

На правах рукописи

РОГАЧЕВ Александр Валерьевич

**МОНО- И ПОЛИЯДЕРНЫЕ СУЛЬФИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ
ВАНАДИЯ, НИОБИЯ И ТАНТАЛА С
N- И S-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, ФАНО

Научный руководитель

доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник
Соколов Максим Наильевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, старший научный сотрудник
Кискин Михаил Александрович
ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
г. Москва

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Безкишко Илья Александрович
ФГБУН Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
Казанского научного центра РАН, г. Казань

Ведущая организация

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

Защита состоится «27» мая 2015 г. в 12.00
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
в ФГБУН Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
и на сайте <http://niic.nsc.ru/institute/councils/disser/>

Автореферат разослан «7» апреля 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Данная работа выполнена в области синтетической и структурной неорганической химии биядерных сульфидных кластеров, а также моноядерных серосодержащих комплексов ванадия, ниобия и тантала. Это направление исследований представляет интерес в связи с похожим строением кластерного ядра $\{M_2(\mu-S_2)_2\}$ ($M - V, Nb$) и активного центра бактериальных гидрогеназ, а также каталитически активных сульфидно-мостиковых димолибденовых комплексов¹. Комплексы $\{M_2S_4\}$ очень стабильны, что делает их потенциально удобными модельными системами для изучения работы этих ферментов и исследования процессов активации различных субстратов².

Наличие восьми координационных мест у ядра $\{M_2(\mu-S_2)_2\}$ позволяет получать гетеролептические (разнолигандные) комплексы с настраиваемыми свойствами. Известно, что комплексы некоторых металлов, содержащие одновременно гетероциклический π -акцепторный (бипиридил и его аналоги) и донорный лиганд (роданид), используются в качестве сенсibiliзирующих красителей солнечных ячеек. В этой связи комплексы $\{M_2(\mu-S_2)_2\}$ ($M - V, Nb$) представляют интригующую возможность комбинации в одной молекулярной структуре как фрагментов гидрогеназ, так и фотосенсибилизаторов, что открывает новые возможности для разработки катализаторов фоторазложения воды.

Стоит отметить, что методики синтеза комплексов, содержащих кластерное ядро $\{M_2S_4\}$, разработаны недостаточно. В случае ванадия известно всего 6 структурно охарактеризованных комплексов, в случае ниобия, до начала этой работы, около двух десятков. Для тантала фазы, содержащие фрагмент $\{Ta_2S_4\}$, вообще неизвестны. Способы получения комплексов имеют свою специфику для разных элементов – в случае ванадия все комплексы получают восстановлением V^V , а в случае ниобия исходным соединением для всех комплексов являются биядерные тиагалогениды Nb^{IV} , легко доступные из простых веществ.

Целью работы был поиск новых подходов к синтезу и исследование реакционной способности сульфидных моно- и полиядерных комплексов ванадия, ниобия и тантала.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- разработка методик синтеза новых комплексов с ядром $\{Nb_2S_4\}^{4+}$ и изучение их свойств;
- изучение взаимодействия моноядерных комплексов ванадия с гексаметиладисилтианом;

¹ M. Rakowski DuBois Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes // Weinheim: Wiley-Int. – 1998. – P. 130-143.

² Hernandez-Molina R., Gili P., Sokolov M.N., Safont V.S. Theoretical calculations on a series of dinuclear vanadium and niobium clusters // Inorg. Chim. Acta – 2011. – V. 376. N. 1. – P. 10-17.

- изучение взаимодействия *пентакис*(диметиламида) тантала с сероуглеродом в различных условиях;
- Изучение взаимодействия кластерных халькогалогенидных полимеров с ионными жидкостями.

Научная новизна. В рамках проведенной работы получено 34 новых комплексных соединения, 19 из которых охарактеризованы структурно. Разработаны методики получения кластерных комплексов ниобия с гетероциклическими N-донорными лигандами, лигандами – производными 1,1-дитиоокислот, а также смешаннолигандных комплексов на их основе, изучены их электрохимические и термические свойства. Разработан удобный способ получения тетративанадатов щелочных металлов с количественным выходом. Изучено взаимодействие пропилата оксованадия(V) с гексаметилдисилтианом в присутствии различных бидентатных лигандов, найдено, что состав продуктов определяется природой лигандов. Этот подход можно использовать для получения комплексов V^{III}. Изучено взаимодействие ионной жидкости на основе тетрабромоалюмината метилэтилимидазолия с рядом полимерных кластерных галогенидов и халькогалогенидов металлов 5 и 6 групп, показано, что халькогалогениды молибдена и вольфрама деполимеризуются с образованием устойчивых трехядерных кластеров, деполимеризация галогенидов и халькогалогенидов ниобия и тантала приводит к мооядерным комплексам или разложению до неустановленных продуктов. Изучены закономерности реакции *пентакис*(диметиламида) тантала с сероуглеродом в зависимости от присутствующих в реакционной смеси окислителей и восстановителей, установлено, что при проведении реакции без добавления восстановителя не происходит конденсации с образованием полиядерных структур, а при добавлении в систему дифенилфосфина и серы был получен первый сульфидный кубановый кластер тантала [Ta₄S₄(S₂PPh₂)₆]. Найдены примеры реакции циклометаллирования с образованием трехчленного металлоцикла со связью Ta–C. Обнаружена реакция расщепления связи C=S в сероуглероде, при этом непосредственно в координационной сфере тантала образуется новый скорпионатный лиганд – *трис*(пиразолил)метантиолат.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработка методов синтеза гомо- и гетеролигандных кластерных комплексов ниобия создает основу для получения материалов с заданными каталитическими (гомо- и гетерогенный катализ), оптическими (нелинейная оптика) и фотохимическими свойствами.

Предложен способ получения дисульфида ниобия при умеренных температурах разложением тиоксантогенатных комплексов.

Новая методика синтеза треугольных кластеров молибдена и вольфрама из полимерных фаз в ионной жидкости позволяет существенно упростить получение комплексов с ядром {M₃Q₇}⁴⁺.

Разработанная удобная методика получения тиванадатов натрия и калия значительно облегчает синтетическую работу при исследовании различных сульфидных комплексов ванадия.

Кристаллические структуры соединений, полученные в данной работе, депонированы в Кембриджский банк структурных данных и общедоступны для мирового сообщества.

На защиту выносятся:

- методики синтеза гомо- и гетеролигандных комплексов ниобия, содержащих кластерное ядро $\{\text{Nb}_2\text{S}_4\}^{4+}$, данные о структуре и свойствах этих комплексов;
- методики синтеза треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама с использованием ионной жидкости;
- данные о комплексообразовании и окислительно-восстановительных процессах комплексов ванадия с бидентатными лигандами в системах с гексаметилдисилтианом;
- методика получения тиванадатов натрия и калия с количественным выходом;
- данные о реакциях присоединения и элиминирования диметиламидных лигандов и их производных в системах, содержащих амиды тантала и сероуглерод;
- методика синтеза четырехядерного кластера $[\text{Ta}_4\text{S}_4(\text{S}_2\text{PPh}_2)_6]$.

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), Международная конференция Molecular Complexity in Modern Chemistry (Москва, 2014), IVth International Workshop on Transition Metal Clusters (Новосибирск, 2014), XXVI Международная Чугаевская Конференция по Координационной Химии (Казань, 2014).

Личный вклад автора. В диссертационную работу вошли результаты экспериментальных исследований, выполненных автором лично и совместно с соавторами. Анализ литературных данных по теме диссертации выполнен автором. Обсуждение полученных результатов и подготовка материалов для публикаций проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

Диссертационная работа выполнена в ФГБУН Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук в период 2011–2014 гг. в соответствии с аспирантским планом и в рамках проекта РФФИ № 12-03-33028.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 статей в рецензируемых журналах и тезисы 6 докладов на конференциях.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 156 страницах машинописного текста, содержит 109 рисунков и 13 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждения (гл. 3), выводов, заключения и списка цитируемой литературы (183 наименования).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** раскрыта актуальность темы, определены цели и задачи исследования, сформулирована научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит литературный обзор, в котором представлены известные методики синтеза халькогенидных полиядерных и кластерных комплексов металлов пятой группы нуклеарности от двух до шести, их молекулярные структуры и химические свойства. Отдельная часть литературного обзора посвящена получению и превращениям моноядерных комплексов тантала с N- и S-донорными лигандами.

Вторая глава содержит методики синтеза обсуждаемых в работе соединений и результаты их физико-химических исследований. Всего различными методами идентифицировано 34 новых соединения (табл. 1), строение 19 из них доказано методом рентгеноструктурного анализа.

В **третьей главе** дается структурное описание полученных соединений, описание результатов электрохимических, оптических и каталитических экспериментов, а также предполагаемых механизмов происходящих процессов.

Т а б л и ц а 1

Полученные в работе соединения*

N	Формула	Методы
I	$\text{Na}_4[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{CS}_3)_4]$	СНН, ИК
II	$[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CSCH}_3)_4]$	СНН, ИК
III	$[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CSC}_2\text{H}_5)_4]$	РСА, СНН, ИК
IV	$[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CS}^1\text{C}_3\text{H}_7)_4]$	СНН, ИК
V	$[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CSC}_4\text{H}_9)_4]$	РСА, СНН, ИК
VI	$[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{P}^1(\text{C}_4\text{H}_9)_2)_4]$	РСА, СНН, ИК, ^1H и ^{31}P ЯМР
VII	$(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6(\text{bipy})]$	РСА, СНН, ИК, ESI-MS, ^1H ЯМР
VIII	$(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6(\text{dcbpy})]$	СНН, ИК, ESI-MS, ^1H ЯМР
IX	$(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6(\text{dnbpy})]$	СНН, ИК, ESI-MS, ^1H ЯМР
X	$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6(\text{dcbpy})]$	СНН, ИК, ^1H ЯМР
XI	$(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6(\text{phen})]$	СНН, ИК, ^1H ЯМР, ESI-MS
XII	$[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_4(\text{phen})_2]$	СНН, ИК, ^1H ЯМР, ESI-MS
XIII	$[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_4(\text{Hpbz})_2]$	РСА, СНН, ИК
XIV	$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6(\text{Hpbz})]$	СНН, ИК, ^1H ЯМР

XV	$(Et_4N)_2[Nb_2S_4(NCS)_6(Hpbz)]$	CHN
XVI	$(Et_4N)_x(Bu_4N)_{2-x}[Nb_2S_4(NCS)_4(dmit)(bipy)]$	ESI-MS
XVII	$[Nb_2S_4(^{et}dte)_3(phen)]NCS$	CHN, ESI-MS
XVIII	$[Nb_2S_4(^{et}dte)_2(phen)_2](NCS)_2$	CHN, ESI-MS
XIX	$[Nb_2S_4(H_2O)_8](CF_3SO_3)_4 \cdot 3H_2O$	PCA, CHN, ИК
XX	$EMIm_3[Mo_3S_7Br_7]$	PCA, CHN, ИК
XXI	$EMIm_3[Mo_3Se_7Br_7]$	PCA, CHN, ИК
XXII	$EMIm_3[W_3Se_7Br_7]$	PCA, CHN, ИК
XXIII	$PPN[NbBr_6]$	PCA, CHN, ИК
XXIV	$AlNbBr_8$	PCA
XXV	$Tl_2[NbCl_6]$	PCA
XXVI	$Tl_2[NbBr_6]$	PCA
XXVII	$K_3VS_4 \cdot 0.19C_6H_{14}O_3$	CHN, ИК, ЭСП
XXVIII	$Na_3VS_4 \cdot 0.2C_6H_{14}O_3$	CHN, ИК, ЭСП
XXIX	$[V^{ipr}dtp)_3]$	PCA, CHN, ИК
XXX	$[VOdpm(\mu-OC_3H_7)]_2$	PCA, CHN, ИК
XXXI	$[V(hfac)_2(OC_3H_7)]_2$	PCA, CHN, ИК
XXXII	$[Ta(CH_2NCH_3)^{me}dte)_3]$	PCA, CHN
XXXIII	$[TaS(SCPz_3)Pz_2]$	PCA, CHN
XXXIV	$[Ta_4S_4(S_2PPh_2)_6]$	PCA, CHN

* **bipy** – 2,2'-бипиридил, **dnbpy** – 4,4'-динонил-2,2'-дипиридил, **dc bpy** – диметил-2,2'-дипиридил-4,4'-дикарбоксилат, **phen** – 1,10-фенантролин, **Hpbz** – 2-(2-пиридил)бензимидазол, **hfac**⁻ – гексафторацетилацетонат-ион, **dpm**⁻ – дивалоилметанат-ион, **Pz**⁻ – 3,5-диметилпиразолат-ион, **dmit**²⁻ – 4,5-димеркапто-2-тион-1,3-дитиолат-ион, **me dte**⁻ – диметилдитиокарбамат-ион, **et dte**⁻ – диэтилдитиокарбамат-ион, **ipr dtp**⁻ – диизопропилдитиофосфат-ион, **PPN**⁺ – *бис*(трифенилфосфоранилиден)аммоний-ион, **EMIm**⁺ – 1-метил-3-этилимидазолий-ион,

CHN – элементный анализ,

PCA – рентгеноструктурный анализ,

ESI-MS – масс-спектрометрия с ионизацией распылением в электрическом поле,

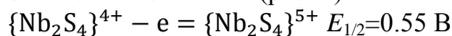
ЭСП – электронная спектроскопия в УФ-видимой области.

Комплексы Nb с S-донорными лигандами

Алкилксантогенатные $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{COR})_4]$ ($\text{R} = \text{Et}, {}^i\text{Pr}, \text{Bu}, {}^i\text{Am}$) и дитиофосфинатный $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_4]$ **VI** (рис. 1) комплексы были получены реакцией обмена лигандов в растворе из ранее описанного комплекса $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_8]^3$ и соответствующих калиевых или натриевых солей лигандов с удовлетворительными выходами.

Алкилтиоксантогенаты **II–V** состава $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CSR})_4]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, {}^i\text{Pr}, \text{Bu}$) получены алкилированием свежеполученного тригиокарбонатного комплекса $\text{Na}_4[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{CS}_3)_4]$ **I** при помощи соответствующих алкилгалогенидов. Аналитически чистые комплексы были выделены после колоночной хроматографии продуктов на силикагеле.

Комплекс $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_4]$ проявляет необычную по сравнению с известными комплексами $\{\text{Nb}_2\text{S}_4\}$ способность к обратимому окислению при сравнительно низких потенциалах: ЦВА раствора комплекса в CH_2Cl_2 показывает две редокс-пары в области потенциалов от 0 до 1.5 В, предположительно соответствующие последовательным процессам окисления металлоцентрированного комплекса (рис. 2):



Значения формального потенциала полувольты ($E_{1/2}$) измерены относительно хлорсеребряного электрода. Оба процесса являются квазиобратимыми и одноэлектронными. Аналогичный квазиобратимый одноэлектронный процесс известен для дитиокарбаматного комплекса $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{et}^-\text{dtc})_4]$ ($E_{1/2} = 0.55 \text{ В}$), но дальнейшее окисление протекает необратимо⁴. Нами показано, что ксантогенатные и тиоксантогенатные комплексы окисляются необратимо.

В случае координации четырех бидентатных лигандов к ядру $\{\text{Nb}_2\text{S}_4\}^{4+}$ появляется геометрическая изомерия. Если аппроксимировать дисульфидные

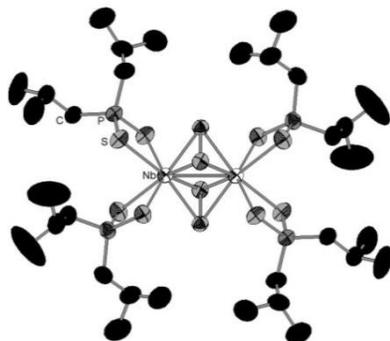


Рис. 1. Строение комплекса **VI**

раствора комплекса в CH_2Cl_2 показывает две редокс-пары в области потенциалов от 0 до 1.5 В, предположительно соответствующие последовательным процессам окисления металлоцентрированного комплекса (рис. 2):

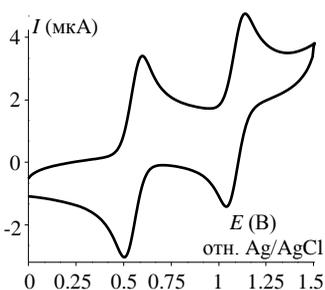


Рис. 2. ЦВА комплекса **IV**

³ Соколов М.Н., Федоров В.Е., Ткачев С.В., Федин В.П. Синтез биядерных соединений ниобия, содержащих фрагмент Nb_2Se_4 // Журн. неорг. химии. – 1996. – Т. 41. С. 1124–1127.

⁴ Sokolov M., Virovets A., Nadolnnyi V., Hegetschweiler K., Fedin V., Podbereskaya N., Fedorov V. $\text{Nb}_2\text{S}_4^{4+}$ Complexes with 1,1-Dithioacid Ligands // Inorg. Chem. – 1994. – V. 33. N. 16. – P. 3503–3509.

лиганды точками, то окружение каждого атома ниобия становится псевдооктаэдрическим, и можно использовать известные обозначения октаэдрических изомеров для правого и левого винта, как показано на рис. 3.

Соответственно, биядерный комплекс представляет собой два сочлененных по ребру псевдооктаэдра, где реализуются два возможных варианта: пара энантиомеров и диастереомерная им мезоформа. В кристаллических структурах синтезированных нами комплексов мы находим примеры обоих вариантов, хотя, как правило, комплексы предпочитают оптически неактивную форму. Лишь в кристаллах этилтиоксантогенатного комплекса присутствует хиральный изомер (рис. 4).

Следует отметить, что в процессе синтеза замыкание хелатных циклов не дает никаких предпосылок к предпочтительному образованию только centrosимметричного изомера в одном случае, либо неcentrosимметричного в другом, и, действительно, присутствие всех возможных форм было доказано нами при помощи ^{13}C ЯМР. Поскольку энантиомеры $\Lambda\Lambda$ и $\Delta\Delta$ являются точными зеркальными отражениями, и их электронная структура идентична, то в ахиральном растворителе их спектры ЯМР совпадают, а спектр диастереомера $\Lambda\Delta$ отличается. По данным ЯМР, сигналы от карбоксильного атома углерода для ксантогенатных лигандов находится в области 224–226 м.д., при этом различие между химическими сдвигами диастереомерных форм составляет ~0.2 м.д. Сигналы же от дальних атомов углерода и связанных с ними протонов не различаются для изомеров. Аналогичное различие показывает и спектр ^{31}P ЯМР комплекса **VI** с различием в химических сдвигах диастереомеров 1 м.д.

Тиоксантогенатные комплексы были испытаны в качестве прекурсоров для получения NbS_2 . Комплексы нагревались в атмосфере гелия в интервале температур 20–500°C. Общая потеря массы для комплексов **II**, **IV** и **V** при температуре 300°C соответствует образованию NbS_2 . Рентгеноаморфный

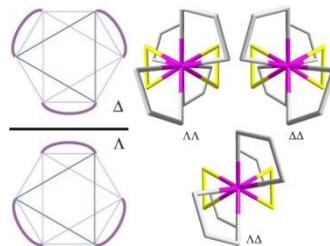


Рис. 3. Геометрические изомеры в комплексах $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{LL})_4]$

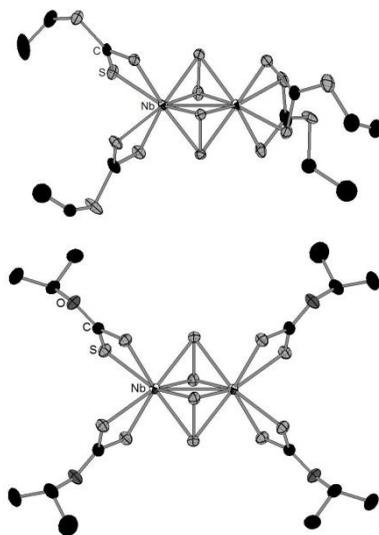


Рис. 4. $\Lambda\Lambda$ и $\Delta\Delta$ изомеры в структурах **III** (вверху) и $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CO}^i\text{Pr})_4]$ (внизу)

продукт был идентифицирован при помощи КР и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) как NbS₂.

Комплексы Nb с N-донорными лигандами и смешаннолигандные комплексы на их основе

Общим способом получения комплексов с гетероциклическими лигандами является замена роданидных лигандов комплекса [Nb₂S₄(NCS)₈]⁴⁻ в подходящем растворителе, причем природа лиганда определяет степень замещения, а именно, произойдет ли вхождение в координационную сферу одного, двух или более бидентатных лигандов (рис. 5). Исследованные нами лиганды можно разделить на три группы: образующие монозамещенные продукты, образующие как моно-, так и дизамещенные продукты, и не вступающие в реакцию замещения в данных условиях. К первой группе относятся лиганды – производные 2,2'-бипиридила, пиридиновые кольца которых способны к вращению с переходом из трансoidalной в цисoidalную конформацию, ко второй группе относятся лиганды с фиксированным цисположением донорных атомов, такие как **phen** и **Hpbz**. К третьей группе относятся различные стерически затрудненные лиганды.

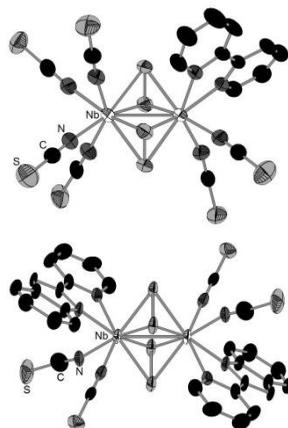


Рис. 5. Структура моно- и дизамещенных комплексов VII (вверху) и XIII (внизу)

Для ряда полученных комплексов совместно с коллегами из Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН проведено исследование каталитических свойств в реакции фотовосстановления воды с использованием сульфид-сульфитной системы (водный раствор 0.1M Na₂S + 0.02M Na₂SO₃) как восстановителя. Гетерогенный катализатор состоял из комплексов, закрепленных на поверхности диоксида титана. Из всех соединений заметную активность проявил только комплекс VII (12 мкмоль H₂ / Γ_{кат}·ч), кинетическая кривая выделения водорода приведена на рис. 6.

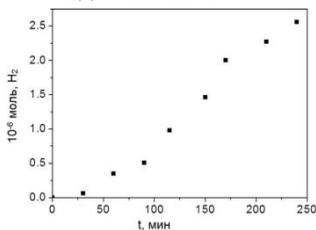


Рис. 6. Кинетическая кривая выделения водорода в реакции восстановления воды в присутствии VII

Комплексы VII – XV интенсивно окрашены ($\epsilon \approx 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) с характерными максимумами поглощения в области 360–375 нм, причем введение второго гетероциклического лиганда приводит к bathochromному сдвигу в область 470–475 нм. Совместно с коллегами из Австралийского Национального Университета были изучены свойства

оптического ограничения мощности (*optical limiting properties*) комплексами. Результаты приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Оптические свойства комплексов

	Максимумы поглощения λ , нм (ε , $10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)				$F_{15\%}^*$, Дж·см ⁻²	Сечение двухфотонного поглощения, 10^{-18} cm^2	
	λ_1 (ε_1)	λ_2 (ε_2)	λ_3 (ε_3)	λ_m (ε_m)		Осн.с., σ_0	Возб.с., σ_{eff}
VII	309 (3.4)	372 (0.8)	465 (0.5)	600 (1.75)	0.25	0.6	6.3
VIII	312 (2.4)	336 (1.2)	558 (0.6)	600 (1.92)	0.24	0.7	2.4
IX	306 (4.1)	369 (0.7)	465 (0.4)	600 (1.14)	0.33	0.4	15.3

* $F_{15\%}$ – плотность фотонов, необходимая для снижения пропускания на 15% при длине волны λ_m

Заметный рост σ_{eff} от dcbpy к dnbpy соотносится с ростом электронной плотности π -систем лигандов dcbpy < bipy < dnbpy. Наличие широких полос поглощения в видимой области делает эти соединения перспективными широкополосными оптическими ограничителями.

Общим принципом получения разнолигандных комплексов является последовательное введение лигандов в координационную сферу металла. Таким путем из комплексов **VII**, **XI** и **XII** и соответствующих S-донорных лигандов (^{et}dtc⁻, dmit²⁻) были получены охарактеризованные с помощью ESI-MS соединения **XVI**, **XVII** и **XVIII**. Их низкая растворимость препятствует дополнительной очистке и более полной характеристике.

В работе нами впервые исследованы биядерные кластерные комплексы ниобия при помощи ⁹³Nb ЯМР (растворитель – CH₃CN, стандарт – NbCl₅ в CH₃CN), результаты представлены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Данные ⁹³Nb ЯМР

Комплекс	Хим. сдвиг, м.д.	Полуширина сигнала, кГц
(Et ₄ N) ₄ [Nb ₂ S ₄ (NCS) ₈]	-550	7.4
[Nb ₂ S ₄ (acac) ₄]	-210	5.3
[Nb ₂ S ₄ (^{et} dtc) ₄]	-240	18.5
[Nb ₂ S ₄ (S ₂ COC ₂ H ₅) ₄]	-260	15.0
[Nb ₂ S ₄ (S ₂ CO ⁱ C ₃ H ₇) ₄]	-260	12.4
[Nb ₂ S ₄ (S ₂ COC ₄ H ₉) ₄]	-250	18.5
[Nb ₂ S ₄ (S ₂ CO ⁱ C ₅ H ₁₁) ₄]	-250	20.0
XIX	-520	5.0
VII	-610	5.5
	-220	14.3

Взаимодействие с ионными жидкостями

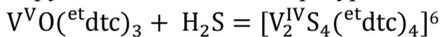
Необходимой стадией в получении практически любых производных $\{\text{Nb}_2\text{S}_4\}^{4+}$ является использование синтезируемого в жестких условиях роданидного комплекса $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_8]^{4-}$, поскольку непосредственно синтезируемые из простых веществ координационные полимеры $\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Cl}_4$ или $\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Br}_4$ со слоистой структурой не вступают в реакции замещения галогена в обычных условиях. В то же время можно ожидать, что если из простых веществ удастся сразу получить комплексы с островной структурой, содержащие дискретные ионы $[\text{Nb}_2\text{S}_4\text{X}_8]^{4-}$, то отпала бы необходимость в многостадийных трансформациях, используемых в синтезе роданидного комплекса. $\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Br}_4$ не взаимодействует с галогенидами щелочных металлов, но в присутствии TlBr превращается в $\text{Tl}_5[\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Br}_8]\text{Br}^5$. Любопытно, что попытки прямого синтеза этого соединения нагреванием Nb , S , Br_2 и TlBr приводят к образованию неизвестного ранее $\text{Tl}_2[\text{NbBr}_6]$. Аналогично, Nb , S_2Cl_2 , и TlCl дают $\text{Tl}_2[\text{NbCl}_6]$. В данной работе мы показали, что $\text{Tl}_5[\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Br}_8]\text{Br}$ легко вступает в реакцию ионного обмена во влажном ацетонитриле в присутствии $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, образуя аквакомплекс $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Альтернативой применению расплавов неорганических солей является использование органических ионных жидкостей. Ионные жидкости состоят только из ионов уже при низких температурах, что создает высокую концентрацию электрофилов/нуклеофилов в реакционной смеси, устойчивы в достаточно широком диапазоне температур. Из широкого спектра ионных жидкостей мы остановились на доступном и хорошо изученном катионе 1-этил, 3-метилимидазолия EMIm^+ и AlBr_4^- в качестве аниона. В ионной жидкости можно легко смещать соотношение кислота/основание в широких пределах добавлением EMImBr или AlBr_3 .

Взаимодействие ионной жидкости с полимерными халькогалогенидами $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4$, $\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_4$, $\text{W}_3\text{Se}_7\text{Br}_4$ приводит к разрушению бромидных мостиков и образованию комплексов **XX**, **XXI** и **XXII**, соответственно. Взаимодействие с различными ниобийсодержащими полимерными халькогалогенидами, включая NbS_2Br_2 , приводит к разрушению кластерного ядра и выделению моноядерных комплексов **XXIII** и **XXIV**. Таким образом, в ряде случаев ионные жидкости можно использовать для перевода полимерных кластерных халькогалогенидов в соединения с островной структурой.

⁵ Гушин А.Л., Соколов М.Н., Пересыпкина Е.В., Федин В.П. Кристаллическая структура $\text{Tl}_5\{[\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Br}_8]\text{Br}\}$ // Журн. структур. химии. – 2008. – Т. 49, № 4. – С. 779-782.

Соединения ванадия

Известные способы получения комплексов ванадия с ядром $\{M_2S_4\}^{4+}$ включают восстановление соединений V^V , поскольку халькогалогенидных предшественников, в отличие от ниобия, не существует. В качестве сульфидирующих агентов в литературе описаны H_2S и B_2S_3 :



Мы проверили в этой реакции новый сульфидирующий агент – гексаметилдисильтан (Me_6Si_2S). На примере $[V_2S_4(etdtc)_4]$ нами было показано, что он вступает в реакцию аналогично сероводороду, но его преимуществом является то, что это дозируемое жидкое вещество.

Мы попытались расширить этот подход для восстановительного сульфидирования комплексов V^V с другими лигандами, которые генерировались из $VO(OC_3H_7)_3$ *in situ*. Интересно отметить, что если проводить реакцию с Me_6Si_2S в основной среде (в присутствии алколюлятов натрия или калия) без добавления лиганда, то восстановление ванадия не происходит, а образуется тетраиванадат с количественным выходом, что может служить удобным способом получения недоступных ранее тетраиванадатов натрия и калия. В случае β -дикетонатных лигандов происходит восстановление до V^{III} или V^{IV} , в зависимости от природы лиганда. Если проводить реакцию с $H^{et}dtp$ или $H^{ipr}dtp$, получаемыми *in situ*, то выделяются моноядерные дитиофосфатные комплексы. Таким образом, Me_6Si_2S выступает только в роли восстановителя, а его реакция с трис(пропоксидом)оксованадия в присутствии различных лигандов может служить альтернативным способом получения комплексов V^{III} . Общая схема протекающих реакций приведена на рис. 7.

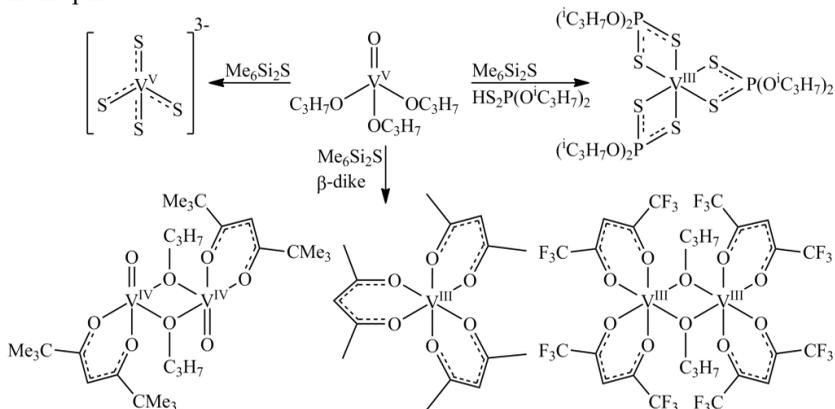


Рис. 7. Взаимодействие $VO(OC_3H_7)_3$ с Me_6Si_2S в присутствии различных лигандов

⁶Sokolov M., Virovets A., Oecler O., Arndt S., Fedorov V. Syntheses and X-ray structures of a series of $V_2S_4(RCS_2)_4$ (R=alkoxy, dialkylamino) complexes // *Inorg. Chim. Acta* – 2002. – V. 331. N. 1. – P. 25-30.

Моноядерные комплексы тантала

Поскольку известно, что, в отличие от ниобия, прямой синтез из простых веществ не дает производных $\{Ta_2S_4\}^{4+}$, нами был использован тот же подход, что и в случае ванадия – восстановительное сульфидирование соединений Ta^V . В качестве исходного соединения мы выбрали $Ta(NMe_2)_5$, поскольку диметиламидные лиганды легко превращаются в дитиокарбаматные под действием CS_2 ; причем именно дитиокарбаматные комплексы успешно использовались для получения сульфидных кластеров в случае V^7 и Nb^8 . Несложно заметить, что пять амидных лигандов при превращении в дитиокарбаматы потребуют десять координационных мест, которые Ta^V предоставить не может. Поэтому должен иметь место какой-либо дополнительный процесс трансформации.

Оказалось, что реакция $Ta(NMe_2)_5$ с CS_2 протекает сложно, и состав продуктов зависит от условий. При проведении реакции в толуоле выделяются коричневые кристаллы комплекса $[Ta(CH_2NCH_3)(^{me}dthc)_3]$ (рис. 8), который содержит трехчленный циклометаллированный фрагмент – редкий пример устойчивой связи $Ta-C$. Образование экзотического лиганда $CH_2NCH_3^{2-}$ можно представить как результат перегруппировки, вызванной стерическим напряжением в координационной сфере (рис. 9).

При использовании в качестве растворителя смеси толуола и CH_2Cl_2 из реакционной смеси выделяется известный комплекс $[Ta(^{me}dthc)_4]Cl$ в виде сольвата с CH_2Cl_2 . Для этого комплекса нам удалось записать ЦВА: в растворе комплекса в CH_2Cl_2 наблюдается обратимый процесс одноэлектронного восстановления при $E_{1/2} = -0.735$ В, который отвечает паре Ta^V/Ta^{IV} , что является редкостью для соединений тантала, которые восстанавливаются с трудом и, как правило, необратимо.

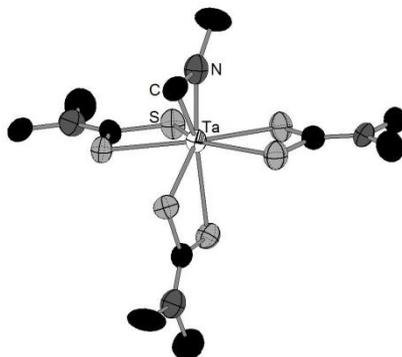


Рис. 8. Строение комплекса XXXII

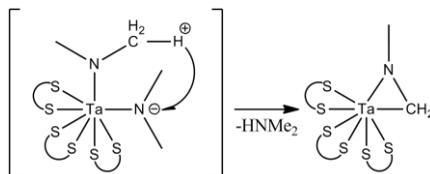


Рис. 9. Предполагаемый механизм циклометаллирования

⁷ Halbert T.R., Hutchings L.L., Rhodes R., Stiefel E. I. Induced redox reactivity of tetrathiovanadate(V): synthesis of the vanadium(IV) dimer $V_2(\mu-S_2)_2(iso-Bu_2NCS_2)_4$ and its structural relationship to the V/S mineral patronite // JACS – 1986. – V. 108. N. 20. – P. 6437-6438.

⁸ Yan X.F., Fox B.L., Tiekink E.R.T., Young C.G. Synthesis and crystal structure of tris(diethyldithiocarbamato-S,S')(disulfido-S,S')niobium(V) // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1994. – N. 12. – P. 1765-1767.

При добавлении в реакционную смесь серы в стехиометрии Ta:S = 1:2 из реакционной смеси выделяются известные сульфидные комплексы $[\text{Ta}^{\text{V}}\text{S}(\text{me}^{\text{c}}\text{dtc})_3]$ и $[\text{Ta}^{\text{V}}(\text{S}_2)(\text{me}^{\text{c}}\text{dtc})_3]$.

Диметиламидный лиганд при нагревании легко может быть замещен более сильной N–H кислотой, например 3,5-диметилпиразолом (**HPz**). Так, взаимодействии $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5$ с HPz в толуоле приводит к TaPz_5 ⁹. Особенный интерес представляет реакция этого комплекса с CS_2 , так как пиразолилдитиокарбаматные лиганды никогда не координируются к металлу дитиокарбонатной группировкой, образуя четырехчленный хелатный цикл¹⁰, а всегда предпочитают образование пятичленного цикла при координации атомами S и N. Однако расположить пять пятичленных хелатных циклов вокруг атома Ta^{V} стерически невозможно. Напряжение в координационной сфере при атаке CS_2 по связи Ta–N вызывает конденсацию лигандов и образование комплекса **XXXIII** с уникальным лигандом Pz_3CS^- (рис. 10, 11).

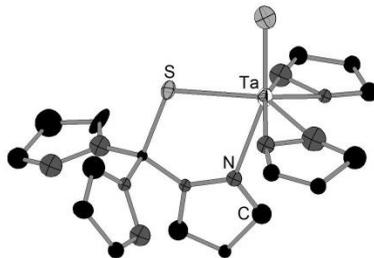


Рис. 10. Строение комплекса **XXXIII**

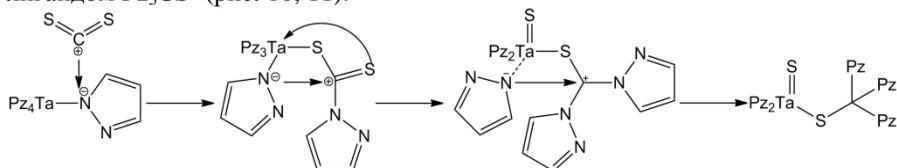


Рис. 11. Предполагаемый механизм образования лиганда Pz_3CS^-

Полученный новый лиганд является функционализированным меркапто-группой производным *трис*(пиразолил)метана, тетраденатным политопным лигандом. Как и *трис*(пиразолил)метан, данный лиганд относится к обширному семейству скорпионатов, но может координироваться к металлу донорными атомами разной по Пирсону природы – атомами азота пиразолатных групп (промежуточный тип) и атомом серы меркапто-группы (мягкий тип). Таким образом, можно говорить о возможности селективной координации лиганда к металлам разной природы и с разным стерическим окружением. В данном случае реализуется координация двумя донорными атомами – N и S, что обусловлено механизмом образования лиганда.

⁹ Guzei I.A., Yap G.P.A., Winter C.H. Tantalum Complexes Bearing η^1 -, η^2 -, and “Slipped” η^2 -Pyrazolato Ligands // Inorg. Chem. – 1997. – V. 36. N.9. – P. 1738-1739.

¹⁰ Trofimenko S. 1-Pyrazoledithiocarbonylates // J. Org. Chem. – 1968. – V. 33. N.2. – P. 890-892.

Первый кубановый кластер тантала – $[\text{Ta}_4\text{S}_4(\text{S}_2\text{PPh}_2)_6]$

Из проведенных экспериментов мы сделали вывод, что амидные и сульфидные лиганды являются слишком слабыми восстановителями для восстановления Ta^{V} до кластера. Поэтому мы провели реакцию $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5$ с более сильным восстановителем – Ph_2PH , в которой образуется промежуточный фосфидный комплекс $\text{Ta}(\text{PPh}_2)_n$, поскольку P–H кислоты являются более сильными, чем N–H кислоты, обработка которого серой позволила получить первый кластер тантала с кубановым ядром (рис. 12).

Расстояния Ta–Ta в кластерном ядре лежат в интервале 2.97–3.05 Å, ($\mu_3\text{-S}$)–Ta 2.37–2.51 Å, расстояния $\text{S}_{\text{тио}}$ –Ta заметно длиннее – 2.56–2.66 Å. К каждому атому тантала в кластерном ядре координировано бидентатно по одному дитиофосфинатному лиганду, оставшиеся два лиганда координированы по μ_2 -типу попарно. Таким образом, все четыре атома металла в ядре эквивалентны ($\text{Ta}^{3.5+}$) и окружены тремя сульфидными мостиковыми лигандами и тремя атомами серы дитиофосфинатных лигандов.

Квантовохимические расчеты показывают, что НОМО и LUMO орбитали кластера имеют большей частью металлический характер, при этом на шесть связей тетраэдра $\{\text{Ta}_4\}$ приходится шесть электронов, что соответствует средней кратности связи $\frac{1}{2}$. Кластерное ядро состоит из тетраэдра атомов тантала, дополненного до кубанового фрагмента четырьмя $\mu_3\text{-S}$ мостиками, удерживающими слабо связанные атомы металла вместе. Такое строение типично для электрон-дефицитных высоковалентных кластеров ранних переходных металлов.

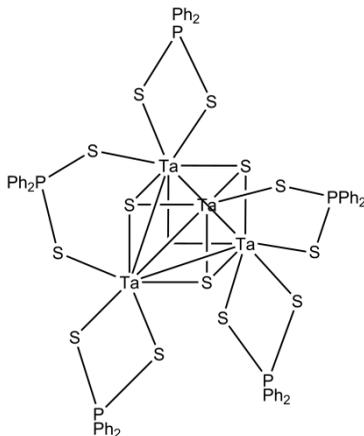


Рис. 12. Строение комплекса XXXIV

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза 22 новых комплексов $\{\text{Nb}_2\text{S}_4\}^{4+}$ с производными дитиоокислот и гетероциклическими лигандами ряда α -замещенных пиридинов, а также разнолигандных комплексов на их основе. Показано, что стехиометрия комплексов с гетероциклическими лигандами зависит от конформационной подвижности и пространственной затрудненности координации. Установлено, что при разложении тиоксантогенатных комплексов образуется аморфный дисульфид ниобия. Методом ЦВА обнаружено, что комплекс $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_4]$ обратимо претерпевает два последовательных процесса одноэлектронного окисления. Исследованы окислительно-восстановительные, оптические, термические и фотокаталитические свойства полученных комплексов.
2. Изучено взаимодействие ионной жидкости EMImAlBr_4 с халькогалогенидами металлов 5 и 6 групп, содержащими кластерные фрагменты. Получено 4 новых кластерных и 2 моноядерных комплекса. Показана принципиальная возможность такого подхода для перевода полимерных кластерных халькогалогенидов в дискретные комплексы.
3. Показано, что при взаимодействии $\text{VO}(\text{OPr})_3$ с $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{S}$ образуется VS_4^{3-} с количественным выходом. В присутствии бидентатных лигандов реакции приводят к моно- и биядерным комплексам V^{III} и V^{IV} в зависимости от природы лиганда, а $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{S}$ выступает в роли восстановителя, что может быть использовано для получения комплексов V^{III} .
4. Изучена реакция $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5$ с сероуглеродом, показано, что реакция не сопровождается восстановлением тантала, а в зависимости от условий получают дитиокарбаматные комплексы Ta^{V} различного состава. Обнаружено необычное циклометаллирование диметиламидного лиганда с образованием трехчленного цикла, содержащего связь $\text{Ta}^{\text{V}}-\text{C}$.
5. Взаимодействие 3,5-диметилпиразолатного комплекса тантала с CS_2 приводит к расщеплению связи $\text{C}=\text{S}$ и сборке в координационной сфере Ta нового лиганда *трис*(пиразолил)метантиолата Pz_3CS^- .
6. Восстановлением $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5$ дифенилфосфином в присутствии избытка серы получен $[\text{Ta}_4\text{S}_4(\text{S}_2\text{PPh}_2)_6]$ – первый кластерный комплекс тантала с кубановым ядром.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Соколов М.Н., Рогачев А.В., Вировец А.В., Яровой С.С., Миронов Ю.В., Федин В.П. Кристаллическая структура двух полиморфных модификаций титобромиданиобия NbS_2Br_2 // Журн. структур. химии. – 2013. – Т. 54, № 2. – С. 389-391.
2. Соколов М.Н., Вировец А.В., Рогачев А.В., Абрамов П.А., Федин В.П. Реакции $[\text{VO}(\text{OPr})_3]$ с гексаметилдисултианом в присутствии β -дикетонов // Коорд. химия – 2013. – Т. 39, № 2. – С. 86-91.
3. Рогачев А.В., Вировец А.В., Соколов М.Н. Синтез и строение дитиофосфатного комплекса ванадия(III) $[\text{V}(\text{S}_2\text{P}(\text{O-}i\text{iso-Pr})_2)_3]$ // Коорд. химия – 2014. – Т. 40, № 10. – С. 1-4.
4. Соколов М.Н., Рогачев А.В., Вировец А.В., Коренев В.С., Михайлов М.А., Ларицева Ю.А., Синкевич П.Л., Майничев Д.А. Ксантатные комплексы $\{\text{Nb}_2\text{S}_4\}^{4+}$ // Коорд. химия – 2014. – Т. 40, N 7. – С. 402-409.
5. Sokolov M.N., Rogachev A.V., Abramov P.A., Fedin V.P. Thioxanthate complexes of $\{\text{Nb}_2\text{S}_4\}^{4+}$ // Polyhedron – 2015. – V. 85. – P. 727-731.
6. Sokolov M.N., Rogachev A.V., Abramov P.A. Synthesis and Crystal Structure of Nb Aqua Complex $[\text{Nb}_2(\mu_2\text{-S}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // J. Clust. Sci. – 2015. – V. 26, N. 1. – P. 27-32.
7. Sokolov M.N., Rogachev A.V., Virovets A.V., Piryazev D.A., Fedin V.P. Synthesis of $\text{Im}_3[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S}_2)_3\text{Br}_6]\text{Br}$ ($\text{Im} = 1\text{-ethyl-3-methylimidazolium}$) in Ionic Liquid: A New Way of Breaking Up Chalcogenide Cluster Coordination Polymers // J. Clust. Sci. – 2015. – V. 26, N. 1. – P. 33-40.
8. Rogachev A.V., Piryazev D.A., Virovets A.V., Sokolov M.N. Reactions of polymeric triangle clusters of molybdenum and tungsten with ionic liquids // VII Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2012» 17–22 июня 2012. Тез. докл. Новосибирск, 2012. С. 235.
9. Rogachev A., Gushchin A. $\{\text{Nb}_2\text{S}_4\}^{4+}$ clusters coordinated by polypyridine ligands // Second EuCheMS Inorganic Chemistry Conference 7–11 июля 2013. Conf. program, Jerusalem, 2013. P. 21.
10. Рогачев А.В., Гушин А.Л. Биядерные тиокластеры ниобия с полипиридиновыми лигандами // Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы», посвященная памяти профессора С.В. Земскова 30 сент. – 4 окт. 2013 г.: Программа и тезисы докладов, Новосибирск, 2013. С. 5.
11. Sokolov M.N., Gushchin A.L., Rogachev A.V., Abramov P.A. New reactions of tantalum(V) amides // Международная конференция «Molecular Complexity in Modern Chemistry» 13–19 сент. 2014. Тез. докл., Новосибирск, 2014. С. 102.
12. Rogachev A.V., Abramov P.A., Gushchin A.L., Sokolov M.N. Unprecedented reactivity of tantalum dimethylamide // IV International Workshop on Transition Metal Clusters 8-11 сент. 2014. Тез. докл., Новосибирск, 2014. С. 55.
13. Rogachev A.V., Abramov P.A., Gushchin A.L., Sokolov M.N. Unprecedented reactivity of tantalum dimethylamide // XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии 6-10 окт. 2014. Тез. докл., Казань, 2014, С. 184.

РОГАЧЕВ Александр Валерьевич

**МОНО- И ПОЛИЯДЕРНЫЕ СУЛЬФИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ
ВАНАДИЯ, НИОБИЯ И ТАНТАЛА С
N- И S-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ**

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

Подписано к печати и в свет 25.03.2015.

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

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 58
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

