

На правах рукописи

ЛАРИЧЕВА Юлия Анатольевна

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРЕХ-
И ЧЕТЫРЕХЪЯДЕРНЫХ СУЛЬФИДНЫХ КЛАСТЕРОВ Mo и W
С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИИМИНАМИ**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Гущин Артем Леонидович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
Артемьев Александр Викторович
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского
Сибирского отделения Российской академии наук, г. Иркутск

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Мусина Эльвира Ильгизовна
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук, г. Казань

Ведущая организация

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург

Защита диссертации состоится «14» декабря 2016 года в 10-00
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте <http://niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «21» октября 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Комплексы переходных металлов с гетероциклическими диимидами, такими как 2,2'-бипиридин (**bpy**), 1,10-фенантролин (**phen**) и их аналоги, являются объектами систематических исследований, поскольку этот класс соединений обладает уникальной комбинацией структурных, электронных и фотофизических свойств. В частности, доступность низколежащих π^* -орбиталей обуславливает сильные π -акцепторные свойства этих лигандов и, следовательно, способность стабилизировать ионы металлов в низших степенях окисления. Кроме того, в комплексах металлов с этими диимидами часто реализуется перенос заряда с металла на лиганд, что проявляется в виде интенсивных полос поглощения в видимой области и обуславливает флуоресцентные свойства. Еще одной особенностью таких лигандов является их способность существовать в трех различных состояниях, а именно, в нейтральном, π -радикальном моноанионном и диамагнитном дианионном. Например, восстановлением комплекса хрома(III) $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{3+}$ получена серия комплексов $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{2+/1+/0}$, в которых сохраняется степень окисления хрома, а бипиридин присутствует в анион-радикальной форме. Другие примеры моноядерных комплексов металлов 6 группы с гетероциклическими диимидами, $[\text{M}(\text{dmbpy})_3]$ и $[\text{M}(\text{tpy})_2]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ и W ; **dmbpy** = 4,4'-диметил-2,2'-бипиридин и **tpy** = 2,2',6',2''-терпиридин) были описаны группой Вигхардта.

Несмотря на большое разнообразие моноядерных комплексов переходных металлов с 2,2'-бипиридином, 1,10-фенантролином и их аналогами, примеров координации этих лигандов к халькогенидным кластерам не так много, а диимидовые комплексы на основе хорошо изученного и важного семейства кубановых кластеров $\{\text{M}_3\text{Q}_4\}$ и $\{\text{M}_3\text{Q}_4\text{M}'\}$ и вовсе не были известны до настоящей работы. С учетом π -акцепторной природы этих лигандов можно ожидать, что их координация к кластерам $\{\text{M}_3\text{Q}_4\}$ и $\{\text{M}_3\text{Q}_4\text{M}'\}$ повлияет на электронное строение этих кластеров и появятся новые особенности их редокс-поведения, реакционной способности и других физико-химических свойств.

Степень разработанности темы. Химия трех- и четырехъядерных халькогенидных кластеров Mo и W с различными моно- и полидентатными лигандами интенсивно развивается с начала 80-х годов прошлого столетия в различных научных центрах мира. На данный момент опубликованы многочисленные обзорные статьи и главы в книгах, посвященные различным аспектам химии этих кластеров (методам синтеза, изучению строения и электронной структуры, реакционной способности, физико-химическим свойствам). Несмотря на это, координация гетероциклических дииминов (2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин и их производные) к этим кластерам практически не изучалась. Недавно получены гетеролептические комплексы, в которых эти диимины координируются к кластерному ядру

$\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$. Дииминовые комплексы на основе кластеров $\{\text{M}_3\text{Q}_4\}$ и $\{\text{M}_3\text{Q}_4\text{M}'\}$ не были известны до настоящей работы.

Цель данной работы заключалась в получении и исследовании физико-химических свойств трех- и четырехъядерных сульфидных кластеров молибдена и вольфрама с гетероциклическими дииминами ряда дипиридила и фенантролина.

Для этого были поставлены **задачи**:

а) синтез и характеристика трехъядерных комплексов $\{\text{M}_3\text{S}_4\}^{4+}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) и их гетерометаллических четырехъядерных производных $\{\text{M}_3\text{S}_4\text{M}'\}^{4+}$ ($\text{M}' = \text{Cu}^I, \text{Ni}^0, \text{Pd}^0$) с гетероциклическими дииминами (phen, bpy, dmbpy, **dbbpy** = 4,4'-ди-*трет*-бутил-2,2'-бипиридин и **dnbpy** = 4,4'-ди-нонил-2,2'-бипиридин);

б) изучение электронной структуры и электрохимических свойств полученных комплексов;

в) исследование кинетико-механистических аспектов взаимодействия полученных соединений с алкинами, галогенидами, тиоцианатом, Cu^+ ;

г) исследование каталитических свойств полученных комплексов в реакциях восстановления нитробензола и фотохимической генерации водорода из воды.

Научная новизна. Разработаны методики синтеза тринадцати новых соединений с кластерным ядром $\{\text{M}_3\text{S}_4\}^{4+}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) и шести новых соединений с ядром $\{\text{M}_3\text{S}_4\text{M}'\}^{4+}$ ($\text{M}' = \text{Cu}^I, \text{Ni}^0, \text{Pd}^0$), содержащих гетероциклические диимины. Полученные комплексы с тиомочевинной **tu** $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можно рассматривать как доступные и удобные исходные соединения для синтеза широкого ряда комплексов $\{\text{M}_3\text{S}_4\}^{4+}$ с разнообразными лигандами. Впервые получены гибридные комплексы $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{L})_3\text{PdC}_{60}]^+$ и $[\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{L})_3\text{Pd}\}_2\text{C}_{60}]^{2+}$, содержащие координированный к палладию фуллерен C_{60} – первые примеры координации халькогенидных кластеров к фуллерену. Установлено, что диимины в полученных комплексах ведут себя как не-инноцентные и вместе с металлокластером участвуют в процессах восстановления. Комплексы $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ и $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dnbpy})_3]^+$ проявляют высокую каталитическую активность в реакциях восстановления нитробензола с образованием анилина. Кроме того, комплекс $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$, нанесенный на частицы TiO_2 , обладает каталитической активностью в реакции выделения водорода из воды под действием видимого света. Обнаружено, что комплекс $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ взаимодействует с алкинами по механизму [3+2]-циклоприсоединения с образованием продуктов $[\text{Mo}_3\text{S}_2(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ с одним дитиолоновым фрагментом. Кинетические данные, полученные для реакции образования комплекса $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ являются уникальными, поскольку кинетика образования кубановых кластеров, за исключением одной работы Сайкса, ранее не изучалась. Найдена необычная реакционная способность соединения $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3][\text{CuCl}_2]$ по

отношению к галогенидам и SCN^- , связанная с элиминированием фрагмента CuCl от кластера и образованием $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$. Установлено участие аниона $[\text{CuCl}_2]^-$ в этих процессах.

Практическая значимость. В работе получена новая информация о способах получения, кристаллической и молекулярной структуре, электронном строении, окислительно-восстановительных и каталитических свойствах и кинетико-механистических аспектах комплексов трех- и четырехъядерных сульфидных кластеров Mo и W с гетероциклическими диимидами. Разработанная методика синтеза дииминовых комплексов молибдена и вольфрама из лабильных комплексов с тиомочевинной $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4$ носит универсальный характер и может быть распространена на получение комплексов с широким набором других лигандов. Полученные данные о каталитической активности некоторых дииминовых комплексов в процессах фоторазложения воды и восстановления нитробензола можно использовать при разработке новых эффективных каталитических систем. Кристаллические структуры соединений, полученные в данной работе, депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC) и доступны для мировой научной общественности.

Методология и методы диссертационного исследования. Данная работа выполнена в области синтетической и координационной химии трех- и четырехъядерных сульфидных кластеров молибдена и вольфрама. Основной частью работы является получение и выделение новых координационных соединений, выращение их монокристаллов для рентгеноструктурного анализа (РСА) и приготовление образцов для аналитических процедур, а также изучение физико-химических свойств. Для достоверной характеристики полученных соединений в работе использовались следующие методы: РСА, рентгенофазовый (РФА) и элементный анализы (СНН), термogravиметрический анализ (ТГА), ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия поглощения (ЭСП), спектроскопия ЯМР в растворе на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P и твердотельная ЯМР-спектроскопия на ядрах ^1H и ^{13}C , масс-спектрометрия с ионизацией распылением в электрическом поле (ESI-MS). Для изучения электронного строения и электрохимических свойств использовались методы циклической вольтамперометрии (ЦВА) и квантовохимические расчеты в рамках теории функционала плотности (DFT). Кинетико-механистические исследования проводились в сотрудничестве с Университетом Кадиса (Испания) с использованием метода остановленного потока, ЭСП, а также ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и квантовохимических расчетов. Изучение каталитической активности проходило в сотрудничестве с ИК СО РАН и Университетом Хайме I (Испания).

На защиту выносятся:

- данные по методам синтеза, строению и электронным свойствам комплексов $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmbpy})(\text{dtp})_2(\text{OOCCH}_3\text{Cl})\cdot\text{CHCl}_3$ (dtp = диэтилдитиофосфат, $(\text{EtO})_2\text{PS}_2^-$), $[\text{M}_3\text{S}_4\text{Cl}_3\text{L}_3]\text{A}$ и $[\text{M}_3\text{S}_4\text{M}'\text{XCl}_3\text{L}_3]\text{A}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{M}'$

= Cu^I, Ni⁰, Pd⁰; L = phen, bpy, dnbpy, dbbpy; X = tu, Cl; A = Cl⁻, CuCl₂⁻, PF₆⁻) с гетероциклическими дииминами; данные о взаимодействии комплексов [Mo₃S₄Cl₃L₃]⁺ (L = dnbpy, dbbpy) с комплексом Pd⁰ и фуллереном C₆₀;

- данные по исследованию полученных комплексов методами РСА, масс-спектрометрии, ИК-, ЯМР- и электронной спектроскопии поглощения, элементного и термогравиметрического анализа;

- данные о редокс-поведении полученных комплексов;

- данные о каталитической активности комплексов [Mo₃S₄Cl₃(dbbpy)₃]⁺ и [Mo₃S₄Cl₃(dnbpy)₃]⁺ в реакциях гидрирования нитробензола и фоторазложения воды;

- данные по исследованию кинетико-механистических аспектов взаимодействий комплекса [Mo₃S₄Cl₃(dbbpy)₃]⁺ с алкинами и комплексом Cu(I), а также реакций [Mo₃S₄(CuCl)Cl₃(dbbpy)₃][CuCl₂] с галогенидами и SCN⁻.

Личный вклад автора. Автором выполнена вся синтетическая часть работы (разработка синтетических методик и выращивание кристаллов для РСА). Запись ЭСП, подготовка образцов для аналитических процедур и квантовохимические расчеты также проводились диссертантом. Анализ литературных данных по теме диссертации выполнен автором. Интерпретация полученных аналитических данных, обсуждение экспериментальных результатов и подготовка материалов для публикаций проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях: VII Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер – 2012» (Новосибирск, 2012), Second EuCheMS Inorganic Chemistry Conference (Иерусалим, 2013), Школа-конференция молодых ученых посвященная памяти профессора С.В. Земскова «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, 2013), IVth International Workshop on Transition Metal Clusters (Новосибирск, 2014), XXVI Международная Чугаевская Конференция по Координационной Химии (Казань, 2014), Japan-Russia Workshop on Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure (Сендай, 2015), Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, 2015), 42nd International Conference on Coordination Chemistry ICCS2016 (Брест, Франция, 2016) и семинар CLUSPOM-1 (Ренн, Франция, 2016).

Публикации. Результаты работы опубликованы в отечественных (2 статьи) и международных (3 статьи) журналах и в тезисах девяти докладов. Все журналы входят в списки индексируемых базами данных Web of Science и Scopus.

Обоснованность научных положений и выводов. Результаты диссертационной работы, ее научные положения и выводы являются достоверными и обоснованными. Достоверность, надежность, полнота и точность по-

лученных экспериментальных результатов и разработанных методов обеспечивались корректной постановкой задачи исследования, тщательной подготовкой и выполнением экспериментов, что позволило получить достоверные согласующиеся результаты. О признании информативности и значимости основных результатов работы мировым научным сообществом также говорит их опубликование в рецензируемых журналах различного уровня и высокая оценка на российских и международных конференциях.

Диссертационная работа выполнена в ИНХ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований по приоритетному направлению V.44. Фундаментальные основы химии. Проект V.44.4.1. Синтез, строение и функциональные свойства новых кластерных соединений, полиоксометаллатов и металлоорганических координационных полимеров. Номер гос. Регистрации: 01201351863. В рамках программы V.44.4: Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе (координатор чл.-к. РАН В.П. Федин), а также при поддержке грантов РФФИ (12-03-00305, 12-03-33028 и 15-03-02775) и гранта компании Haldor Topsøe.

Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 3. «Химическая связь и строение неорганических соединений» и п. 4. «Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 195 страницах, включая 116 рисунков и 11 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы (309 источников).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** раскрыта актуальность выбранной тематики, поставлены цель и задачи диссертационного исследования, сформулированы научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации посвящена обзору работ преимущественно последних 15 лет, касающихся функциональных свойств и реакционной способности трех- и четырехъядерных кластеров. Наибольшее число публикаций относится к наиболее устойчивым и доступным сульфидным кластерам. В соответствующих разделах собрана информация по каталитическим, электрохимическим и магнитным свойствам кластеров, суммированы данные по механизмам реакций с участием этих кластеров. На основе анализа литературных данных приводится заключение об актуальности данной тематики и определяются основные направления исследования.

Во **второй главе** приведены методики синтеза 13 новых соединений с кластерным ядром $\{M_3S_4\}^{4+}$ и 6 новых соединений с ядром $\{M_3S_4M'\}^{4+}$ ($M = Mo, W; M' = Cu^I, Ni^0, Pd^0$), содержащих гетероциклические диимины; описаны используемые реактивы и физико-химические методы исследований.

Т а б л и ц а 1

Полученные в работе соединения

№	Соединение	Методы характеристики
I	$[W_3S_4(tu)_8(H_2O)]Cl_4 \cdot 2H_2O$	CHN, ИК, ЭСП, ТГА, ^{13}C ТТЯМР, PCA, ESI-MS, DFT
II	$[Mo_3S_4(tu)_8(H_2O)]Cl_4 \cdot 4H_2O$	CHN, ИК, ЭСП, ТГА, ^{13}C ТТЯМР, PCA, ESI-MS, DFT
III	$[Mo_3S_4(dtp)_2(\mu-AcO)Cl(dmbpy)]$	CHN, ИК, ^{31}P ЯМР, PCA, DFT
IV	$[Mo_3S_4Cl_3(phen)_3]Cl \cdot 4H_2O$	CHN, ИК, ЭСП, ТГА, 1H ЯМР, PCA, ESI-MS, DFT
V	$[Mo_3S_4Cl_3(bpy)_3]Cl \cdot 2H_2O$	CHN, ИК, ЭСП, ТГА, 1H ЯМР, PCA, DFT
VI	a $[Mo_3S_4Cl_3(dnbpy)_3]Cl$	ИК, ESI-MS
	b $[Mo_3S_4Cl_3(dnbpy)_3]PF_6$	CHN, ИК, 1H ЯМР, ^{31}P ЯМР, $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР, ESI-MS, ЦВА
VII	a $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]Cl$	CHN, ИК, 1H ЯМР, PCA, ESI-MS, ЦВА
	b $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]PF_6$	CHN, ИК, ЭСП, 1H ЯМР, ^{31}P ЯМР, ESI-MS, ЦВА, ЭСП
VIII	a $[W_3S_4Cl_3(dnbpy)_3]Cl$	CHN, ИК, 1H ЯМР, ESI-MS
	b $[W_3S_4Cl_3(dnbpy)_3]PF_6$	CHN, ИК, 1H ЯМР
IX	a $[W_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]Cl$	CHN, ИК, 1H ЯМР, ESI-MS, ЦВА
	b $[W_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]PF_6$	CHN, ИК, ЭСП, 1H ЯМР, ESI-MS, ЭСП
X	a $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbbpy)_3][CuCl_2]$	CHN, ИК, ЭСП, 1H ЯМР, $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР, PCA, ESI-MS, ЦВА
	b $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbbpy)_3]PF_6$	CHN, ИК, ЭСП, 1H ЯМР, ^{19}F ЯМР, ^{31}P ЯМР, ИК, ЦВА, ЦВА
XI	$[W_3S_4(CuCl)Cl_3(dbbpy)_3]Cl$	CHN, ИК, 1H ЯМР, ESI-MS
XII	$[Mo_3S_4(Nitu)Cl_3(dbbpy)_3]Cl$	CHN, ИК, 1H ЯМР, PCA, ESI-MS
XIII	$[Mo_3S_4(Pdu)Cl_3(dbbpy)_3]Cl$	CHN, ИК, 1H ЯМР, PCA, ESI-MS
XIV	$[Mo_3S_4(PdCl)Cl_3(dnbpy)_3]$	ИК, 1H ЯМР, ESI-MS

Третья глава посвящена описанию разработанных методик синтеза, кристаллических структур, электронного строения и редокс-поведения, каталитических свойств и реакционной способности полученных соединений по отношению к алкинам, галогенидам, тиоцианату и комплексу меди(I).

В **заключении** обобщены полученные результаты и указаны возможные области их применения как в фундаментальной, так и в прикладной области.

Смешаннолигандный комплекс с 4,4'-диметил-2,2'-бипиридином

Аква-комплексы $[M_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ ($M = Mo, W$), которые часто используются для получения дитиофосфатных, ацетилацетонатных, оксалатных и других комплексов с помощью реакций лигандного обмена, были выбраны нами в качестве исходных реагентов для проведения реакций с дииминами. Было обнаружено, что реакции этих комплексов с phen и бру приводят к образованию продуктов, имеющих низкую растворимость, что затрудняло дальнейшую работу с ними. Поскольку низкая растворимость продуктов может быть обусловлена образованием нейтральных комплексов, чтобы изменить заряд конечного продукта в реакцию дополнительно вводился однозарядный дитиофосфатный анион, который широко используется в координационной химии и образует ряд стабильных, хорошо охарактеризованных кластерных комплексов. В качестве источника дитиофосфата был использован сульфид фосфора P_4S_{10} , который при растворении в этаноле *in situ* образует **Hdtp**: $P_4S_{10} + 8EtOH = 4(EtO)_2PS_2H + 2H_2S$.

Аква-комплексы устойчивы в кислых средах, однако эта среда не является подходящей для реакций с дииминами из-за их возможного протонирования. Поэтому раствор исходного аква-комплекса $[Mo_3S_4(H_2O)_9]Cl_4$ в HCl упаривался досуха и затем растворялся в C_2H_5OH . К полученному раствору добавлялись растворы dmbру и dtp в этаноле. После проведения реакции смесь продуктов хроматографировалась на силикагеле. Полученные фракции упаривали досуха, растворяли в $CHCl_3$ и кристаллизовали при добавлении концентрированной CH_3COOH . Из второй фракции с невысоким выходом выделены кристаллы комплекса **III** с одним координированным диимином. Структура **III** установлена методом РСА (рис. 1).

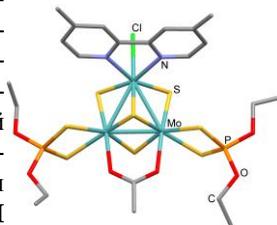


Рис. 1. Строение комплекса **III**

Классическая схема молекулярных орбиталей (МО) для кластеров $\{M_3Q_4\}$ в идеализированной C_{3v} -симметрии дает по отношению к связи металл-металл четыре связывающих ($1a_1$, $1e$ и $2a_1$) и пять разрыхляющих ($2e$, $3e$, a_2) МО [1]. Электронная природа лигандов, окружающих кластерное ядро, существенным образом влияет на характер граничных орбиталей в этой схеме связывания. Характер нижней вакантной МО (**LUMO**) (орбиталь $2a_1$) важен, поскольку именно эта МО определяет возможность восстановления трехядерных кластеров данного типа. Согласно данным DFT-расчетов, основной вклад в высшую занятую МО (**HOMO**) комплекса **III** вносят $4d$ -АО Mo (56.5%), $2p$ -АО S (18.5%) и Cl (14.8%). Это качественно согласуется с классической схемой связывания в кластерах $\{M_3Q_4\}$. Связь

металл–металл при введении *ν*ru сохраняется. Напротив, LUMO преимущественно состоит из *2p*-АО С и N (83.4%), образующих π^* -орбиталь лиганда [2]. Такое различие в природе граничных орбиталей не является характерным для комплексов $\{M_3Q_4\}$, поскольку обычно роль LUMO выполняет слабо связывающая (в отношении связи M–M) металлоцентрированная орбиталь ($2a_1$ для группы симметрии C_{3v}). Изменение в электронном строении объясняется наличием низколежащих π^* -орбиталей *dmν*ru.

Комплексы с тиомочевинной как новые прекурсоры

Методика, по которой был получен смешаннолигандный комплекс **III** с одной молекулой диимина, имеет ряд недостатков. Во-первых, низкий выход конечного комплекса (15 %) из-за образования серии побочных продуктов. Во-вторых, эта методика не позволяет получать полностью замещенные трис-хелатные комплексы.

В поисках новой методики было решено заместить молекулы воды в $[M_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ на тиомочевину (рис. 2). Мы предполагали, что образующиеся комплексы будут легко вступать в реакции замещения из-за высокой лабильности терминальных *tu*, а реакции можно будет проводить в органических растворителях, не сталкиваясь с проблемами гидролиза и протонирования. Для этого к растворам аква-комплексов $[M_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ в 2М HCl добавлялся большой избыток тиомочевинны, необходимый из-за вероятно низких констант равновесия образования комплексов с большим числом молекул тиомочевинны. Продукты реакций были выделены в виде игольчатых кристаллов **I** и **II** [3,4] с высоким выходом.

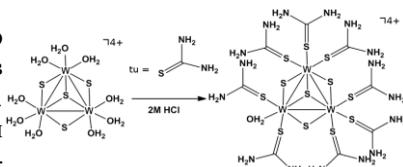


Рис. 2. Синтез тиомочевинных комплексов $[M_3S_4(tu)_x(H_2O)]^{4+}$ ($M = Mo, W$) на примере производного вольфрама(IV) из $[W_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$

Для выяснения влияния координированной *tu*, которая является только σ -донором (в отличие от *ν*ru, который является также π -акцептором), на характер граничных орбиталей в классической схеме связывания M–M в трехъядерных кластерах были проведены квантовохимические расчеты методом DFT для комплексов **I** и **II**. Полученная картина электронного строения несколько отличается от классической схемы связывания в кластерах $\{M_3Q_4\}^{4+}$. Отличие состоит в том, что молекулярные орбитали тиомочевинны вносят сопоставимый вклад в НОМО наряду с атомными орбиталями металла и серы кластерного ядра. В случае комплекса **I** вклад от *5d*-АО вольфрама составляет 32.8%, вклад от *2p*-АО серы сульфидных лигандов – 7.5% и вклад от *2p*-АО S и N молекул тиомочевинны – 46.4%. Следовательно, эта молекулярная орбиталь отвечает не только за связывание M–M и M–S в кластерном ядре, но и за связывание M–S(*tu*). Вклад орбиталей тиомочевинны в НОМО-1 так же высок и составляет 49.6 %, он уменьшается в НОМО-2 (28.6%). LUMO преимущественно состоит из *5d*-АО вольфрама (51.4%)

и 2*p*-АО серы сульфидных лигандов (38.1%), что согласуется со схемой, в которой роль LUMO выполняет разрыхляющая (в отношении связи М–М) металлоцентрированная орбиталь ($2a_1$ для C_{3v} симметрии). Для комплекса **II** наблюдается схожая картина.

Комплексы с незамещенными phen и bpy

Кипячение растворов соединения **I** в DMF с phen или bpy приводит к полному замещению молекул тиомочевины и воды и образованию трисхелатных комплексов IV^+ (рис. 3) и V^+ [3]. Эти комплексы не удается получить напрямую из $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$, как обсуждалось выше.

Известно, что phen и его аналоги являются редокс-активными и, будучи координированными к переходным металлам, могут вести себя как неинноцентные. Это подразумевает, что редокс-процессы в таких комплексах могут центрироваться как на металле, так и лиганде.

Для изучения редокс-поведения полученных комплексов использовался метод ЦВА иммобилизированных на электроде твердых частиц. Комплекс с фенантролином демонстрирует кинетически обратимое двухэлектронное восстановление при $E_{1/2} = -0.09$ В (отн. Ag/AgCl) и, предположительно, одноэлектронное полностью необратимое восстановление при -1.25 В (рис. 4). Такое электрохимическое поведение в целом соответствует ранее описанным закономерностям.

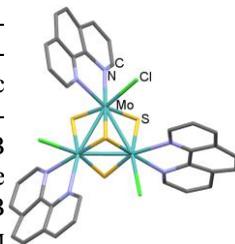


Рис. 3. Строение IV^+

Процессы восстановления комплексов с кластерным ядром $\{\text{M}_3\text{Q}_4\}^{4+}$, в основном, центрированы на металле [5]. В данном случае, принимая во внимание неинноцентное поведение phen, этот процесс может быть истолкован как восстановление двух лигандов с образованием комплекса $[\text{Mo}_3^{\text{IV}}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_2(\text{phen})]^\ddagger$, в котором электроны, главным образом, переходят на фенантролиновые лиганды с некоторой делокализацией между phen^- и Mo^{IV} . Это предположение подтверждается DFT расчетами для комплекса IV^+ и его дважды восстановленной формы IV^- (см. ниже) и также согласуется с поведением, наблюдаемым ранее для комплексов $[\text{M}_3\text{Se}_7(\text{phen})_3]\text{Br}_4$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), для которых трехэлектронный процесс восстановления в основном центрирован на лиганде с сильной делокализацией на металлоцентр [6]. ЦВА комплекса **V** (рис. 5), полученная при тех же экспериментальных условиях, демонстрирует обратимый двухэлектронный процесс ($E_{1/2} = 0.116$ В отн. Ag/AgCl). Таким образом, переход от phen к bpy приводит к положительному смещению потенциала полувольты на 0.206 В.

Для того чтобы оценить возможность локализации электронов на специфических металл- или лиганд-центрированных орбиталях, были рассчитаны электронные структуры для комплекса IV^+ и его дважды восстановленной формы IV^- . Данные DFT расчетов для комплексов показывают, что граничные орбитали для комплекса IV^+ преимущественно состоят из 4*d*-АО

Mo, что качественно согласуется с классической схемой связи в кластерах M_3Q_4 [1]. В результате двухэлектронного восстановления IV^+ [6] LUMO становится НОМО в IV^+ , которая имеет существенный вклад от $2p$ -АО С и N фенантролина. Таким образом, два электрона должны занимать уровни, которые имеют сопоставимый вклад как от $4d$ -АО Mo, так и от $2p$ -АО С и N, соответствующие π^* -орбиталям phen. Следовательно, двухэлектронное восстановление должно приводить к образованию продукта $[Mo_3^{IV}S_4Cl_3(phen)_2(phen)]^+$ с сильной делокализацией электронной плотности от восстановленного phen к Mo-центру. Двухэлектронное восстановление незначительно влияет на связывание внутри кластерного ядра (расстояния M–M и M–S меняются незначительно).

Как было сказано выше, восстановление комплекса V^+ , в отличие от IV^+ , происходит при более положительных потенциалах. Поскольку свободный бру восстанавливается при потенциалах от -1.12 до -1.46 В - более отрицательных, чем свободный phen, то, принимая во внимание лиганд-центрированный характер восстановления соответствующих комплексов, следует ожидать отрицательный сдвиг потенциала восстановления при переходе от комплекса с phen к комплексу с бру вместо положительного. Для объяснения этого парадокса мы провели расчеты электронной структуры, которые показали, что в отличие от восстановленного IV^+ , в комплексе V^+ вклад орбиталей бру в НОМО уменьшается примерно в два раза. Таким образом, НОМО имеет сопоставимый вклад от орбиталей Mo, С и N. Это дает нам основание полагать, что восстановление V^+ носит более металло-центрированный характер, и именно вклад $4d$ -АО Mo приводит к смещению редокс-потенциала в сторону более положительных значений.

Комплексы с замещенными в 4,4'-положениях 2,2'-бипиридинами

Комплексы **IV** и **V** имеют низкую растворимость в обычных органических растворителях (даже в DMF), что затрудняет их использование для дальнейших превращений и изучения реакционной способности. Для повышения растворимости были выбраны коммерчески доступные замещенные в 4,4' положениях dbbpy и dnbpy. В результате реакции комплексов **I** и **II** с этими лигандами в кипящем CH_3CN (рис. 4) были получены трис-замещенные комплексы VI^+ - IX^+ , выделенные в виде устойчивых на воздухе хлоридных (**a**) и гексафторфосфатных (**b**) солей с высокими выходами [7]. Соли (**b**) получались путем замены аниона на хроматографической колонке. Растворы **VIa** - **IXa** в CH_2Cl_2 наносились на колонку, а затем элюировались насыщенным (10 мг/мл) раствором KPF_6 в ацетоне. Единственная

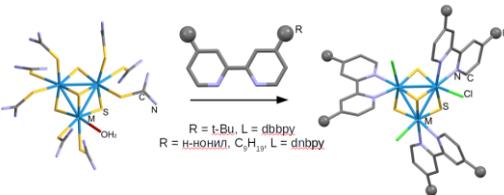


Рис.4. Схема синтеза трис-замещенных комплексов VI^+ - IX^+

фракция упаривалась досуха, перерастворялась в CH_2Cl_2 и отфильтровывалась от осадка неорганических солей. Кристаллические продукты были получены путем диффузии гексана в растворы комплексов в CH_2Cl_2 .

ЦВА 1 мМ раствора комплекса VII^+ в CH_3CN показывает наличие обратимой редокс пары при $E_{1/2} = -0.41$ В отн. Ag/AgCl , соответствующей одноэлектронному процессу восстановления. Аналогичный комплекс вольфрама IX^+ восстанавливается труднее, $E_{1/2} \approx -0.9$ В. Как было показано нами на примере комплексов IV и V , димины ведут себя как не-инноцентные лиганды, и процессы восстановления могут быть описаны в данном случае с участием как металла, так и лиганда.

Реакционная способность комплексов по отношению к алкинам

Трехъядерные кластеры $\{\text{M}_3\text{S}_4\}^{4+}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) вступают в реакции с алкинами с образованием продуктов, содержащих один или несколько дитиолоновых фрагментов. Первая стадия протекает по механизму [3+2] циклоприсоединения. В данной работе была изучена кинетика реакций комплексов VII^+ и IX^+ с рядом симметричных и несимметричных алкинов (рис. 5): *adc*, *dmad*, *btd*, *PhA*, *PrA* и *ep*. Во всех случаях спектроскопические данные описываются достаточно точно в рамках одноэкспоненциальной кинетической модели и, следовательно, свидетельствуют об отсутствии последующих процессов. Появление полос в ближней ИК-области ЭСП свидетельствует об образовании продуктов с двумя связями C-S. Продуктами взаимодействия комплекса VII^+ с алкинами являются дитиолатные комплексы $[\text{Mo}_3\text{S}_2(\text{S}_2\text{CCRR}')\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$, образование которых подтверждается также ^1H и ^{13}C ЯМР и масс-спектрами.

Из всего ряда алкинов ни один из них не вступал в реакцию с IX^+ . Аналогичная ситуация наблюдалась для комплекса $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{асас})_3(\text{py})_3]^+$ по отношению к тому же ряду алкинов. Отсутствие реакционной способности IX^+ можно объяснить термодинамическими причинами: свободная энергия Гиббса реакций IX^+ с алкинами систематически на 5-7 ккал/моль более положительна, чем для реакций VII^+ , что отвечает энтергоническому процессу в случае вольфрама [7].

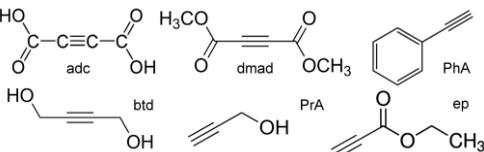


Рис. 5. Структурные формулы использованных алкинов: ацетилендикарбоновая кислота (*adc*), диметил-ацетилендикарбоксилат (*dmad*), 2-бутин-1,4-диол (*btd*), фенилацетилен (*PhA*), пропаргиловый спирт (*PrA*) и этилпропиолат (*ep*)

В условиях псевдо-первого порядка значения наблюдаемой константы скорости линейно зависят от концентрации алкина $k_{1\text{obs}} = k_1 \cdot \text{C}$ со значениями k_1 , $(\text{M} \cdot \text{с})^{-1}$: 6.3 ± 0.1 для *adc*; 9.0 ± 0.1 для *dmad*; $(8.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-1}$ для *ep*; $(4.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$ для *PrA*; $(3.64 \pm 0.07) \cdot 10^{-2}$ для *PhA*. Следует отметить, что в случае реакции с *btd* кинетические данные свидетельствуют об обратимости процесса, поэтому аппроксимация проводилась по уравнению

$k_{\text{obs}} = k_1C + k_{-1}$, что дало значения $k_1 = (1.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-2} (\text{M} \cdot \text{c})^{-1}$ и $k_{-1} = (1.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, соответственно. Реакции с *adc* и *dmad* идут быстрее, чем с остальными алкинами. Такое поведение объясняется различными электронодонорными заместителями в алкинах.

Каталитическое восстановление нитробензола

Дифосфиновые комплексы $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{dmpre})_3]^+$ являются эффективными и селективными катализаторами ($X = \text{H}$) и пре-катализаторами ($X = \text{Cl}$) восстановления нитроаренов [8]. Для сравнения в данной работе изучались каталитические свойства полученных дииминовых комплексов в реакции восстановления нитробензола (рис. 8). Продукты реакций идентифицировались с помощью газовой хроматографии с использованием анизола в качестве внутреннего стандарта. Было показано, что в присутствии комплексов **VI**⁺ и **VII**⁺ в аналогичных условиях (смесь $\text{HCOOH}/\text{Et}_3\text{N}$ 5:2 в качестве восстановителя, 70°C, ТГФ) нитробензол восстанавливается до анилина с выходами 65 и 73 %, соответственно. Конверсия составила 78 и 89%. Комплексы вольфрама в тех же условиях не катализируют реакции.

Эксперименты по варьированию условий протекания каталитического процесса показало, что максимальная конверсия



Рис. 6. Реакция каталитического гидрирования нитробензола (100%) и высокие выходы анилина (93% для **VIb** и 97% для **VIIb**) достигаются при проведении реакций в CH_3CN при 80°C в течение 22 часов. Хлоридная соль **VIIa** оказалась менее активной (конверсия – 63%, выход анилина – 51%). Эксперимент с муравьиной кислотой вместо смеси $\text{HCOOH}/\text{Et}_3\text{N}$ в тех же условиях показал отсутствие каталитической активности **VIIb**. Это исключает возможность прямого гидрирования водородом, получаемым в результате разложения муравьиной кислоты при нагревании, и согласуется с механизмом (предложенным для дифосфиновых комплексов), согласно которому комплекс **VII**⁺ сначала превращается в формиатный $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{HCO}_2)_3(\text{dbbpy})_3]^+$ в присутствии смеси $\text{HCOOH}/\text{Et}_3\text{N}$, который затем в результате β -элиминирования образует каталитически активную гидридную форму $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dbbpy})_3]^+$.

Исследования в данном направлении продолжаются в сотрудничестве с Университетом Хайме I (Кастельон, Испания).

Фотокаталитическое выделение водорода из воды

Комплексы $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ и $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$ обладают электро- и фотокаталитической активностью в реакциях разложения воды и выделения водорода. В частности, было показано, что комплексы $(^n\text{Cu}_4\text{N})[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4(\text{dmdcbpy})]\text{Br}$ и $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4(\text{dnbpy})]$, содержащие одну молекулу диимина, способны гомогенно адсорбироваться на наночастицах TiO_2 (марки Degussa P25), и такие материалы проявляют фотокаталитическую активность в реакции выделения водорода из воды в присутствии смеси Na_2S и Na_2SO_3 в качестве донора

электронов. Серия электрохимических экспериментов показала, что эти комплексы являются пре-катализаторами, а каталитически активные частицы фактически генерируются при трансформации кластера $\{Mo_3S_7\}$ в ходе реакции [9]. Известно, что кластеры $\{Mo_3S_7\}$ необратимо восстанавливаются с образованием кластеров $\{Mo_3S_4\}$, поэтому резонно было изучить каталитическую активность одного из полученных нами комплексов - **VIIa** в аналогичных условиях. Композит **VIIa**/TiO₂ получали выдерживанием TiO₂ в растворе **VIIa** в ацетоне под действием ультразвука в течение 24 ч. В качестве донора электронов использовалась смесь 0.1M Na₂S с 0.02M Na₂SO₃. Исследуемые образцы содержали по 1 или 5 масс% комплекса **VIIa** по весу. Модифицированные таким образом частицы TiO₂ диспергировались в водном растворе Na₂S/Na₂SO₃. Каталитическая система непрерывно перемешивалась в токе аргона и облучалась светодиодным источником света (450 нм, 40 мВт/см²).

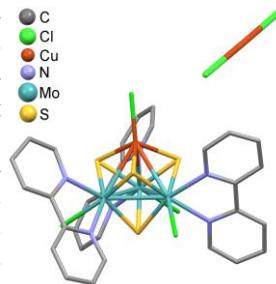


Рис. 8. Молекулярная структура комплекса **Xa**

Количество выделяющегося водорода и скорость его образования при использовании комплекса **VIIa** в качестве катализатора в целом сопоставимы с данными, полученными в тех же условиях для комплекса $(^nBu_4N)[Mo_3S_7Br_4(dmdcbpy)]Br$ (рис. 7). За 4 часа выделяется около 3.5 мкмоль водорода. При этом контрольные эксперименты показали, что в отсутствие комплекса-катализатора TiO₂ не проявляет фотокаталитическую активность. Образцы с содержанием комплекса 5 масс% демонстрировали более высокую скорость выделения водорода.

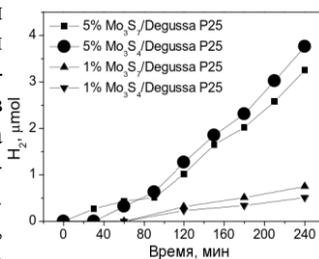


Рис. 7. Кинетические кривые образования H₂ в присутствии нанокompозитов **VIIa**/TiO₂ и $(^nBu_4N)[Mo_3S_7Br_4(dmdcbpy)]Br/TiO_2$

Комплексы с ядром $\{M_3S_4Cu\}^{5+}$

Известно, что трехъядерные комплексы $\{M_3Q_4\}$ могут выступать в качестве металлолигандов по отношению к другим переходным металлам M' в низких степенях окисления (0 - II) и образовывать гетерометаллические кубановые комплексы с ядром $\{M_3S_4M'\}$. Успех введения гетерометалла и образования остова $\{M_3Q_4M'\}$ сильно зависит от срoдства M' к мостиковым атомам серы и его восстановительной способности. В данной работе хорошо растворимые дииминовые комплексы вводились в реакции с соединениями Cu^I, Ni⁰, Pd⁰ для получения гетерометаллических комплексов **X**⁺ - **XIV**⁺.

В литературе описано достаточно большое количество примеров кубановых комплексов $\{M_3S_4Cu\}^{4+}$ (M = Mo, W) с различными лигандами. Вза-

имодействие комплекса **VIa** с избытком хлорида меди(I) в ТГФ или CH_3CN приводит

к образованию комплекса X^+ с высоким выходом (рис. 8) [10], который является первым примером гетерометаллического кластера $\{\text{M}_3\text{S}_4\text{M}'\}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), функционализированного дииминовыми лигандами. Продукт реакции был выделен в виде кристаллов сольвата **Xa**·4 CH_2Cl_2 посредством медленной диффузии гексана в раствор комплекса в хлористом метиле.

ЦВА комплекса **Xa** в CH_3CN (рис. 9) в диапазоне от 0 до -2 В демонстрирует квази-обратимый процесс одноэлектронного восстановления при $E_{1/2} = -0.047$ В ($\Delta E_p = 0.077$ В отн. Ag/AgCl). Соответствующий обратимый процесс одноэлектронного восстановления прекурсора наблюдается при $E_{1/2} = -0.408$ В ($\Delta E_p = 0.077$ В, отн. Ag/AgCl). Таким образом, при инкорпорировании меди происходит анодный сдвиг окислительно-восстановительного потенциала примерно на 0.36 В, что согласуется с тенденцией кластеров $\{\text{M}_3\text{S}_4\text{Cu}\}$ восстанавливаться легче трехъядерных прекурсоров. Кроме того, в ЦВА комплекса также наблюдается процесс окисления при $E_{1/2} = 0.55$ В ($\Delta E_p = 0.55$ В отн. Ag/AgCl). Этот процесс относится к одноэлектронному окислению Cu(I) до Cu(II) в анионе $[\text{CuCl}_2]^-$, а редокс потенциал процесса очень близок к потенциалу пары $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^{2+}/+$ (0.57 В отн. Ag/AgCl). Стоит отметить, что потенциал восстановления X^+ ($E_{1/2} = -0.047$ В) значительно выше, чем первый потенциал восстановления $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^+$ ($E_{1/2} = -0.31$ В) и $[\text{Cr}^*\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuI})]^+$ ($E_{1/2} = -0.82$ В), что говорит о сильном влиянии координационного окружения М на редокс свойства этих кластеров.

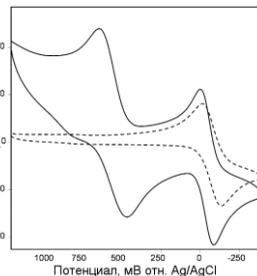


Рис. 9. ЦВА растворов **Xa** (сплошная линия) и **Xb** (пунктирная линия)

Прямое взаимодействие **VIIIb** с CuCl приводит к образованию смеси солей, поэтому комплекс **Xb**, содержащий анион PF_6^- вместо $[\text{CuCl}_2]^-$ получали из **Xa** путем замены аниона на хроматографической колонке с использованием в качестве элюента насыщенного раствора KPF_6 в ацетоне. Присутствие аниона PF_6^- было доказано наличием соответствующих сигналов в ^{19}F ЯМР спектре и характерных полос в ИК-спектре. В ЦВА комплекса **Xb** в CH_2Cl_2 наблюдается только процесс восстановления при $E_{1/2} = -0.071$ В ($\Delta E_p = 0.107$ В отн. Ag/AgCl).

Взаимодействие комплекса X^+ с галогенидами и тиоцианатом

Реакционная способность соединения **Xa** была исследована в присутствии избытков галогенидов тетраалкиламмония или -фосфония и псевдогалогенидных солей (тиоцианатов) в CH_2Cl_2 . Предварительные кинетические эксперименты показали, что взаимодействие **Xa** с Cl^- и другими анионами сопровождается схожими спектральными изменениями. В ЭСП мед-

ного комплекса имеется характеристичная полоса при 509 нм, которая исчезает при добавлении избытка Pr_4NCl , Bu_4PBr или Bu_4NF в CH_2Cl_2 , а цвет раствора меняется с винно-красного на желтый. Взаимодействие с фтором сопровождается последующими более медленными спектральными изменениями, что говорит о наличии дополнительных кинетических стадий, описывающих последовательные превращения, кинетика которых является слишком сложной для анализа.

Кинетические исследования взаимодействий **Xa** с избытками $\text{Y}^- = \text{Cl}^-$, Br^- и F^- показывают, что процессы происходят в одну кинетическую стадию, а значения наблюдаемых констант скорости k_{obs} линейно зависят от концентрации галогенида $k_{\text{obs}} = k_1[\text{X}^-]$, где $k_1 = (702 \pm 29) \cdot 10^3 \text{ (M} \cdot \text{c)}^{-1}$ (F^-), $(190 \pm 6) \cdot 10^3 \text{ (M} \cdot \text{c)}^{-1}$ (Cl^-) и $(311 \pm 5) \cdot 10^3 \text{ (M} \cdot \text{c)}^{-1}$ (Br^-).

Сравнение спектра (рис. 10) продукта реакции со спектром трехядерного комплекса VII^+ позволяет предположить, что наблюдаемый процесс связан с отщеплением CuCl от кубанового кластера. Взаимодействие с SCN^- демонстрирует похожее поведение, но протекает настолько быстро, что реакция успевает завершиться в масштабе времен остановленного потока, что не позволяет получить кинетические данные. Образование VII^+ было подтверждено с помощью ЯМР и масс-спектрологии. Отщепление фрагмента CuCl от кластерного ядра в присутствии избытка Y^- отличается от поведения комплекса $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$, в котором координированный к меди хлоридный лиганд замещается без разрушения гетерометаллического кластера [11].

При взаимодействии **Xa** с Bu_4NF в протонном спектре продукта наблюдаются только три сигнала в ароматической области. Взаимодействие VII^+ с F^- приводит к такому же виду ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектров. Химические сдвиги наблюдаемых сигналов совпадают с таковыми для свободного dbbpy , что говорит о возможности отщепления dbbpy при обработке избытком фторида. В масс-спектре продукта взаимодействия **Xa** со стехиометрическим количеством F^- по-прежнему присутствует сигнал от VII^+ , что говорит о том, что сначала процесс протекает по такому же пути, как для Cl^- и Br^- . Эксперименты методом остановленного потока подтвердили, что реакция VII^+ с избытком F^- является сложным многостадийным процессом, но детальные исследования не проводились из-за чрезвычайно сложных спектральных изменений.

Для изучения влияния аниона $[\text{CuCl}_2]^-$ были проведены дополнительные исследования для комплекса **Xb**. ^1H ЯМР спектры комплексов **Xa** и **Xb**, ожидаемо, практически идентичны. ЭСП комплексов отличаются интенсивностью полосы поглощения при $\lambda = 509 \text{ нм}$ ($\epsilon = 3688$ против $1305 \text{ (M} \cdot \text{см)}^{-1}$,

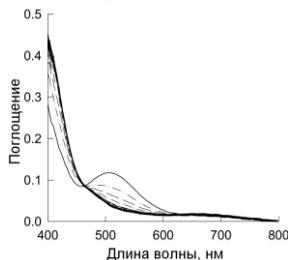


Рис. 10. Изменение ЭСП при взаимодействии комплекса **Xa** ($3.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) с Pr_4NCl ($3.7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) в CH_2Cl_2 за 0.4 с

соответственно). Эти изменения должны быть связаны с присутствием иона $[\text{CuCl}_2]$. Реакции комплекса **Xb** с Cl^- и Br^- показывают гораздо более медленные спектральные изменения, и они настолько малы, что удовлетворительный кинетический анализ не представляется возможным. Образование VII^+ наблюдается только в реакции **Xb** с тиоцианатом, что говорит об отсутствии необходимости в анионе $[\text{CuCl}_2]$ для отщепления фрагмента CuCl от кластера. В любом случае, эти эксперименты демонстрируют беспрецедентное и важное влияние противоиона на кинетику разрушения гетерометаллического кубанового кластера.

Кинетика образования кластера $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cu}\}$

Была изучена кинетика процесса $[3+1]$ образования кубанового кластера при взаимодействии **VIIa** с $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ в CH_2Cl_2 . Добавление ацетонитрильного комплекса меди(I) к раствору VII^+ приводило к мгновенному изменению цвета раствора с зеленого на темно-оранжевый, а первый же спектр после перемешивания в приборе при 25°C (спустя ~ 1.7 мс) соответствовал продукту реакции. Подходящие для анализа спектры были получены методом остановленного потока только при использовании небольшого избытка $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ (рис. 11) при -85°C . Спектральные изменения, а именно появление полосы при 480 нм, удовлетворяют модели с одной кинетической стадией и константой скорости второго порядка $k = (2.63 \pm 0.05) \cdot 10^4 \text{ (M} \cdot \text{c)}^{-1}$ при -85°C . Найденное значение константы скорости на порядок больше, чем описанные ранее для реакций комплексов $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) с Cu^+ в подкисленном водном растворе [12]. Несмотря на то, что разница может быть связана с природой исходных комплексов и растворителя, возможность влияния нестабильности Cu^+ в водных растворах не может быть исключена. Образование гетерометаллического кластера $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cu}\}$ в условиях, аналогичных использованным в кинетических экспериментах, было подтверждено методами ЯМР и масс-спектрометрии.

Комплексы с ядром $\{\text{M}_3\text{S}_4\text{Ni}\}^{4+}$ и $\{\text{M}_3\text{S}_4\text{Pd}\}^{4+}$

При взаимодействии комплекса **VIIa** с $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (бис(1,5-циклооктадиен)никеля(0)) в присутствии тиомочевины в CH_2Cl_2 в инертной атмосфере с высоким выходом образуется комплекс **XII**. Побочным продуктом является аддукт с тиомочевинной **XII**-tu, образующийся в виде кристаллов другой формы.

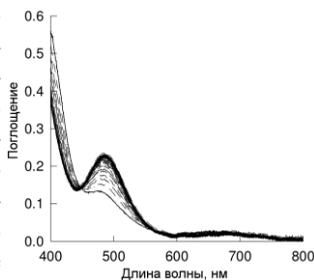


Рис. 11. Типичные изменения спектра при взаимодействии **VIIa** ($1.4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) с $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ ($7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) в ацетоне при -85°C

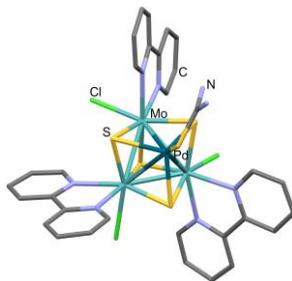


Рис. 12. Молекулярная структура комплекса **XIII**

При взаимодействии VIIa с (трис(добензилиденацетон)палладием(0)) Pd₂(dba)₃·CHCl₃ и тиомочевинной в CH₂Cl₂ в атмосфере аргона с высоким выходом выделен комплекс XIII (строение комплексов XII и XIII аналогично, рис. 12, протоны и разупорядоченные *трет*-бутильные группы не показаны). В отсутствии тиомочевины внешнесферный хлорид координируется к палладию и образуется нейтральный комплекс XIV.

Взаимодействие комплексов {M₃S₄Pd}⁴⁺ с фуллереном C₆₀

Реакции комплексов переходных металлов с фуллеренами приводят к образованию множества соединений, обладающих интересными электронными, оптическими и каталитическими свойствами. При координации фуллерена к палладию обратное донирование электронной плотности с *d*-орбиталей металла на π^* -орбитали фуллерена преобладает над σ -донированием. Фуллерен по своей акцепторной способности занимает промежуточное положение между этиленом и электронно-дефицитными алкенами – тетрацианоэтиленом и тетрафторэтиленом. Низкая степень окисления Pd(0) и сильная π -акцепторная природа C₆₀ обуславливают сильное связывание Pd–фуллерен. Рассчитанные энергии диссоциации связи Pd–C выше, чем для соответствующих комплексов с этиленом, но ниже, чем для комплексов с тетрацианоэтиленом или тетрафторэтиленом [13].

В данной работе изучалась возможность координации C₆₀ к палладию в кубановых кластерах. Для этого хорошо растворимые в толуоле комплексы VI⁺ или VII⁺ вводились в реакцию со стехиометрическими количествами Pd₂(dba)₃·CHCl₃ и C₆₀. Кипячение реакционной смеси в атмосфере аргона приводило в обоих случаях к образованию растворов насыщенного темного цвета. Данные ИК, ЯМР и масс-спектров показали, что в результате взаимодействия образуется смесь продуктов, [Mo₃S₄Cl₃(L)₃PdC₆₀]⁺ и [{Mo₃S₄Cl₃(L)₃Pd}₂C₆₀]²⁺, в которых фуллерен координируется к одному или двум атомам палладия (рис. 13). Способность фуллерена выступать в качестве политопического лиганда и образовывать нейтральные стабильные на воздухе соединения состава C₆₀Pd_n (n = 1-7) хорошо известна [14]. Существование как первого, так и второго продукта подтверждается квантовохимическими расчетами. К сожалению, эти новые соединения не удалось выделить в индивидуальном виде.

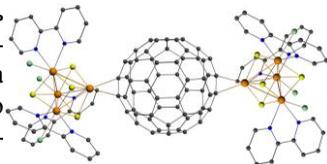


Рис. 13. Предполагаемое строение комплекса [Mo₃S₄Cl₃(bpy)₃Pd]₂C₆₀²⁺

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Показана способность кластеров {M₃S₄}⁴⁺ (M = Mo, W) координировать гетероциклические дииминные лиганды. Синтезировано и детально охарактеризовано 13 новых соединений с кластерным ядром {M₃S₄}⁴⁺ (M = Mo, W) и 6 новых соединений с ядром {M₃S₄M'}⁴⁺ (M' = Cu^I, Ni⁰, Pd⁰), содержащих производные бипиридина и фенантролина.

2. Получены и структурно охарактеризованы новые комплексы **I** и **II**, которые являются удобными исходными соединениями для синтеза дииминных комплексов из-за высокой лабильности терминальных лигандов tu и растворимости этих комплексов в органических растворителях.

3. Методом ЦВА показано, что полученные гомолептические комплексы **III** – **IX** способны к обратимому одно- или двухэлектронному восстановлению при умеренных потенциалах. С помощью квантовохимических расчетов установлено, что восстановление имеет как металл-, так и лиганд-центрированную природу.

4. Установлено, что при взаимодействии комплексов **VI**⁺ и **VII**⁺ с комплексом Pd^0 и фуллереном C_{60} происходит координация последнего с образованием $[Mo_3S_4Cl_3(L)_3PdC_{60}]^+$ и $\{[Mo_3S_4Cl_3(L)_3Pd]_2C_{60}\}^{2+}$. Эти комплексы являются первыми примерами координации фуллерена к халькогенидным кластерам переходных металлов.

5. Найдена высокая каталитическая активность комплексов **VI**⁺ и **VII**⁺ в реакции восстановления нитробензола с образованием анилина. Наночастицы TiO_2 , модифицированные комплексом **VIa**, проявляют фотокаталитическую активность в реакции выделения водорода из воды.

6. Получены кинетические данные для взаимодействия **VIIIb** с различными алкинами. Показано, что реакции, независимо от природы алкина, протекают в одну кинетическую стадию с образованием дитиолоновых комплексов $[Mo_3S_2(S_2C_2R_2)Cl_3(dbpy)_3]^+$. Найдено, что вольфрамовый аналог **VIII**⁺ не взаимодействует с алкинами в этих же условиях по термодинамическим причинам.

7. Получена информация о кинетике образования комплекса **X**⁺ из $[Cu^I(CH_3CN)_4]^+$ и **VII**⁺. Реакция протекает на порядок быстрее, чем реакция аква-комплекса $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ с Cu^+ .

8. Получены данные о кинетике процессов взаимодействия соединения **Xa** с галогенидами и SCN^- . Показано, что взаимодействие приводит к отщеплению меди от кластера и образованию трехъядерного комплекса **VII**⁺, а присутствие аниона $[CuCl_2]^-$ необходимо для протекания реакции. Предложены два варианта возможного механизма этих реакций.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Gushchin A.L., Laricheva Y.A., Abramov P.A., Virovets A. V., Vicent C., Sokolov M.N., Llusar R. Homoleptic molybdenum cluster sulfides functionalized with noninnocent diimine ligands: Synthesis, structure, and redox behavior // Eur. J. Inorg. Chem. – 2014. – V. 4. – No. 25. – P. 4093-4100.

2. Гушчин А.Л., Ларичева Ю.А., Пирязев Д.А., Соколов М.Н. Синтез и строение смешанолигандного кластерного комплекса $[Mo_3S_4(Dtp)_2(\mu-AcO)Cl(Me_2Bipy)]$ // Коорд. химии. – 2014. – Т. 40, № 1. – С. 8-13.

3. Ларичева Ю.А., Гушин А.Л., Абрамов П.А., Соколов М.Н. Структура и термические свойства сульфидного кластера вольфрама, координированного тиомочевинной // Журн. структур. химии. – 2016. – Т. 57, № 5. – С. 1012-1020.

4. Pino-Chamorro J.A., Laricheva Y.A., Guillamón E., Fernández-Trujillo M.J., Bustelo E., Gushchin A.L., Shmelev N.Y., Abramov P.A., Sokolov M.N., Llusar R., Basallote M.G., Algarra A.G. Cycloaddition of Alkynes to Diimino Mo₃S₄ Cubane-Type Clusters: A combined experimental and theoretical approach // New J. Chem. – 2016. – V. 40. – No. 9. – P. 7872-7880.

5. Pino-Chamorro J.Á., Laricheva Y.A., Guillamón E., Fernández-Trujillo M.J., Algarra A.G., Gushchin A.L., Abramov P.A., Bustelo E., Llusar R., Sokolov M.N., Basallote M.G. Kinetics aspects of the reversible assembly of copper in novel heterometallic Mo₃CuS₄ clusters with 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine // Inorg. Chem. – 2016. – V. 55. – P. 9912-9922.

Список использованной литературы:

[1] Muller A., Jostes R., Eltzner W., Nie C.-S., Diemann E., Bogge H., Zimmermann M., Dartmann M., Reinsch-Vogell U., Che S., Cyvin S.J., Cyvin B.N. Synthetic, Spectroscopic, X-ray Structural, and Quantum-Chemical Studies of Cyanothiomolybdates with Mo₂S₂, Mo₃S₄, and Mo₄S₄ cores: a remarkable class of species existing with different electron populations and having the same central units as the ferredoxins // Inorg. Chem. – 1985. – V. 957. – No. 5. – P. 2872-2884.

[2] Гушин А.Л., Ларичева Ю.А., Пирязев Д.А., Соколов М.Н. Синтез и строение смешанолигандного кластерного комплекса [Mo₃S₄(Dtp)₂(μ-AcO)Cl(Me₂Bipy)] // Коорд. химии. – 2014. – Т. 40, № 1. – С. 8-13.

[3] Gushchin A.L., Laricheva Y.A., Abramov P.A., Virovets A. V., Vicens C., Sokolov M.N., Llusar R. Homoleptic molybdenum cluster sulfides functionalized with noninnocent diimine ligands: Synthesis, structure, and redox behavior // Eur. J. Inorg. Chem. – 2014. – V. 4. – No. 25. – P. 4093–4100.

[4] Ларичева Ю.А., Гушин А.Л., Абрамов П.А., Соколов М.Н. Структура и термические свойства сульфидного кластера вольфрама, координированного тиомочевинной // Журн. структур. химии. – 2016. – Т. 57, № 5. – С. 1012-1020.

[5] Estevan F., Feliz M., Llusar R., Mata J.A., Uriel S. High yield synthesis of trinuclear [M₃S₄X₃(diphos)₃]⁺ (M = Mo, W; X = Cl, Br and diphos = dmpe, dppe) molecular clusters from solid state materials. Synthesis and structure of [W₃S₄H₃(dppe)₃](BPh₄) // Polyhedron. – 2001. – V. 20. – P. 527–535.

[6] Gushchin A.L., Sokolov M.N., Peresypkina E. V., Virovets A. V., Kozlova S.G., Zakharchuk N.F., Fedin V.P. Crystal structure, electronic structure, and solid-state electrochemistry of cluster complexes of M₃Se₇⁴⁺ (M = Mo, W) with noninnocent o-phenanthroline and Se₂²⁻ Ligands // Eur. J. Inorg. Chem. – 2008. – V. 3. – No. 25. – P. 3964–3969.

[7] Pino-Chamorro J.A., Laricheva Y.A., Guillamón E., Fernández-Trujillo M.J., Bustelo E., Gushchin A.L., Shmelev N.Y., Abramov P.A., Sokolov M.N., Llusar R., Basallote M.G., Algarra A.G. Cycloaddition of Alkynes to Diimino Mo₃S₄ Cubane-Type Clusters: A combined experimental and theoretical approach // *New J. Chem.* – 2016. – V. 40. – No. 9. – P. 7872–7880.

[8] Sorribes I., Wienhöfer G., Vicent C., Junge K., Llusar R., Beller M. Chemoselective transfer hydrogenation to nitroarenes mediated by cubane-type Mo₃S₄ cluster catalysts // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – No. 31. – P. 7794–7798.

[9] Recatalá D., Llusar R., Gushchin A.L., Kozlova E.A., Laricheva Y.A., Abramov P.A., Sokolov M.N., Gómez R., Lana-Villarreal T. Photogeneration of hydrogen from water by hybrid molybdenum sulfide clusters immobilized on titania // *ChemSusChem.* – 2015. – V. 8. – No. 1. – P. 148–157.

[10] Pino-Chamorro J.Á., Laricheva Y.A., Guillamón E., Fernández-Trujillo M.J., Algarra A.G., Gushchin A.L., Abramov P.A., Bustelo E., Llusar R., Sokolov M.N., Basallote M.G. Kinetics aspects of the reversible assembly of copper in novel heterometallic Mo₃CuS₄ clusters with 4,4'-di-tert-butyl-2,2'-bipyridine // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55. – P. 9912–9922.

[11] Beltrán T.F., Pino-Chamorro J.Á., Fernández-Trujillo M.J., Safont V.S., Basallote M.G., Llusar R. Synthesis and structure of trinuclear W₃S₄ Clusters bearing aminophosphine ligands and their reactivity toward halides and pseudo-halides // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54. – No. 2. – P. 607–618.

[12] Nasreldin M., Routledge C.A., Sykes A.G. Preparation and aqueous solution properties of the heterometallic cuboidal complex [W₃CuS₄(H₂O)₁₀]⁵⁺ // *Dalt. Trans* – 1994. – V. 37. – No. 19. – P. 2809–2814.

[13] Espinet P., Albeniz A.C. Palladium – Carbon pi-Bonded Complexes // *Comprehensive Organometallic Chemistry III Vol. 8 / ed. Crabtree R.H., Mingos D.M.P., Michael D.* – 2007. – No. 1995. – P. 315–403

[14] Nagashima H., Nakaoka A., Saito Y., Kato M., Kawanishi T., Itoh K., Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.G., Curl R.F., Smalley R.E., Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R., Stoddart J., Diederich F., Whetten R.L., Fagan P.J., Calabrese J.C., Malone B., Huang Y., Freiser B.S., Hare J.P., Dennis T.J., Kroto H.W., Taylor R., Allaf A.W., Balm S., Walton D.R.M., Fagan P.J., Calabrese R.J., Malone B., Hebard A.F., Rosseinsky M., Haddon R.C., Murphy D.W., Grarum S.H., Palstra T.T.M., Ramirez A.P., Kortan A.R., Tanigaki K., Ebbesen T.W., Saito S., Mizuki J., Tsui J.S., Kubo Y., Kuroshima S. C₆₀Pdn: the first organometallic polymer of buckminsterfullerene // *Chem. Commun.* – 1992. – V. 318. – No. 4. – P. 377.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.х.н. Гуцину А.Л., своим коллегам: к.х.н. Абрамову П.А., к.х.н. Вировцу А.В. и Пирязеву Д.А. (ИНХ СО РАН) – РСА; Компанькову Н.Б. и Галлямову М.Р. (ИНХ СО РАН) – ЯМР; Алферовой Н.И. (ИНХ СО

РАН) – ИК; PhD Висенту К. (унив. Хайме I, Испания), к.х.н. Первухину В.В. и к.ф.-м.н. Шевеню Д.Г. (ИНХ СО РАН) – ESI-MS; к.х.н. Зубаревой А.П. и к.х.н. Кощеевой О.С. (ИНХ СО РАН) – СНН; к.х.н. Бородину А.О. и Ушковой Д.П. (ИНХ СО РАН) – ТГА; проф. Басайоте М.Г. (Университет Кадиса, Испания) – кинетические исследования, а также к.х.н. Козловой Е.А. (ИК СО РАН) и проф. Юсар Р. (Университет Хайме I, Испания) – каталитические исследования.

ЛАРИЧЕВА ЮЛИЯ АНАТОЛЬЕВНА

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРЕХ-
И ЧЕТЫРЕХЪЯДЕРНЫХ СУЛЬФИДНЫХ КЛАСТЕРОВ Mo и W
С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИИМИНАМИ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук
Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 13.10.2016

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать офсетная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 176
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090