100^\circ\text{C}$ , обернув виалу алюминиевой фольгой для предотвращения теплопотери. Помутневший реакционный раствор центрифугировали, переливали в коническую колбу, продукт высадили добавлением диэтилового эфира с последующим выдерживанием смеси в морозильной камере. Раствор декантировали с образовавшегося масла, которое растворяли в 7 мл ацетонитрила. Из получившегося раствора диэтиловым эфиром высадили I в виде оранжевого поликристаллического порошка. Осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали эфиром и высушивали на фильтре. Выход 130 мг (61%).

ИК-спектр ( $\text{KBr}$ ;  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 2963 ср, 2876 ср, 1472 ср, 1462 ср, 1383 сл, 1317 пл. с, 1304 с, 1182 пл. с, 1169 с, 1026 с, 976 с, 928 пл. ср, 878 ср, 831 сл, 777 с, 735 пл. ср, 617 ср, 584 ср, 542 ср, 436 ср. Электроспрей-масс-спектр ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $m/z$ ): пики максимальной интенсивности в найденных изотопных распределениях при 1129.7 и 2500.9; рассчитанные положения максимумов 1129.8 (для  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SOCH}_3)_6]^{2-}$ ) и 2500.8 (для  $\{(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SOCH}_3)_6]\}^-$ ). Спектр ПМР ( $\text{DMSO}-d_6$ ;  $\delta$ , м.д., нормировано на 24 протона  $\text{CH}_3$ -групп  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ): 3.62 (с., 18 H,  $\text{CH}_3$ -группы метилсульфата).

Найдено, %: C 16.4; H 3.3; N 1.02; S 6.8.

Для  $\text{C}_{38}\text{H}_{90}\text{N}_2\text{O}_{24}\text{S}_6\text{I}_8\text{Mo}_6$

вычислено, %: C 16.6; H 3.3; N 1.02; S 6.9.

Монокристаллы, пригодные для PCA, получены диффузией паров диэтилового эфира в растворе комплекса в дихлорметане.

PCA монокристалла I проведен в ЦКП ИНХ СО РАН на дифрактометре Bruker D8 Venture с детектором CMOS PHOTON III и микрофокусным источником  $\text{I}\mu\text{S}3.0$  (излучение  $\text{MoK}_\alpha$  ( $\lambda=0.71073\text{ \AA}$ ), фокусирующие зеркала Монтея). Кристаллическая структура решена с помощью SHELXT [26] и уточнена с помощью программ SHELXL [27]

с графическим интерфейсом OLEX2 [28]. Параметры атомного смещения для неводородных атомов уточнены анизотропно. Атомы водорода расположены геометрически и уточнены в модели «наездника». Основные межатомные расстояния в структуре I приведены в табл. 1.

Кристаллографические характеристики, детали уточнения структуры  $C_{38}H_{90}N_2O_{24}S_6I_8Mo_6$  ( $M = 2742.31$  г/моль): пространственная группа  $P\bar{1}$ ,  $a = 11.8067(6)$ ,  $b = 13.0653(6)$ ,  $c = 13.9005(7)$  Å,  $\alpha = 106.648(2)^\circ$ ,  $\beta = 109.815(2)^\circ$ ,  $\gamma = 97.882(2)^\circ$ ,  $V = 1866.34(16)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $T = 150(2)$  К,  $\mu(MoK_\alpha) = 4.519$  мм<sup>-1</sup>,  $\rho(\text{выч.}) = 2.440$  г/см<sup>3</sup>, измерено 22490 рефлексов ( $4.374^\circ \leq 2\theta \leq 54.264^\circ$ ), 8191 уникальных ( $R_{\text{int}} = 0.0337$ ,  $R_\sigma = 0.0409$ ).  $R_1 = 0.0334$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.0766$  (все данные),  $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} = 1.49/-0.96$  е/Å<sup>3</sup>.

Структура депонирована в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2312454; deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе предпринята попытка алкилирования  $\kappa^1$ -С-метилпропионатного комплекса  $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8(C\equiv C-C(O)OCH_3)_6]$  диметилсульфатом. Предполагалось, что алкилированию подвергнется карбонильный атом кислорода лиганда с образованием винилиденового лиганда:  $C=C=C(OCH_3)_2$ . Конечным продуктом оказался, однако, метилсульфатный комплекс  $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8(O_3SOCH_3)_6]$  (I). Его образование можно объяснить, если предположить алкилирование метилпропионатного лиганда по атому углерода с образованием более стабильного продукта —  $CH_3C\equiv C-C(O)OCH_3$ , который покидает координационную сферу. Образующийся в результате переноса метильной группы от диметилсульфата метилсульфатный анион  $CH_3OSO_3^-$  координируется монодентатно по  $\kappa^1$ -О-типу к кластерному ядру. Примечательно, что в мягких условиях ( $CH_2Cl_2$ , нитробензол,  $(CH_3)_2SO_4$ , комнатная температура) реакция метилирования не проходит, в масс-спектре (в отрицательной области значений  $m/z$ ) продукта фиксируются

Таблица 1. Длины связей Mo—Mo, Mo—I и Mo—O в структуре I\*

| Связь                                  | $d$ , Å   | Связь                                 | $d$ , Å   |
|----------------------------------------|-----------|---------------------------------------|-----------|
| Mo(1)—Mo(2)                            | 2.6613(6) | I(2) <sup>1</sup> —Mo(2) <sup>1</sup> | 2.7716(5) |
| Mo(1) <sup>1</sup> —Mo(2) <sup>1</sup> | 2.6613(6) | I(2)—Mo(3)                            | 2.7773(5) |
| Mo(1)—Mo(3)                            | 2.6509(6) | I(2) <sup>1</sup> —Mo(3) <sup>1</sup> | 2.7773(5) |
| Mo(1) <sup>1</sup> —Mo(3) <sup>1</sup> | 2.6509(6) | I(3)—Mo(1)                            | 2.7807(5) |
| Mo(1)—Mo(2) <sup>1</sup>               | 2.6558(6) | I(3) <sup>1</sup> —Mo(1) <sup>1</sup> | 2.7807(5) |
| Mo(1) <sup>1</sup> —Mo(2)              | 2.6558(6) | I(3)—Mo(2)                            | 2.7716(5) |
| Mo(1)—Mo(3) <sup>1</sup>               | 2.6542(6) | I(3) <sup>1</sup> —Mo(2) <sup>1</sup> | 2.7716(5) |
| Mo(1) <sup>1</sup> —Mo(3)              | 2.6542(6) | I(3)—Mo(3) <sup>1</sup>               | 2.7788(6) |
| Mo(2)—Mo(3)                            | 2.6630(6) | I(3) <sup>1</sup> —Mo(3)              | 2.7788(6) |
| Mo(2) <sup>1</sup> —Mo(3) <sup>1</sup> | 2.6630(6) | I(4)—Mo(1)                            | 2.7796(5) |
| Mo(2)—Mo(3) <sup>1</sup>               | 2.6622(6) | I(4) <sup>1</sup> —Mo(1) <sup>1</sup> | 2.7796(5) |
| Mo(2) <sup>1</sup> —Mo(3)              | 2.6622(6) | I(4)—Mo(2) <sup>1</sup>               | 2.7863(5) |
| I(1)—Mo(1)                             | 2.7806(5) | I(4) <sup>1</sup> —Mo(2)              | 2.7863(5) |
| I(1) <sup>1</sup> —Mo(1) <sup>1</sup>  | 2.7806(5) | I(4)—Mo(3)                            | 2.7825(5) |
| I(1)—Mo(2)                             | 2.7638(5) | I(4) <sup>1</sup> —Mo(3) <sup>1</sup> | 2.7825(5) |
| I(1) <sup>1</sup> —Mo(2) <sup>1</sup>  | 2.7638(5) | Mo(1)—O(1)                            | 2.126(4)  |
| I(1)—Mo(3)                             | 2.7565(6) | Mo(1) <sup>1</sup> —O(1) <sup>1</sup> | 2.126(4)  |
| I(1) <sup>1</sup> —Mo(3) <sup>1</sup>  | 2.7565(6) | Mo(2)—O(9)                            | 2.157(3)  |
| I(2)—Mo(1) <sup>1</sup>                | 2.7724(5) | Mo(2) <sup>1</sup> —O(9) <sup>1</sup> | 2.157(3)  |
| I(2) <sup>1</sup> —Mo(1)               | 2.7724(5) | Mo(3)—O(5)                            | 2.140(3)  |
| I(2)—Mo(2)                             | 2.7716(5) | Mo(3) <sup>1</sup> —O(5) <sup>1</sup> | 2.140(3)  |

\* Коды симметрии: <sup>1</sup>1 — x, 1 — y, 1 — z.

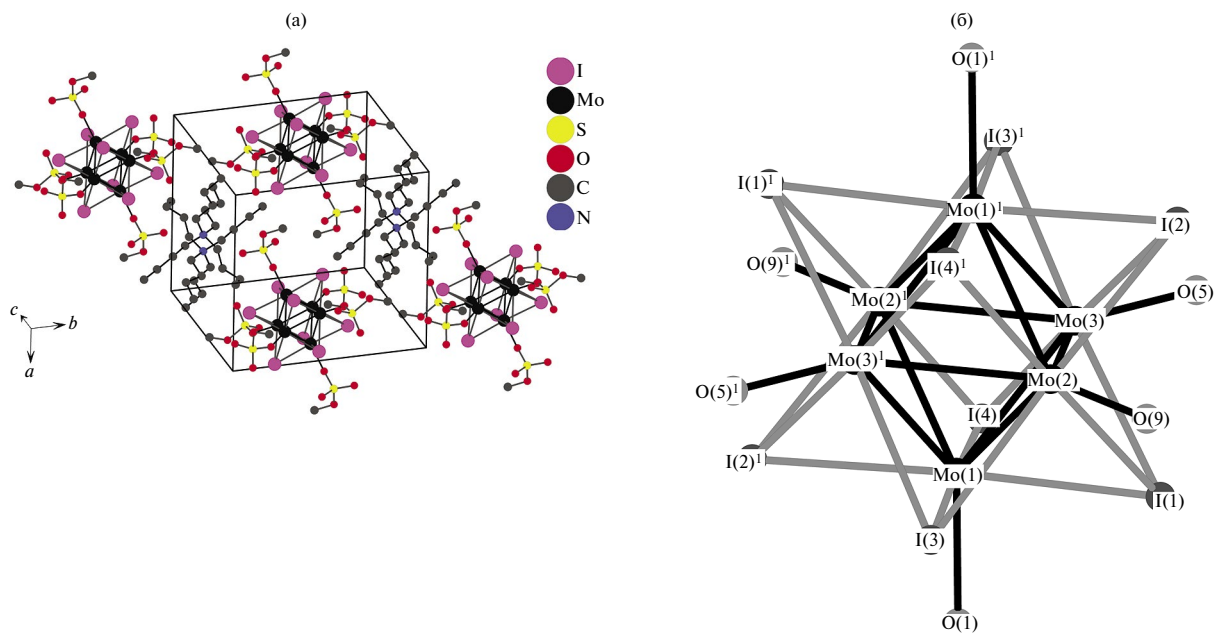
сигналы от исходного метилпропионатного комплекса  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)_6]^{2-}$ . Если проводить реакцию метилирования при повышенной температуре ( $90^\circ\text{C}$  и выше) в нитробензоле, то даже при 48-кратном мольном избытке  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  на моль  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)_6]$  реакция не протекает до конца. Поэтому наилучшим способом проведения реакции является использование  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  одновременно в качестве раствора и реагента, что гарантирует смещение равновесия реакции вправо с образованием  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SOCH}_3)_6]$  как единственного продукта.

Насколько нам известно, кластерный комплекс  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SOCH}_3)_6]^{2-}$  – первый пример алкилсульфатного комплекса, в котором данный тип лигандов занимает все терминальные позиции. В недавней работе [29] было показано, что попытка получить соответствующий винилиденный комплекс метилированием фенилацетиленидного лиганда в  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})](\text{SbF}_6)$  метилтрифлатом также привела к элиминированию алкинильного лиганда, а конечным продуктом оказался метилсульфатный комплекс  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(\text{O}_3\text{SOCH}_3)](\text{SbF}_6)$ .

Целевое соединение I в виде порошка получают высаживанием из реакционного раствора в  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  добавлением к нему диэтилового эфи-

ра, при необходимости вещество можно повторно высадить из  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  также добавлением  $\text{Et}_2\text{O}$ .

Фрагмент кристаллической решетки показаны на рис. 1а. В кристалле I отсутствуют сольватные молекулы и специфические взаимодействия между частицами, пространство равномерно заполнено электростатически взаимодействующими кластерными анионами и тетрабутиламмонийными катионами. Каждый атом молибдена монодентатно координирован шестью лигандами через атом кислорода метилсульфатного лиганда, что является типичным способом координации лигандов в комплексах вида  $[\{\text{M}_6\text{X}_8\}\text{L}_6]$  ( $\text{M} = \text{Mo}$ ,  $\text{X} = \text{галоген}$ ), независимо от количества и типа донорных атомов лигандов. Среднее расстояние  $\text{Mo}-\text{O}$  в I составляет  $2.14 \text{ \AA}$ , что сопоставимо со средними расстояниями  $\text{Mo}-\text{O}$  ( $2.13 \text{ \AA}$ ) в тозилатном комплексе  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6] \cdot 2\text{Et}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  [30] со средними расстояниями  $\text{Mo}-\text{O}$  ( $2.11 \text{ \AA}$ ) в сольватах тозилатных хлоридных комплексов  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  и  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  [31] и со средними расстояниями  $\text{Mo}-\text{O}$  ( $2.17 \text{ \AA}$ ) в трифлатном комплексе  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SCF}_3)_6] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  [4]. Расстояния  $\text{Mo}-\text{Mo}$ ,  $\text{Mo}-\text{I}$  в комплексе I приведены в табл. 1 и являются характерными расстояниями для кластерных ядер типа  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$  [30, 32, 33] (рис. 1б).



**Рис. 1.** Фрагмент кристаллической структуры кластерного комплекса I, атомы водорода не показаны (а); фрагмент кластерного аниона I, в скобках указаны кристаллографически эквивалентные атомы Mo, I, O, верхний индекс над скобками обозначает соответствующий центрально симметричный атом (б).

Известно, что такие лиганды, как трифлат  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ , и тозилат (*para*-толуолсульфонат, Pts)  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$  являются лабильными, поэтому следовало ожидать схожую лабильность и для метилсульфатных лигандов в растворах комплекса I по отношению к донорным растворителям. В ацетонитриле не происходит немедленного замещения метилсульфатных лигандов, в электроспрей-масс-спектре в области отрицательных значений  $m/z$  ацетонитрильного раствора I наблюдаются сигналы (с максимумами в изотопных распределениях при 1129.7 и 2500.9), соответствующие комплексу  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SOCH}_3)_6]^{2-}$  и ионно-молекулярному ассоциату  $\{(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SOCH}_3)_6]\}^-$ ; на рис. 2 показано наложение найденных и рассчитанных изотопных распределений для указанных анионов.

Для количественной оценки степени сольволиза  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SOCH}_3)_6]$  (I) в ДМСО- $d_6$  была использована спектроскопия ПМР с получением серии спектров при разных температурах и временах выдержки. В растворе I при комнатной температуре в основном присутству-

ет незамещенный  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SOCH}_3)_6]$ . Интегральное отношение сигналов от протонов лигандов (синглет,  $\delta = 3.62$  м.д.) и от метильных протонов тетрабутиламмонийных катионов (триплет,  $\delta = 1.08$  м.д.) равно  $0.14/0.10 = 1.4 \approx 24/18$  и соответствует наличию шести метилсульфатных лигандов (18 протонов) и двух тетрабутиламмонийных катионов (24 метильных протона) в растворе I в ДМСО- $d_6$ . Процесс замещения метилсульфатных лигандов начинается при  $40^\circ\text{C}$  и выше. Выше  $40^\circ\text{C}$  появляется новый сигнал ( $\delta = 3.38$  м.д.), соответствующий протонам свободного метилсульфата (рис. 3), сигналы  $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$  при разных  $T$  отмечены оранжевым овалом), причем интенсивность этого сигнала при дальнейшем нагревании сначала увеличивается (достигая максимума при  $60^\circ\text{C}$ ), затем уменьшается ввиду гидролиза свободных трифлатных анионов следами воды в растворителе:  $\text{CH}_3\text{OSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HSO}_4^- + \text{CH}_3\text{OH}$ . Соответственно, интенсивность сигнала от протонов метильной группы метанола ( $\delta = 3.22$  м.д.), который появляется при  $T = 60^\circ\text{C}$ , по мере прохождения гидролиза нарастает; этот сигнал (отмечен красным овалом в прямоугольнике на рис. 3) и перекрывается с мультиплетом

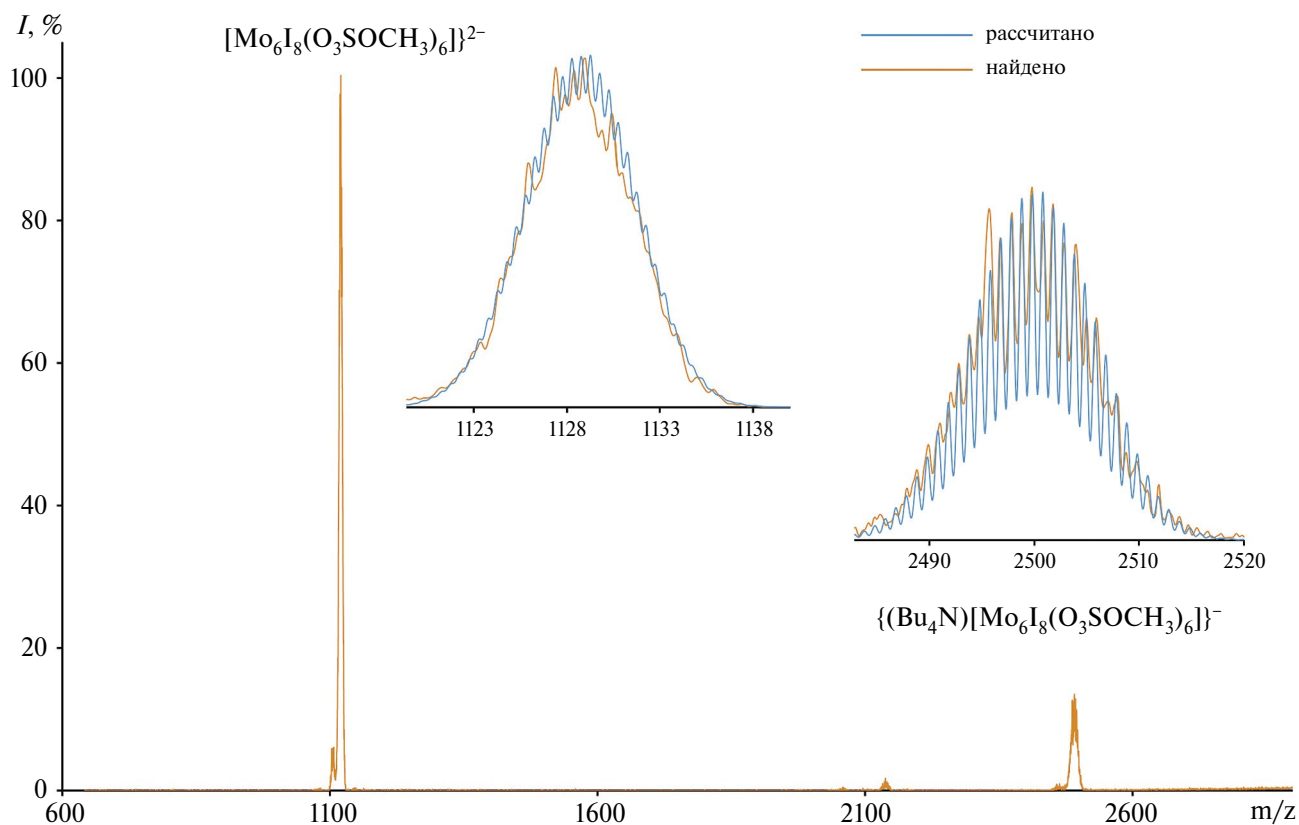
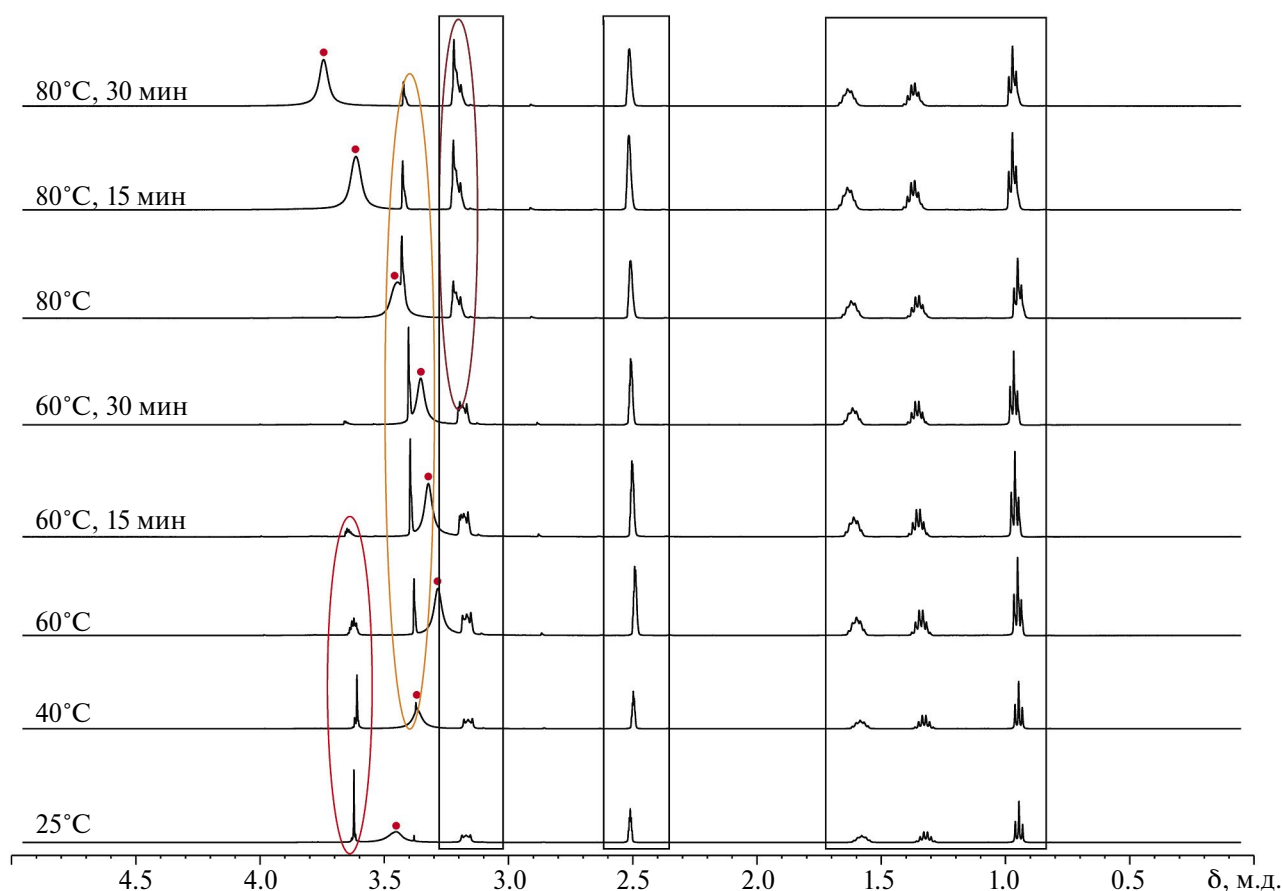


Рис. 2. Найденное и рассчитанное изотопные распределения в отрицательной области  $m/z$ , соответствующие  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SOCH}_3)_6]^{2-}$  и  $\{(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SOCH}_3)_6]\}^-$ .

протонов метиленовых групп ( $-\text{CH}_2-$ ) тетрабутиламмонийных катионов (сигналы отмечены прямоугольниками). Замещение метилсульфатных лигандов на диметилсульфоксид практически полностью завершается при  $60^\circ\text{C}$  за 45 мин. Как и в случае сольволиза тозилатных лигандов  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) в растворе  $\text{DMCO}-d_6$ , значения химических сдвигов от протонов координированных лигандов нечувствительны к степени замещения; изменяется лишь соотношение интегральных интенсивностей сигналов (от протонов координированных ионов  $\text{L}$  (в формах  $[\text{M}_6\text{I}_8\text{L}_{6-x}(\text{DMCO}-d_6)_x]^{-(2-x)}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) и некоординированных ионов ( $\text{L} = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ ) [30]. Интенсивность нерасщепленного сигнала с центром при  $\delta = 3.62$  м.д. (от протонов координированных метилсульфатных лигандов) уменьшается по мере замещения их на молекулы  $\text{DMCO}-d_6$ : при до-

стижении  $60^\circ\text{C}$  в растворе наблюдается равное количество свободных и координированных метилсульфатных ионов; сигнал от протонов координированных лигандов практически полностью исчезает при дальнейшем выдерживании раствора **I** при  $60^\circ\text{C}$ ; при достижении  $80^\circ\text{C}$  и дальнейшем выдерживании образца **I** в течение 45 мин гидролизует 67% свободного метилсульфата. При охлаждении растворов до комнатной температуры обратной координации метилсульфатных лигандов не происходит.

На основе полученных данных можно утверждать, что в реакциях сольволиза метилсульфатные лиганды кластерного комплекса  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$  более лабильны, чем тозилатные: сольволиз последнего,  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6]$ , в диметилсульфоксиде приводит к сосуществованию катионных комплексов  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$



**Рис. 3.** Спектры ПМР **I** в  $\text{DMCO}-d_6$  при разных температурах. Химические сдвиги сигналов от протонов катионов  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  и  $\text{DMCO}$  (2.5 м.д.) отмечены прямоугольниками; красным овалом внутри прямоугольника — от метильных протонов молекул метанола; оранжевым овалом — от протонов свободных метилсульфатных анионов; красным овалом — от протонов координированных метилсульфатных анионов; мигрирующий (в диапазоне 3.31–3.74 м.д.) уширенный сигнал, отмеченный красной точкой, отнесен к протонам  $\text{H}_2\text{O}$ .

(ДМСО)<sub>5</sub>]<sup>3+</sup> с небольшой долей [Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(ДМСО)<sub>6</sub>]<sup>4+</sup> после выдерживания раствора при 100°C в течение 14.5 ч, тогда как замещение метилсульфатных лигандов происходит полностью с образованием диметилсульфоксидного комплекса [34].

Порошковый образец кластерного комплекса I демонстрирует долгоживущую люминесценцию (фосфоресценцию) с максимумом при 620 нм при 77 К. Повышение температуры до 300 К приводит к красному смещению максимума эмиссии до 650 нм; одновременно с этим интегральная интенсивность уменьшается в 1.6 раза (рис. 4). Спектр возбуждения при комнатной температуре представляет собой широкую линию в области 250–600 нм с максимумом при 450 нм и двумя слабовыраженными дополнительными максимумами, ширина линий для которых уменьшается с понижением температуры до 77 К, одновременно с гипсохромным смещением этих максимумов к 440, 500 и 575 нм (рис. 5). Спектр люминесценции I не может быть хорошо описан одной функцией Гаусса в прямых энергетических величинах. По-видимому, это связано с наличием различных спектрально-неразрешенных полос люминесценции. Такое поведение характерно для кластерных эмиттеров с ядром {M<sub>6</sub>X<sub>8</sub>}, для которых могут иметь место переходы с четырех подуровней возбужденного триплетного состояния [35]. В то же время наблюдаемое моноэкспоненциальное затухание люминесценции можно объяснить усреднением констант скорости переходов с разных возбужденных подуровней. Затухание люминесценции хорошо описывается моноэкспоненциальной

функцией с независимым временем жизни люминесценции  $\tau = 170$  мкс. Температурная зависимость интегральной интенсивности люминесценции может быть выражена следующей формулой:

$$I(T) = I_0 / (1 + C \times e^{-\Delta E/kT}),$$

где  $I_0$  — не зависящая от температуры интенсивность,  $C$  — безразмерный параметр и  $\Delta E$  — энергия активации термического тушения люминесценции,  $\Delta E = 700$  К (487 см<sup>-1</sup>) (рис. 6). Квантовый выход люминесценции I составляет 29% при 300 К и возбуждении длиной волны 440 нм. Обычно тушение фосфоресценции кислородом происходит гораздо сильнее для растворных образцов, чем для образцов в твердом состоянии, что может быть связано с тем, что диффузия молекул кислорода к люминесцентным центрам в твердом веществе более затруднена, чем в растворах. Например, в случае комплексов (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[M<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>] (M = Mo, W), растворенных в насыщенных кислородом воздуха ацетонитрильных растворах, тушение люминесценции происходит практически полностью, тогда как квантовые выходы люминесценции чистых поликристаллических образцов достигают 4% (W) и 12% (Mo) [5]. Различие же размеров частиц (агломератов) на макроскопическом уровне (сотни микрометров) в порошковых образцах не оказывает влияния на тушение люминесценции кислородом воздуха согласно данным экспериментов по измельчению, проверки размеров частиц (сканирующим электронным микроскопом) в сочетании с повторными спектроскопическими измерениями [4].

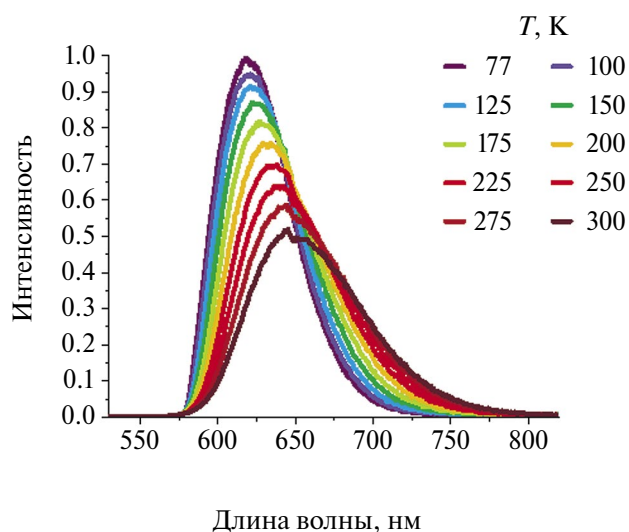


Рис. 4. Температурная зависимость люминесценции порошкового образца I при возбуждении  $\lambda_{\text{ex}} = 440$  нм.

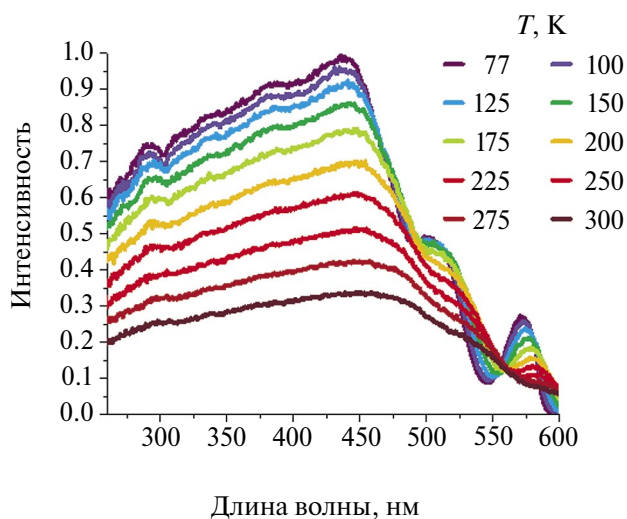


Рис. 5. Температурная зависимость спектра возбуждения порошка кластерного комплекса I с максимумом люминесценции при  $\lambda_{\text{em}} = 620$  нм.

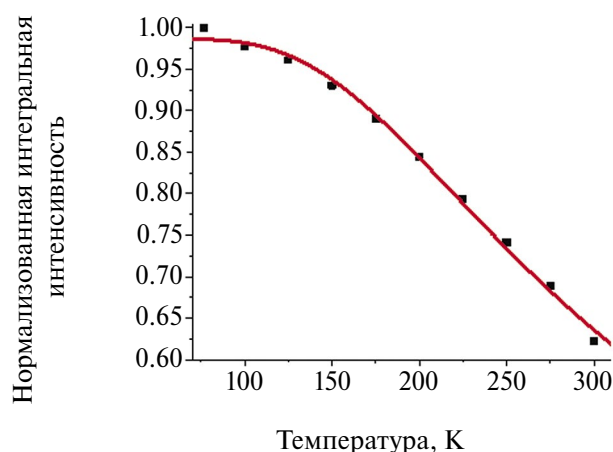


Рис. 6. Температурная зависимость интенсивности люминесценции  $I$  при возбуждении  $\lambda_{\text{ex}} = 440$  нм.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 121031700313-8).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mikhaylov M.A., Sokolov M.N. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 2019. № 39–40. P. 4181.
- Zietlow T.C., Nocera D.G., Gray H.B. // *Inorg. Chem.* 1986. V. 25. № 9. P. 1351.
- Hummel T., Ströbele M., Schmid D. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 2016. № 31. P. 4938–5076. <https://doi.org/10.1002/ejic.201600926>
- Fuhrmann A.D., Seyboldt A., Schank A. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 2017. № 37. P. 4259.
- Riehl L., Seyboldt A., Ströbele M. et al. // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. P. 15500.
- Vorotnikova N.A., Vorotnikov Y.A., Shestopalov M.A. // *Coord. Chem. Rev.* 2024. V. 500. P. 215543. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215543>.
- Efremova O.A., Vorotnikov Y.A., Brylev K.A. et al. // *Dalton Trans.* 2016. V. 39. P. 15427.
- Mironova A.D., Mikhajlov M.A., Sukhikh T.S. et al. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2019. V. 645. № 18–19. P. 1135.
- Kirakci K., Demel J., Hynek J. et al. // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. P. 16546.
- Vorotnikova N.A., Alekseev A.Y., Vorotnikov Y.A. et al. // *Mater. Sci. Eng. C.* 2019. V. 105. P. 110.
- Mikhailov M.A., Brylev K.A., Abramov P.A. et al. // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 8437.
- Svezhentseva E.V., Solovieva A.O., Vorotnikov Y.A. et al. // *New J. Chem.* 2017. V. 41. P. 1670.
- Stewart R. *The Proton: Applications to Organic Chemistry.* Elsevier, 1985. V. 46. P. 9. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-670370-2.50006-2>
- Schmeisser M., Heinemann F.W., Illner P. et al. // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. P. 6685.
- Blösl S., Schwarz W., Schmidt A. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1982. V. 495. P. 177.
- Seebacher J., Mian J., Vahrenkamp H. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004. V. 2004. P. 409.
- Li Y., Lu J., Cui X.B. et al. // *Pol. J. Chem.* 2004. V. 78. № 6. P. 779.
- Belokon' Y.N., Clegg W., Harrington R.W. et al. // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. P. 3801.
- Song, L. Iyoda T. // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2009. V. 19. P. 124.
- Wu J.Y., Zhong M.-S., Chiang M.-H. et al. // *Chem. Eur. J.* 2016. V. 22. P. 7238.
- Orysyk S.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I. et al. // *Polyhedron.* 2012. V. 38. P. 15.
- Vimala T.M., Swaminathan S. // *Curr. Sci.* 1969. V. 38. P. 362.
- Chifotides H.T., Hess J.S., Angeles-Boza A.M. et al. // *Dalton Trans.* 2003. P. 4426.
- Blake A.J., Hubberstey P., Suksangpanya U., Wilson C.L. // *Dalton Trans.* 2000. P. 3873. <https://doi.org/10.1039/B003427O>
- Sokolov M.N., Mikhailov M.A., Brylev K.A. et al. // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 12477.
- Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
- Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
- Soto E., Helmink K.L., Chin C.P. // *Organometallics.* 2022. V. 41. P. 2688.
- Михайлов М.А., Гуцин А.Л., Галлямов М.Р. и др. // *Коорд. химия.* 2017. Т. 43. № 3. С. 184 (Mikhailov M.A., Gushchin A.L., Gallyamov M.R. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2017. V. 43. P. 172). <https://doi.org/10.1134/S107032841702004X>
- Соколов М.Н., Михайлов М.А., Абрамов П.А., Федин В.П. // *Журн. структур. химии.* 2012. Т. 53. № 1. С. 200.
- Bruckner P., Preetz W., Punjer M. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1997. V. 623. P. 8.
- Kirakci K., Cordier S., Roisnel T. et al. // *Z. Kristallogr. NCS.* 2005. V. 220. P. 116.
- Pronina E.V., Pozmogova T.N., Vorotnikov Y.A. et al. // *J. Biol. Inorg. Chem.* 2022. V. 27. P. 111. <https://doi.org/10.1007/s00775-021-01914-3>
- Михайлов М.А., Берёзин А.С., Сухих Т.С. и др. // *Журн. структур. химии.* 2021. Т. 62. № 12. С. 2016.

# MethylSulfate Complex $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SOCH}_3)_6]$ : Synthesis, Structure, Lability of Ligands, and Phosphorescence

M. A. Mikhaylov <sup>a, \*</sup>, T. S. Sukhikh <sup>a</sup>, D. G. Sheven' <sup>a</sup>, A. S. Berezin <sup>a</sup>,  
M. N. Sokolov <sup>a, b</sup>, and N. B. Kompan'kov <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

<sup>b</sup> Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

\*e-mail: mikhajlovmaks@yandex.ru

New methylsulfate complex  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SOCH}_3)_6]$  (I) is synthesized by the reaction of  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)_6]$  with dimethyl sulfate  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ . According to the XRD data, the molybdenum atoms are coordinated by the monodentate methylsulfate ligands. In a DMSO solution, the complex undergoes solvolysis accompanied by the complete substitution of the methylsulfate ligands by the solvent molecules. A powder sample of cluster I luminesces (phosphorescence) with the emission maximum at a wavelength of 620 nm (77 K). Increasing temperature to 300 K results in the shift of the emission maximum to 650 nm and a decrease in the integral intensity by 1.6 times.

**Keywords:** clusters, molybdenum, methyl sulfate, crystal structure, luminescence properties, solvolysis

## REFERENCES

- Mikhaylov M.A., Sokolov M.N. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 2019. № 39–40. P. 4181.
- Zietlow T.C., Nocera D.G., Gray H.B. // *Inorg. Chem.* 1986. V. 25. № 9. P. 1351.
- Hummel T., Ströbele M., Schmid D. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 2016. № 31. P. 4938–5076. <https://doi.org/10.1002/ejic.201600926>
- Fuhrmann A.D., Seyboldt A., Schank A. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 2017. № 37. P. 4259.
- Riehl L., Seyboldt A., Ströbele M. et al. // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. P. 15500.
- Vorotnikova N.A., Vorotnikov Y.A., Shestopalov M.A. // *Coord. Chem. Rev.* 2024. V. 500. P. 215543. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215543>.
- Efremova O.A., Vorotnikov Y.A., Brylev K.A. et al. // *Dalton Trans.* 2016. V. 39. P. 15427.
- Mironova A.D., Mikhajlov M.A., Sukhikh T.S. et al. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2019. V. 645. № 18–19. P. 1135.
- Kirakci K., Demel J., Hynek J. et al. // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. P. 16546.
- Vorotnikova N.A., Alekseev A.Y., Vorotnikov Y.A. et al. // *Mater. Sci. Eng. C.* 2019. V. 105. P. 110.
- Mikhailov M.A., Brylev K.A., Abramov P.A. et al. // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 8437.
- Svezhentseva E.V., Solovieva A.O., Vorotnikov Y.A. et al. // *New J. Chem.* 2017. V. 41. P. 1670.
- Stewart R. *The Proton: Applications to Organic Chemistry*. Elsevier, 1985. V. 46. P. 9. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-670370-2.50006-2>
- Schmeisser M., Heinemann F.W., Illner P. et al. // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. P. 6685.
- Blösl S., Schwarz W., Schmidt A. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1982. V. 495. P. 177.
- Seebacher J., Mian J., Vahrenkamp H. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004. V. 2004. P. 409.
- Li Y., Lu J., Cui X.B. et al. // *Pol. J. Chem.* 2004. V. 78. № 6. P. 779.
- Belokon' Y.N., Clegg W., Harrington R.W. et al. // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. P. 3801.
- Song L., Iyoda T. // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2009. V. 19. P. 124.
- Wu J.Y., Zhong M.-S., Chiang M.-H. et al. // *Chem. Eur. J.* 2016. V. 22. P. 7238.
- Orysyk S.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I. et al. // *Polyhedron*. 2012. V. 38. P. 15.
- Vimala T.M., Swaminathan S. // *Curr. Sci.* 1969. V. 38. P. 362.
- Chifotides H.T., Hess J.S., Angeles-Boza A.M. et al. // *Dalton Trans.* 2003. P. 4426.
- Blake A.J., Hubberstey P., Suksangpanya U., Wilson C.L. // *Dalton Trans.* 2000. P. 3873. <https://doi.org/10.1039/B0034270>
- Sokolov M.N., Mikhailov M.A., Brylev K.A. et al. // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 12477.
- Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A*. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
- Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C*. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
- Soto E., Helmink K.L., Chin C.P. // *Organometallics*. 2022. V. 41. P. 2688.
- Mikhailov M.A., Gushchin A.L., Gallyamov M.R. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2017. V. 43. P. 172. <https://doi.org/10.1134/S107032841702004X>

31. Sokolov M.N., Mikhailov M.A., Abramov P.A., and Fedin V.P., J. Struct. Chem., 2012, vol. 53, no. 1, p. 200.
32. Bruckner P., Preetz W., Punjer M. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1997. V. 623. P. 8.
33. Kirakci K., Cordier S., Roisnel T. et al. // Z. Kristallogr. NCS. 2005. V. 220. P. 116.
34. Pronina E.V., Pozmogova T.N., Vorotnikov Y.A. et al. // J. Biol. Inorg. Chem. 2022. V. 27. P. 111.  
<https://doi.org/10.1007/s00775-021-01914-3>
35. Mikhailov, M.A., Berezin, A.S., Sukhikh, T.S., et al., J. Struct. Chem., 2021, vol. 62, no. 12, p. 1896.