

На правах рукописи



ШМЕЛЕВ Никита Юрьевич

**СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НОВЫХ ТРЕХ- И
ЧЕТЫРЕХЪЯДЕРНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ $\{M_3S_4\}$ И
 $\{Mo_3M'S_4\}$ ($M = Mo, W$; $M' = Pd, Pt$)**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении
науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель:

Доктор химических наук, главный научный сотрудник
Гущин Артем Леонидович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, доцент, профессор кафедры физической и
коллоидной химии Суслов Дмитрий Сергеевич
ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Семенов Николай Андреевич
ФГБУН Новосибирский институт органической химии
Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

Ведущая организация:

ФГБУН Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
(ИНЭОС РАН), г. Москва


Защита состоится 23 июня 2021 г. в 10.00 час.
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Академика Лаврентьева, д. 3, г. Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «27» апреля 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук

 А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В последние десятилетия активно изучается координационная химия хелатных лигандов, содержащих разнообразные функциональные группы. В частности, это касается хемилабильных лигандов, содержащих в своем составе различные типы донорных групп, некоторые из которых являются лабильными, а другие инертными в обратимом процессе координации/декоординации по отношению к атому металла. Данная особенность этих лигандов эффективно используется в гомогенном катализе, для активации малых молекул и стабилизации реакционноспособных координационно-ненасыщенных состояний комплексных соединений.

Большое внимание уделяется получению соединений, функциональные возможности которых можно использовать с максимальной эффективностью, нанося при этом минимальный ущерб окружающей среде. Каталитические процессы с участием комплексов металлов с полифункциональными хемилабильными лигандами имеют большой потенциал для того, чтобы соответствовать этим требованиям, благодаря их способности к обратимой координации/декоординации к атому металла только по одному из донорных атомов. Это открывает путь к образованию свободных координационных мест, которые могут быть задействованы в каталитическом цикле. При этом снижается число побочных продуктов за счет того, что хемилабильный лиганд в таких процессах не отщепляется полностью, а остается связанным с металлоцентром в ходе всего цикла.

Химия фосфора отличается сложностью и разнообразием. Препараты, содержащие соединения фосфора, находят применение в сельском хозяйстве, производстве смазок, гидравлических жидкостей, пластика, медицине и ветеринарии; спрос на них неуклонно увеличивается. Одно из важных мест в исследованиях, проводимых в этой области, занимает раздел, посвященный реакционной способности белого фосфора (P_4), в частности, его активации и функционализации с применением комплексов переходных металлов. Комплексы P_4 с переходными металлами могут играть роль промежуточных соединений на пути к практически важным фосфорсодержащим компонентам.

Белый фосфор P_4 является исходным реагентом для синтеза большей части фосфорсодержащих соединений. Традиционная схема синтеза предполагает его прямое хлорирование Cl_2 и использование полученных хлоридов в качестве фосфорилирующих агентов для различных субстратов. Недостаток данного метода заключается в том, что Cl_2 , а также образующиеся в процессе производства хлорсодержащие продукты негативно влияют на окружающую среду, что ведет к дополнительным расходам, связанными с обеспечением экологической безопасности. Комплексы переходных металлов весьма перспективны при решении этих проблем.

Степень разработанности темы исследования. Данная работа затрагивает два аспекта химии халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама. Первое направление относится к синтезу и изучению реакционной способности трехъядерных сульфидных комплексов молибдена и вольфрама с кластерным ядром $\{M_3S_4\}$ ($M = Mo, W$), содержащих бифункциональные фосфино-халькоэфирные лиганды с двумя типами донорных атомов (P, S). Второе направление касается четырехъядерных кубановых кластерных комплексов молибдена с ядром $\{Mo_3M'S_4\}$ ($M' = Pd, Pt$), в частности, их реакционной способности по отношению к активации и последующей трансформации белого фосфора.

Существует значительное количество примеров моноядерных комплексов переходных металлов с хемилабильными лигандами, в то время как число полиядерных соединений и, особенно, кластеров весьма ограничено. Большинство работ в данной области посвящено низковалентным карбонильным кластерам с гетеробидентатными лигандами, как правило, фосфинами, функционализированными атомами серы, кислорода, азота или кратными углеродными связями. Они способны по-разному связываться с металлоцентром, выступая в качестве хелатирующих, мостиковых и монодентатных лигандов, при этом координация через атом фосфора обеспечивает постоянное место прикрепления хемилабильного лиганда.

Исследования в области трехъядерных сульфидных комплексов $\{M_3S_4\}$ ($M = Mo, W$) и их производных продолжаются на протяжении нескольких десятков лет. Известно, что такие соединения обладают рядом полезных свойств и могут быть вовлечены в каталитические процессы органического синтеза, играть роль структурообразующих элементов в липидных бислоях, а также способны выступать в качестве оптических ограничителей и рентгеноконтрастных веществ. Однако, до недавнего времени был известен лишь один пример лигандов, проявляющих хемилабильное поведение при координации к $\{M_3S_4\}$ – гидроксикалцидифосфины, которые в зависимости от pH могут выступать в качестве бидентатных P,P'-донорных или тридентатных P,P,O-донорных лигандов.

Координация потенциально хемилабильных лигандов к ядру $\{M_3S_4\}$ и сравнительное изучение свойств полученных соединений, зависящих как от природы металла в кластере, так и от строения связанных с ним лигандов, имеющих различные функциональные группы, может привести к выявлению ранее неизвестных закономерностей, которые могут стать предпосылкой для создания новых катализаторов и материалов для применения в прикладных областях.

Несмотря на разнообразие гетерометаллических кубановых кластерных комплексов с ядром $\{M_3M'S_4\}$, обладающих каталитической активностью, на текущий момент нет примеров их использования для активации молекул P₄. В то же время известно достаточно большое количество примеров

других металлокомплексов с координированной молекулой P_4 , что позволяет говорить о целом классе координационных соединений. Это открывает широкие перспективы для исследования активации белого фосфора и осуществления важных синтетических процессов.

Целью диссертационной работы является синтез и изучение физико-химических свойств трехъядерных сульфидных кластерных комплексов $\{M_3S_4\}$ ($M = Mo; W$) с фосфино-халькоэфирными лигандами, а также четырехъядерных кубановых кластерных комплексов $\{Mo_3M'S_4\}$ ($M' = Pd, Pt$).

Для достижения данной цели были сформулированы следующие **задачи**:

- разработка и оптимизация методик синтеза новых трех- и четырехъядерных сульфидных комплексов $\{M_3S_4\}$ и $\{Mo_3M'S_4\}$;
- подробная характеристика полученных комплексов с использованием различных аналитических и спектроскопических методов (РСА, ЯМР-, ИК- и УФ-спектроскопия, масс-спектрометрия, циклическая вольтамперометрия, элементный анализ);
- изучение хемилабильных свойств фосфино-халькоэфирных лигандов в комплексах $\{M_3S_4\}$;
- исследование взаимосвязи между хемилабильными свойствами и каталитической активностью комплексов $\{M_3S_4\}$ на примере реакции восстановления нитробензола в анилин с использованием Ph_2SiH_2 в качестве восстановителя;
- изучение взаимодействия кубановых комплексов $\{Mo_3PdS_4\}$ с белым фосфором (P_4) в различных условиях.

Научная новизна. Показано, что взаимодействие трехъядерных комплексов $[M_3S_4(tu)_8(H_2O)]Cl_4$ ($M = Mo, W$) с фосфино-халькоэфирами ($PQ, Q = S, Se$) приводит к образованию трисхелатных катионных комплексов общего вида $[M_3S_4Cl_3(PQ)_3]^+$, в которых фосфино-халькоэфирные лиганды координируются к металлоцентру бидентатно через атомы фосфора и халькогена. Установлено, что эти лиганды проявляют хемилабильное поведение в составе данных комплексов. В случае лиганда $(PhCH_2CH_2)_2PCH_2CH_2SPh$ ($PS1$) с электроноакцепторным фенильным заместителем при атоме серы выделен и структурно охарактеризован комплекс молибдена состава $[Mo_3S_4Cl_4(PS1)_2(PS1)^*]$, в котором фосфино-тиоэфир выступает в роли Р-донорного монодентатного лиганда. Комплекс молибдена $[Mo_3S_4Cl_3(PSe)_3]^+$ с фосфино-селеноэфирным лигандом является первым примером кластерного комплекса $\{Mo_3S_4\}$ с координированным Se-донорным лигандом. На основании экспериментальных данных установлено, что каталитическая активность полученных трисхелатных комплексов в процессе восстановления нитробензола с образованием анилина тем выше, чем сильнее хемилабильные свойства лигандов, входящих в их состав.

По реакции кластерных комплексов $\{Mo_3S_4\}$ с комплексами нульвалентных палладия и платины, $Pd_2(dba)_3$ и $M'(PPh_3)_4$ ($M' = Pd, Pt$), получены и охарактеризованы новые гетерометаллические кубановые комплексы с ядром $\{Mo_3M'S_4\}$. Для соединений данного класса впервые изучено взаимодействие с белым фосфором (P_4). Установлено, что в присутствии кластеров $\{Mo_3PdS_4\}$ эффективно протекает гидролиз белого фосфора с образованием H_3PO_3 в качестве основного продукта.

Теоретическая и практическая значимость работы. Получена новая информация о методах синтеза, кристаллических структурах и физико-химических и свойствах трех- и четырехъядерных сульфидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама. В рамках взаимосвязи «структура-свойство» выявлены особенности реакционной способности полученных соединений в зависимости от строения кластерного ядра и координированных к нему лигандов. Найдено, что трехъядерные комплексы $\{M_3S_4\}$ катализируют процесс силилирования нитробензола с образованием анилина в мягких условиях. Установлена взаимосвязь между хемилабильными свойствами лигандов, координированных к $\{M_3S_4\}$, и каталитической активностью данных комплексов. Для гетерометаллических кубановых комплексов $\{Mo_3PdS_4\}$ обнаружено, что с их помощью можно осуществлять гидролиз белого фосфора P_4 , приводящий к образованию фосфористой кислоты, которая может выступать в качестве исходного реагента для получения ряда промышленно значимых фосфорсодержащих соединений. Активность комплексов $\{M_3S_4\}$ и $\{Mo_3PdS_4\}$ в описанных выше процессах может быть в дальнейшем использована для разработки новых высокоэффективных каталитических систем для органического и неорганического синтеза. Структурные данные описанных соединений, добавлены в Кембриджский банк структурных данных (CCDC) и доступны мировой научной общественности.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология исследования включает в себя получение и выделение в виде индивидуальных соединений новых трехъядерных и четырехъядерных сульфидных комплексов молибдена и вольфрама с кластерными ядрами $\{M_3S_4\}$ и $\{Mo_3M'S_4\}$, выращивание их монокристаллов для рентгеноструктурного анализа (РСА) и приготовление образцов для аналитических процедур, а также изучение их каталитических и других физико-химических свойств.

Для достоверной характеристики полученных соединений был использован набор физико-химических методов анализа: элементный анализ, рентгеноструктурный анализ (РСА), цикловольтамперометрия (ЦВА), спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), инфракрасная спектроскопия (ИК), масс-спектрометрия с распылением в электрическом поле (ESI-MS), электронная спектроскопия поглощения (UV-Vis). Исследование продуктов каталитического восстановления проводилось с помощью газовой хроматографии (ГХ) и спектроскопии ЯМР. Анализ продуктов взаимодей-

ствия комплексов с P_4 осуществлялся при помощи ЯМР-спектроскопии. Часть работы по исследованию каталитической активности восстановления нитробензола проводилась в сотрудничестве с Институтом координационной химии (LCC CNRS, Тулуза, Франция). Исходные фосфино-халькоэфирные лиганды были синтезированы в Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН (ИрИХ СО РАН, Иркутск). Исследования взаимодействия кубановых кластерных комплексов с P_4 проводились в Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова (ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань) и Химическим институте им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета (Химический институт КФУ, Казань) в рамках гранта РФФИ «Мобильность» (№ 19-33-50136).

Положения, выносимые на защиту:

- методики получения новых трех- и четырехъядерных комплексов молибдена и вольфрама;
- данные о кристаллических структурах полученных соединений;
- результаты исследования хемилабильного поведения и других свойств полученных соединений;
- результаты исследования каталитической активности полученных трехъядерных комплексов в реакции восстановления нитробензола с использованием Ph_2SiH_2 в качестве восстановителя и ее взаимосвязи с хемилабильными свойствами;
- данные о результатах взаимодействия гетерометаллических кубановых комплексов с P_4 и по гидролизу P_4 в их присутствии.

Личный вклад автора. Вся синтетическая часть работы, выращивание кристаллов для РСА, проведение части каталитических экспериментов, а также подготовка образцов для аналитических процедур были выполнены автором. Автор принимал непосредственное участие в анализе и интерпретации данных, полученных всеми физико-химическими методами, использованными в работе. Обобщение экспериментальных данных и подготовка материалов к публикации проводилась совместно с руководителем и соавторами.

Апробация работы. Полученные в ходе работы результаты были представлены на международных и российских конференциях: 55-я Международная научная студенческая конференция «МНСК 2017» (Новосибирск, 2017); XXI Международная конференция по химии фосфора - ICPC 2016 (Казань, 2016); 42 международная конференция по координационной химии - CLUSPOM-1 (Ренн, Франция, 2016); IV Школа-конференция для молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы – ICFM-2017» (Новосибирск, 2017); Школа-конференция для молодых ученых «Новые тенденции в неорганической химии» (Астрахань, 2018); Mendeleev-2019: XI Международная конференция по химии для молодых ученых (Санкт-

Петербург, 2019); 58-я Международная научная студенческая конференция «МНСК 2020» (Новосибирск, 2020).

Публикации. Результаты работы опубликованы в 4 статьях из них 1 – в рецензируемом российском и 3 в международных рецензируемых журналах, входящих в список ВАК и индексируемых в международных системах научного цитирования Scopus и Web of Science, а также были представлены в виде устных и стендовых докладов на 7 международных и российских конференциях.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность представленных результатов определяется высоким экспериментальным и теоретическим уровнем, на котором выполнена работа, а также согласованностью экспериментальных данных, полученных различными методами. Основные результаты работы были опубликованы в рецензируемых журналах и представлены на российских и международных конференциях, что говорит об информативности и значимости полученных результатов и их признании мировым научным сообществом.

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. 2. «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п.5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы», п. 6. «Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные» и п.7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Объем и структура работы. Работа представлена на 131 странице, содержит 100 рисунков, 9 таблиц и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, основных результатов и выводов, списка литературы (201 ссылка).

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе», номер гос. регистрации: 0300-2014-0010. Кроме того, работа поддерживалась РФФИ (гранты № 18-33-20056; 15-03-02775; 19-33-90097; 19-33-50136). Результаты исследования были отмечены специальной премией компании Haldor Topsoe для поддерж-

ки исследований, проводимых аспирантами в области катализа (2019 г.), и стипендией Правительства Российской Федерации (2020 г.).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* обоснована актуальность темы, поставлена цель и определены задачи исследования, сформулированы научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

Первая глава разделена на две смысловые части, первая из которых посвящена литературному обзору моно- и полиядерных комплексов переходных металлов с хемилабильными лигандами: их синтеза, структурных особенностей, хемилабильных и каталитических свойств. Во второй части обсуждаются комплексы металлов платиновой группы с тетрафосфорным (P₄) и другими схожими лигандами. Описываются методики синтеза, а также структурные особенности данных соединений.

Особое внимание в первой части данной главы уделено моноядерным комплексам с лигандами, в состав которых входят атомы фосфора и халькогена (в частности, фосфино-халькоэфиры), а также кластерным соединениям с хемилабильными лигандами. Описывается влияние различных факторов на хемилабильное поведение лигандов в данных комплексах, среди которых строение лиганда, природа металла, координационное окружение, внешние условия. Во второй части первой главы описываются комплексы металлов платиновой группы с лигандом P₄ и его аналогами. Представлены различные способы координации атомов фосфора к металлу, проведено сравнение реакционной способности данных комплексов в зависимости от природы металла.

Во *второй главе* описаны использованные в работе реактивы, методы исследования полученных соединений, их методики синтеза.

Третья глава посвящена результатам и их обсуждению. Описаны методы синтеза полученных в диссертационной работе новых комплексов {M₃S₄} (M = Mo, W) с бифункциональными фосфино-халькоэфирными лигандами, а также гетерометаллических кубановых комплексов {Mo₃M'S₄} (M' = Pd; Pt) с ацетилацетонатными и бипиридилными лигандами. Представлены данные спектров ИК, ЯМР, UV-Vis, ESI-MS и ЦВА, результаты рентгеноструктурных исследований и квантово-химических расчетов полученных соединений. Описано исследование хемилабильного поведения лигандов в трехъядерных комплексах и его влияния на каталитическую активность на примере реакции восстановления нитробензола в анилин с использованием дифенилсилана в качестве восстановителя. Для комплексов {Mo₃PdS₄} представлено исследование их взаимодействия с белым фосфором в различных условиях.

Синтез комплексов [M₃S₄Cl₃(PQ)₃]PF₆. Комплексы [M₃S₄Cl₃(PQ)₃]PF₆ (M = Mo, W; Q = S, Se) были синтезированы с выходами

30-50% из комплексов $[M_3S_4(tu)_8(H_2O)]Cl_4$ (*tu* - тиомочевина) и фосфино-халькоэфирных лигандов PQ (рис. 1) по реакции лигандного обмена (рис. 2). В данных соединениях три фосфино-халькоэфирных лиганда координируются бидентатно через атомы фосфора и халькогена.

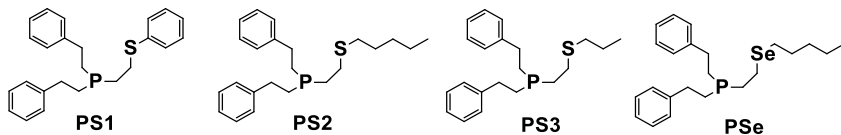


Рис. 1. Структура использованных фосфино-халькоэфирных лигандов PQ

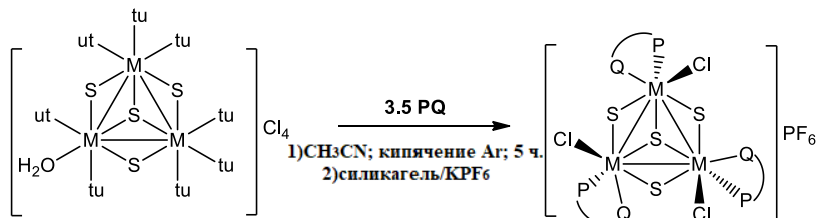


Рис. 2. Общая схема получения комплексов с фосфино-халькоэфирными лигандами

Кристаллические структуры были определены для комплексов $[Mo_3S_4Cl_3(PS1)_3]PF_6$, $[Mo_3S_4Cl_3(PS2)_3]PF_6$, $[W_3S_4Cl_3(PS1)_3]PF_6$, $[W_3S_4Cl_3(PS1)_3]PF_6$ и $[Mo_3S_4Cl_3(PSe)_3]PF_6$. Во всех этих комплексах кластерное ядро $\{M_3S_4\}$ представляет собой незавершенный куб (куб без одной вершины) с вершинами из атомов металла и серы. Расположение атомов серы относительно треугольного фрагмента M_3 таково, что μ^3-S атом располагается по одну сторону от его плоскости, а три μ^2-S атома по другую. Расстояния М-М, М- μ^3-S и М- μ^2-S , а также другие геометрические параметры кластерного ядра, включая межатомные углы, схожи с теми, что наблюдались ранее для других комплексов молибдена и вольфрама с тем же ядром. Каждый из трех атомов металла имеет искаженное октаэдрическое окружение, представленное тремя сульфидными лигандами кластерного ядра, хлоридным лигандом, а также фосфорным и халькогенидным атомом фосфино-халькоэфирного лиганда. Все три атома фосфора находятся в *транс*-положении относительно μ^3-S атом, занимая позиции с противоположной стороны от треугольника M_3 (рис. 3).

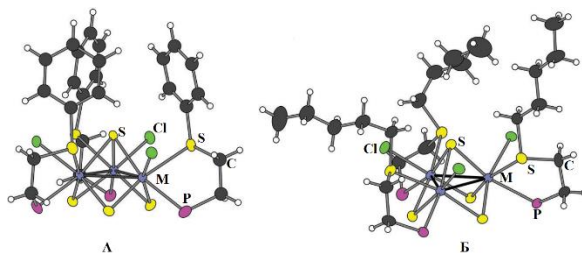


Рис. 3. Структура комплексов $[M_3S_4Cl_3(PS1)_3]^+$ (А) и $[M_3S_4Cl_3(PS2)_3]^+$ (Б) ($M = Mo, W$; заместители при атомах фосфора опущены для упрощения рисунка)

Длины связей между атомами молибдена и серы фосфино-тиоэфирного лиганда ($Mo-S_{lig}$) в $[Mo_3S_4Cl_3(PS1)_3]PF_6$ и $[Mo_3S_4Cl_3(PS2)_3]PF_6$ имеют значения 2.60–2.66 Å, что превышает длину связи $Mo-P$ на 0.06–0.14 Å, хотя ковалентный радиус серы меньше, чем у фосфора примерно на 0.06 Å. Схожая картина имеет место быть и для вольфрамовых комплексов $[W_3S_4Cl_3(PS1)_3]PF_6$ и $[W_3S_4Cl_3(PS2)_3]PF_6$, длины связей $W-S_{lig}$ и $W-P$ в которых составляют 2.59–2.62 Å и 2.54–2.56 Å, соответственно. Более короткие расстояния $M-P$ по сравнению с $M-S$ можно объяснить более сильной донорной способностью фосфорного атома по сравнению с атомом серы, что приводит к более прочному его связыванию с металлоцентром.

В ИК-спектрах комплексов $[M_3S_4Cl_3(PQ)_3]PF_6$ наблюдаются полосы поглощения в областях 2858–3060 и 1528–1604 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям $C-H$ связей и $C=C$ связей ароматических колец, соответственно, присутствующих в фосфино-халькоэфирных лигандах. Деформационные колебания $P-C$ связей перекрываются с $H-C-H$ деформационными колебаниями в области 1404–1496 cm^{-1} . Интенсивные полосы при 557 и 837–840 cm^{-1} относятся к колебаниям связей $P-F$ аниона PF_6^- . Полосы области 444–447 cm^{-1} соответствуют характеристичному колебанию $M-\mu_3-S$.

Сохранение структуры комплексов $[M_3S_4Cl_3(PS)_3]PF_6$ в растворе было подтверждено методами 1H и ^{31}P ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI-MS). Устойчивость кластерного ядра $\{M_3S_4\}$ подтверждается также оптической (UV-Vis) спектроскопией и циклической вольтамперометрией (CV). ^{31}P ЯМР спектры $[M_3S_4Cl_3(PS)_3]PF_6$ содержат единственный сигнал в характерной для координированных фосфинов области. Данный факт говорит об эквивалентности трех атомов фосфора, входящих во внутреннюю координационную сферу комплексов.

Масс-спектры в растворе CH_3CN содержат сигналы, соответствующие монозарядным катионным формам $[M_3S_4Cl_3(PQ)_3]^+$. Отнесение сигналов сделано, исходя из отношения m/z и вида пиков, согласующихся с теоретическим изотопным распределением для данных частиц.

Электронные спектры поглощения $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS1})_3]\text{PF}_6$, $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS2})_3]\text{PF}_6$, $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS3})_3]\text{PF}_6$ и $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PSe})_3]\text{PF}_6$ содержат полосы в видимой области в диапазоне 618-642 нм, что является характерным для соединений с кластерным ядром $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$. Для вольфрамовых комплексов $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS1})_3]\text{PF}_6$ и $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS2})_3]\text{PF}_6$ эти полосы смещены в область 562-570 нм; данные значения также характерны для комплексов с ядром $\{\text{W}_3\text{S}_4\}$.

Циклическая вольтамперограмма $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS1})_3]\text{PF}_6$ в CH_3CN демонстрирует обратимый процесс восстановления при -0.44 В ($\Delta E = 80$ мВ, отн. Ag/AgCl) и необратимый процесс при -1.2 В. Эти данные согласуются с литературными и соответствуют последовательным одноэлектронным процессам восстановления в кластерном ядре $\text{Mo}_3^{\text{IV,IV,IV}} \rightarrow \text{Mo}_3^{\text{III,IV,IV}}$ и $\text{Mo}_3^{\text{III,IV,IV}} \rightarrow \text{Mo}_3^{\text{III,III,IV}}$. Соединения $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS})_3]\text{PF}_6$, $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS3})_3]\text{PF}_6$, а также $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PSe})_3]\text{PF}_6$ показывают схожее редокс-поведение.

Хемилабильное поведение фосфино-тиоэфирных лигандов. В случае лиганда PS1, помимо катионного трисхелатного комплекса был выделен и структурно охарактеризован нейтральный комплекс $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_4(\text{PS1})_2(\text{PS1})^*]$, в котором один из бидентатных является монодентатным и связанным с металлом только через атом фосфора, свободное координационное место у атома молибдена занимает хлоридный лиганд, источником которого может служить внешнесферный анион Cl^- или HCl , которая может накапливаться в виде примеси в CH_2Cl_2 . ^{31}P ЯМР спектр комплекса $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_4(\text{PS1})_2(\text{PS1})^*]$ содержит два синглетных сигнала при 37.5 и 37.0 м.д. в соотношении 2:1, что подтверждает присутствие двух типов атомов фосфора, один из которых представлен двумя атомами бидентатно координированных лигандов PS1, а второй один атомом (PS1)*. В случае других лигандов, а также вольфрама выделить подобные соединения в индивидуальном виде не удалось.

Подробное изучение хемилабильного поведения фосфино-тиоэфирных лигандов проводилось при помощи спектроскопии ^{31}P ЯМР-спектроскопии. К растворам комплексов $[\text{M}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS})_3]\text{PF}_6$ в CD_2Cl_2 добавлялся десятикратный мольный избыток Bu_4NCl . В спектрах исходных соединений до добавления Bu_4NCl наблюдался единственный сигнал в характерной области. После добавления Bu_4NCl в спектрах соединений молибдена появлялись сигналы, соответствующие комплексам $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_4(\text{PS})_2(\text{PS})^*]$, при этом сохранялись сигналы, соответствующие исходным комплексам $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS})_3]\text{PF}_6$. Из данных ЯМР-спектроскопии удалось определить константы равновесия для реакции согласно уравнению 1 для различных комплексов. Значения констант приведены в таблице 1. В случае соединений вольфрама данная величина оказалась настолько низкой, что определить ее данным методом оказалось невозможным. Наблюдались лишь минорные сигналы, относящиеся к нейтральным комплексам.



Таблица 1.

Значения констант равновесия процесса образования нейтральных комплексов
 $[\text{M}_3\text{S}_4\text{Cl}_4(\text{PS})_2(\text{PS})^*]$

Комплекс	Константа равновесия, л/моль, 298K
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS1})_3]\text{PF}_6$	$(2.5 \pm 0.2) \cdot 10^3$
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS2})_3]\text{PF}_6$	43±2
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS3})_3]\text{PF}_6$	30±2
$[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS1})_3]\text{PF}_6$	-
$[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS2})_3]\text{PF}_6$	-

Различие в хемилабильности между лигандами объясняется большей электроноакцепторной способностью фенильного заместителя при атоме серы в PS1 по сравнению с алифатическими пентильной и пропильной группами в PS2 и PS3, которая ухудшает σ -донорные свойства атома серы и ослабляет его связь с металлоцентром. Это согласуется с средним значением длин связей Mo-S_{lig} в $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS1})_3]\text{PF}_6$ и $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS2})_3]\text{PF}_6$: 2.625 и 2.607 Å, соответственно.

Слабовыраженное хемилабильное поведение лигандов в вольфрамовых комплексах можно объяснить более сильным взаимодействием W-S_{lig} по сравнению с Mo-S_{lig}, что подтверждается квантово-химическими расчетами (см. ниже).

Комплекс $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PSe})_3]\text{PF}_6$ с фосфино-селеноэфирным лигандом. Одной из задач данной работы было выявление различий в поведении комплексов $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ при замещении серы на селен в структуре фосфино-халькоэфирного лиганда. Предполагалось, что наличие более слабого донорного центра, селена вместо серы, могло привести к более ярко выраженным хемилабильным свойствам.

Синтезированный в данной работе комплекс $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PSe})_3]\text{PF}_6$ является первым и единственным на сегодняшний день примером координации Se-донорного лиганда к кластеру $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$.

В твердом состоянии строение комплекса $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PSe})_3]^+$ схоже со структурой комплексов $[\text{M}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS})_3]^+$ с фосфино-халькоэфирными лигандами. Однако при растворении $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PSe})_3]\text{PF}_6$ наблюдается необычная картина. В ³¹P ЯМР спектре, вместо единственного сигнала в характерной области, как в случае комплексов $[\text{M}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS})_3]^+$, наблюдается три пары сигналов с близкими значениями хим. Сдвигов внутри каждой пары. Эти данные коррелируют с ⁷⁷Se ЯМР спектром, в котором также обнаружены три группы сигналов с близкими хим. Сдвигами. Такое поведение можно объяснить присутствием в растворе нескольких форм, отличающихся типом координации PSe-лиганда. Предполагается, что происходит отщепление одного

из концов селенового конца хелатного цикла. Лиганд становится монодентатным и связанным с молибденом только через атом фосфора. Поскольку в состав комплекса входят три PSe-лиганда, то возможно образование нескольких форм в растворе: с одним, двумя или тремя монодентатными PSe, освободившиеся координационные места при этом могут быть заняты молекулами растворителя.

Каталитические свойства комплексов $\{M_3S_4\}$ с фосфино-халькоэфирными лигандами. Ранее было показано, что кластерные комплексы $\{Mo_3S_4\}$, функционализированные дифосфиновыми, диаминовыми и дииминовыми лигандами, катализируют процессы восстановления нитроаренов в аминопроизводные с высокой активностью и селективностью.

Одной из задач настоящей работы было установление влияния хемилабильных свойств фосфино-халькоэфирных лигандов в трехъядерных комплексах $\{M_3S_4\}$ на их каталитическую активность. Для этого была выбрана модельная реакция гидросилилирования нитробензола с образованием анилина (рис. 4).

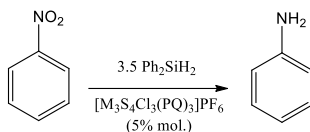


Рис. 4. Восстановление нитробензола в анилин, катализируемое комплексами $[M_3S_4Cl_3(PQ)_3]PF_6$

Реакционная смесь в ходе экспериментов анализировалась при помощи газовой хроматографии (ГХ) и 1H ЯМР спектроскопии. Данные, полученные этими методами представлены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2.

Данные ГХ для реакции восстановления нитробензола в анилин, катализируемой комплексами $[Mo_3S_4Cl_3(PS1)_3]PF_6$ и $[Mo_3S_4Cl_3(PS2)_3]PF_6$

Комплекс-катализатор	Растворитель	Температура (°C)	Время реакции (ч.)	Конверсия нитробензола (%)	Выход анилина (%)
$[Mo_3S_4Cl_3(PS1)_3]PF_6$	CH_3CN	25	16	>99	83
$[Mo_3S_4Cl_3(PS1)_3]PF_6$	CH_3CN	80	2	94	89
$[Mo_3S_4Cl_3(PS1)_3]PF_6$	CH_3CN	80	16	>99	>99
$[Mo_3S_4Cl_3(PS1)_3]PF_6$	CH_3OH	25	16	11	26
$[Mo_3S_4Cl_3(PS2)_3]PF_6$	CH_3CN	25	16	79	33

Таблица 3.

Данные ^1H ЯМР-спектроскопии для реакции восстановления нитробензола в анилин, катализируемой комплексами $[\text{M}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PQ})_3]\text{PF}_6$

Комплекс-катализатор	Конверсия нитробензола (%)	Выход анилина (%)
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS1})_3]\text{PF}_6$	>99	70
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS2})_3]\text{PF}_6$	70	30
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS3})_3]\text{PF}_6$	50	24
$[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS1})_3]\text{PF}_6$	32	<10
$[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS2})_3]\text{PF}_6$	24	<10
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PSe})_3]\text{PF}_6$	87	48

Количественная конверсия нитробензола и наибольший выход анилина достигаются при использовании комплекса $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS1})_3]\text{PF}_6$, с лигандом, имеющим фенильный заместитель при атоме серы и проявляющим наибольшую тенденцию к хемилабильному поведению. Комплексы вольфрама показали значительно более низкую активность, выход анилина не превышал 10%.

Стоит отметить, что в случае использования комплекса $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PSe})_3]\text{PF}_6$ показатели конверсии нитробензола и выхода анилина оказались выше, чем в случае комплекса $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS2})_3]\text{PF}_6$ с фосфино-тиоэфиром аналогичного строения.

Различие в каталитической активности может быть связано с различной хемилабильностью PS-лигандов: PS1 – высокая лабильность и PS2/PS3 – умеренная лабильность, которая обеспечивает большую доступность свободных координационных мест у металлоцентра, необходимых в ходе каталитического цикла, за счет разрыва связи с атомом серы. Мы предполагаем, что большая хемилабильность лиганда PS1 приводит к более низкому значению энергетического охвата (energetic span, разница в энергии между переходным состоянием и интермедиатом) и более высокой активности в соответствии с моделью Kozuch/Shaik (“Energy span model”).

С целью проверить устойчивость кластерного комплекса в ходе каталитического процесса был использован метод ^{31}P ЯМР-спектроскопии. Спектры записывались после реакции. В случае комплексов $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS1})_3]\text{PF}_6$, $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS2})_3]\text{PF}_6$ и $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS3})_3]\text{PF}_6$ в $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CD}_3\text{CN}$ наблюдался основной сигнал при $\delta = 48.5$ м.д., смещенный по сравнению с сигналами от $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS1})_3]\text{PF}_6$ (38.6 м.д.), $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS2})_3]\text{PF}_6$ (40.6 м.д.) и $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS3})_3]\text{PF}_6$ (40.4 м.д.). Мы предполагаем, что данный сигнал также относится к комплексам $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS})_3]^+$, значительный сдвиг связан с присутствием силана Ph_2SiH_2 в реакционной смеси, который может взаимодействовать с $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS})_3]^+$ посредством образования водородных связей $\text{H}\cdots\text{Cl}$. Данное предположение подтверждается тем, что масс-спектры, запи-

санные с реакционной смеси после окончания реакции, не содержат сигналов от продуктов разрушения кластерного комплекса.

Таким образом, каталитическая активность трехъядерных комплексов коррелирует с хемилабильным поведением лигандов, входящих в их состав: чем более сильнее выражено хемилабильное поведение, тем выше каталитическая активность.

DFT расчеты. С целью более детального объяснения различной хемилабильности фосфино-тиоэфирных лигандов в кластерах $\{Mo_3S_4\}$ и $\{W_3S_4\}$ были осуществлены квантово-химические расчеты для ионных $[M_3S_4Cl_3(PS)_3]Cl$ (a) и нейтральных $[M_3S_4Cl_4(PS)_2(PS)^*]$ (b) комплексов. Помимо них в расчетах рассматривались и экспериментально не обнаруженные комплексы $[M_3S_4Cl_3(PS)_2(\mu-PS)]Cl$ (c) ($M = Mo, W$), в которых один из лигандов PS является мостиковым (рис. 5). Для упрощения вычислений в качестве PS был выбран $(CH_3)_2PCH_2CH_2SCH_3$.

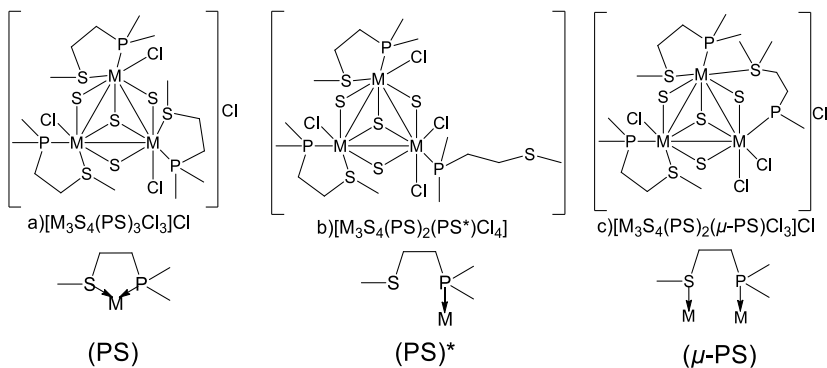


Рис. 5. Структура а-с изомеров в квантово-химических расчетах

Была рассчитана полная энергия связывания, включающая электростатические, кинетические, кулоновские, обменно-корреляционные факторы, а также эффект растворителя. Результаты данных расчетов представлены в таблице 4.

Таблица 4.

Рассчитанная энергия связывания (кДж/моль) для а-с изомеров

Энергия (кДж/моль)	[M ₃ S ₄ Cl ₃ (PS) ₃]Cl (a)		[M ₃ S ₄ Cl ₃ (PS) ₂ (μ-PS)]Cl (c)		[M ₃ S ₄ Cl ₄ (PS) ₂ (PS)*] (b)	
	Mo	W	Mo	W	Mo	W
Энергия электростатических взаимодействий	-27532	-30028	-27823	-30053	-28331	-30792
Кинетическая энергия	37231	27481	38587	28372	39117	29855
Кулоновская энергия	-12130	666	-12744	62	-13339	-1044
Обменно-корреляционная энергия	-41833	-43292	-42094	-43344	-43596	-45069
Энергия сольватации	-154	-152	-238	-248	-165	-157
Полная энергия связывания	-44420	-45325	-44311	-45213	-46313	-47207

Наибольшее отрицательное значение энергии связывания для нейтральных комплексов [M₃S₄Cl₄(PS)₂(PS)*] говорит о том, что в данном случае реализуется наиболее сильное связывание как в случае молибдена, так и в случае вольфрама.

Сравнение суммарной энергии связи (E) комплексов [M₃S₄Cl₃(PS)₃]Cl (E1) и [M₃S₄Cl₄(PS)₂(PS)*] (E2) показывает различие в энергиях (E1 – E2), равное 1893.04 кДж/моль (19.62 эВ) и 1882.43 кДж/моль (19.51 эВ) для молибдена и вольфрама. Отрицательное значение энергии в случае молибденового комплекса больше по модулю на 10.61 кДж/моль (1893.04 - 1882.43 кДж/моль), поэтому образование [Mo₃S₄Cl₄(PS)₂(PS)*] из [Mo₃S₄Cl₃(PS)₃]Cl более предпочтительно по сравнению с образованием [W₃S₄Cl₄(PS)₂(PS)*] из [W₃S₄Cl₃(PS)₃]Cl, что согласуется с экспериментальными результатами.

Расчеты также предсказали возможность существования изомеров [M₃S₄Cl₃(PS)₂(μ-PS)]Cl с мостиковым фосфино-тиоэфирным лигандом, хотя их энергия связывания на 109.03 кДж/моль (1.13 эВ) в случае молибдена и на 111.92 кДж/моль (1.16 эВ) в случае вольфрама больше, чем для [M₃S₄Cl₃(PS)₃]Cl.

Был проведен топологический анализ электронной плотности и изучены критические точки связывания (bcp) для связей M-S_{lig} между металлом и атомом серы PS-лиганда в [M₃S₄Cl₃(PS)₃]Cl. В случае вольфрамового комплекса значение электронной плотности ρ_{bcp} больше молибденового на 0.004 а.е. (≈ 1050 кДж/моль), что говорит о том, что связь W-S_{lig} прочнее по сравнению с Mo-S_{lig}. Поэтому разрыв связи M-S_{lig}, приводящий к образованию

$[M_3S_4Cl_4(PS)_2(PS)^*]$, должен быть менее выгоден в случае вольфрама, что согласуется с экспериментально полученными данными.

Синтез кубановых кластерных комплексов с ядром $\{Mo_3M'S_4\}$. По методике, предполагающей взаимодействие трехъядерных прекурсоров $\{Mo_3S_4\}$ с комплексами металлов M' (рис. 6), в рамках данной работы были получены новые гетерометаллические кубановые комплексы: $[Mo_3\{Pd(dba)\}S_4Cl_3(dbbpy)_3]PF_6$, $[Mo_3\{Pd(acac)\}S_4(acac)_3(py)_3]PF_6$, $[Mo_3\{Pd(PPh_3)\}S_4Cl_3(dbbpy)_3]PF_6$ и $[Mo_3\{Pt(PPh_3)\}S_4Cl_3(dbbpy)_3]PF_6$. Строение лигандов, входящих в состав комплексов, полученных в данной работе, представлено на рисунке 7.

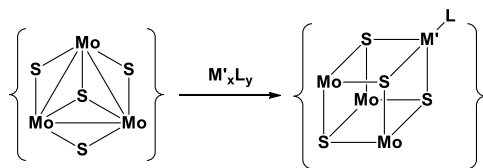


Рис. 6. Схема получения четырехъядерных гетерометаллических кластерных комплексов $\{Mo_3M'S_4\}$

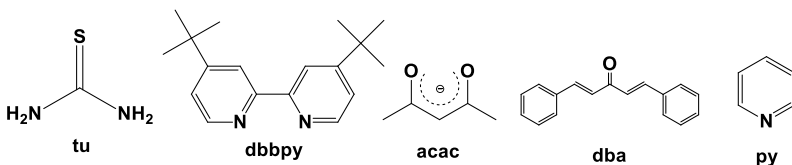


Рис. 7. Строение лигандов, входящих в состав комплексов, полученных в данной работе

Новые соединения были охарактеризованы с использованием различных физико-химических методов.

В ИК-спектре $[Mo_3\{Pd(dba)\}S_4Cl_3(dbbpy)_3]PF_6$ наблюдаются полосы в области 1610 см^{-1} , относящиеся к колебаниям $\nu(C=C)$ и $\nu(C=N)$ связей; в диапазоне $1480-1410\text{ см}^{-1}$ присутствуют полосы $\nu(C-C)$, $\delta(C-H)$, $\delta(C-N)$ и $\delta(Mo-N)$ колебаний. В диапазонах $870-830$ и $1380-1310\text{ см}^{-1}$ лежат колебания $\gamma(C-H)$ и $\delta(C-H)$, в областях $1028-906$ и $766-423\text{ см}^{-1}$ расположены полосы «дышащих» колебаний ароматических колец лиганда dbbpy. Эти данные согласуются с ИК-спектром ранее полученного комплекса $[Mo_3\{Pd(tu)\}S_4Cl_3(dbbpy)_3]Cl$. Интенсивная полоса при 1625 см^{-1} , соответствующая $\nu(C=O)$ свидетельствует о координации лиганда dba к палладию. Полосы при 839 и 555 см^{-1} относятся к аниону PF_6^- .

В случае $[Mo_3\{Pd(dba)\}S_4(acac)_3(py)_3]PF_6$ ИК-спектр более сложный из-за значительного перекрытия полос колебаний от групп лигандов py и acac. Полоса при 1603 см^{-1} ($\nu(C=C + C-N)$) относится к пиридиновому фраг-

менту, а две полосы при 1578 и 1523 см^{-1} связаны с ацетилацетонатным лигандом. Две интенсивные полосы в области 838 и 556 см^{-1} относятся к аниону PF_6^- , а высокоинтенсивная полоса при 1627 см^{-1} говорит о присутствии координированного к палладию лиганда dba.

^1H ЯМР спектры комплексов $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$ и $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]\text{PF}_6$ имеют сложный вид из-за перекрывания сигналов в области 7-9 м.д., происходящих от протонов ароматических групп, принадлежащих лигандам dbbpy, py и dba и алкеновых фрагментов dba (~ 7 м.д.). Характеристичные сигналы от протонов *трет*-бутильных групп лиганда dbbpy наблюдаются в случае $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$ в области 1.40-1.45 м.д. Спектр $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]\text{PF}_6$ содержит сигналы, относящиеся к CH_3 - и CH -группам ацетилацетонатных лигандов при 1.85 и 5.36 м.д., соответственно.

Масс-спектр $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$ в растворе CH_3CN содержит пики с соотношениями $m/z = 1669$ ($[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$) (псевдомолекулярный пик), 1436 ($[\text{Mo}_3\text{PdS}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$), 1476 ($[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$), 1327 ($[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$), образующиеся в результате фрагментации $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ в условиях эксперимента. Сигналы с $m/z = 1057.8$ ($[\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]^+$), 978.6 ($[\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{acac})_3(\text{py})_2]^+$), 899.6 ($[\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{acac})_3(\text{py})]^+$), 951.8 ($[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]^+$), 870.8 ($[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_2]^+$), 793.8 ($[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})]^+$), 714.7 ($[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3]^+$) были зафиксированы в спектре $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]\text{PF}_6$. Декоординация пиридиновых лигандов – ожидаемое явление в условиях ионизации, которое также наблюдалось в случае трехядерного предшественника $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]^+$. Вид сигналов в спектрах согласуется с теоретическим изотопным распределением для данных частиц.

Для комплекса $[\text{Mo}_3\{\text{Pt}(\text{PPh}_3)\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$ была определена кристаллическая структура. Каждый атом молибдена находится в октаэдрическом координационном окружении из трех атомов серы, атома хлора и двух атомов азота бипиридилного лиганда. Окружение атома платины имеет тетраэдрическую форму за счет трех атомов серы от ядра $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ и атома фосфора лиганда PPh_3 (рис. 8).

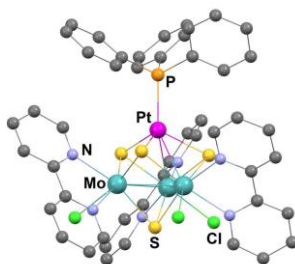


Рис. 8. Структура комплекса $[\text{Mo}_3\{\text{Pt}(\text{PPh}_3)\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ (*tert*-бутильные группы опущены для упрощения рисунка)

Устойчивость кубановых комплексов $[\text{Mo}_3\{\text{M}'(\text{PPh}_3)\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$ ($\text{M}' = \text{Pd}, \text{Pt}$) в растворе была подтверждена методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии с распылением в электрическом поле.

В ^{31}P ЯМР спектре $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{PPh}_3)\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$ наблюдается синглетный сигнал ($\delta = 37.5$ м.д.), относящийся к атому фосфора лиганда PPh_3 , координированному к атому Pd. В спектре $[\text{Mo}_3\{\text{Pt}(\text{PPh}_3)\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$, помимо основного синглетного сигнала с $\delta = 30.8$ м.д. присутствуют два сателлитных сигнала за счет спин-спинового взаимодействия ^{31}P - ^{195}Pt с константой $J_{\text{PtP}} = 5829$ Гц. Доля этих сигналов в суммарной интенсивности всех сигналов составляет приблизительно 1/3, что согласуется с природным содержанием ^{195}Pt (33.8%). ^1H ЯМР спектры $[\text{Mo}_3\{\text{M}'(\text{PPh}_3)\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$ подтверждают эквивалентность трех лигандов dbbpy. Наблюдаются сигналы, соответствующие протонам *tert*-бутильной группы dbbpy в области 1.40 м.д., протонам лиганда PPh_3 в области 7.30-7.50 м.д. и протонам ароматических колец dbbpy в диапазоне от 7 до 10 м.д.

Масс-спектры $[\text{Mo}_3\{\text{M}'(\text{PPh}_3)\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$ в положительной области содержат сигналы с $m/z = 1699.0$ ($\text{M}' = \text{Pd}$) и $m/z = 1788.1$ ($\text{M}' = \text{Pt}$), соответствующие псевдомолекулярным пикам $[\text{Mo}_3\{\text{M}'(\text{PPh}_3)\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$. Вид сигналов в спектрах согласуется с теоретическим изотопным распределением для данных форм.

Взаимодействие кластерных комплексов $\{\text{Mo}_3\text{PdS}_4\}$ с белым фосфором (P₄). Реакционная способность комплексов $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$, $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{tu})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$ и $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]\text{PF}_6$ по отношению к P₄ была изучена в отсутствии и присутствии H₂O при помощи ^{31}P ЯМР-спектроскопии. Исследования проводились для трех растворителей: ДМФА, ТГФ и CH₂Cl₂. Добавление эквимольного количества P₄ к растворам кубановых комплексов не приводило к его трансформации и образованию каких-либо новых фосфорсодержащих форм.

Добавление избытка H_2O к растворам комплексов $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$, $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{tu})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$ и $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4(\text{асас})_3(\text{py})_3]\text{PF}_6$ привело к появлению в ^{31}P ЯМР спектре сигналов от неорганических фосфорсодержащих кислот H_3PO_3 и H_3PO_4 , причем содержание H_3PO_3 было заметно выше. Кроме этого, в случае комплексов с лигандом dbbpy , были зафиксированы сигналы в области 110 м.д., связанные с образованием комплекса $[\text{Mo}_3\{\text{PdP}(\text{OH})_3\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ (рис. 9), в котором к палладию координирована фосфористая кислота в таутомерной форме ($\text{P}(\text{OH})_3$), образующаяся при гидролизе P_4 . Кроме того, наблюдалось образование фосфина PH_3 .

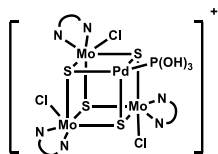


Рис. 9. Строение $[\text{Mo}_3\{\text{PdP}(\text{OH})_3\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$

Для активации комплексов $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$ и $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{tu})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$ в реакционную смесь добавлялся TINO_3 . Предполагалось, что принудительное удаление хлоридных лигандов приведет к увеличению общего положительного заряда кластерного комплекса и усилит Льюисовскую кислотность палладиевого центра. Действительно, согласно данным ^{31}P ЯМР-спектроскопии, выход кислот H_3PO_3 и H_3PO_4 увеличивался после добавления TINO_3 .

Основные результаты, полученные для процессов взаимодействия комплексов $\{\text{Mo}_3\text{PdS}_4\}$ с P_4 , суммированы в таблице 5.

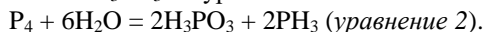
Таблица 5.

Взаимодействие комплексов $\{\text{Mo}_3\text{PdS}_4\}$ с P_4 в различных условиях

Комплекс $\{\text{Mo}_3\text{PdS}_4\}$	Растворитель	$\{\text{Mo}_3\text{PdS}_4\} + \text{P}_4 + \text{H}_2\text{O}$		$\{\text{Mo}_3\text{PdS}_4\} + \text{P}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{TINO}_3$	
		Конверсия P_4 (%)	Выход $\text{H}_3\text{PO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ (%)	Конверсия P_4 (%)	Выход $\text{H}_3\text{PO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ (%)
$[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$	ДМФА	96.7	61.5/20.5	100.0	72.0/27.9
	CH_2Cl_2	33.6	6.1/1.2	43.1	8.6/4.3
	ТГФ	14.0	0/0	85.5	24.4/10.4
$[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{tu})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$	ДМФА	68.8	37.1/3.7	74.4	53.1/16.2
$[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4(\text{асас})_3(\text{py})_3]\text{PF}_6$	ДМФА	34.4	20.1/11.6	-	-

Следует отметить, что наличие палладий-содержащего фрагмента в кластере является необходимым условием протекания гидролиза P_4 , который не происходит при использовании трехъядерных комплексов $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]PF_6$ и $[Mo_3S_4(acac)_3(py)_3]PF_6$. Кроме этого, важным аспектом является то, что использование комплексов с кластерным ядром $\{Mo_3PdS_4\}$ в процессе гидролиза P_4 позволяет избежать образования нерасстворимых и каталитически неактивных палладий-содержащих форм.

В качестве механизма реакции можно предположить первоначальную координацию P_4 по атому палладия. Поскольку такой продукт не детектируется в ЯМР спектрах, можно предположить, что константа равновесия этой реакции сильно смещена в сторону исходных компонентов. Однако координированная молекула P_4 атакуется молекулой воды с очень высокой константой скорости, что в конечном счете, через ряд промежуточных продуктов, приводит к образованию H_3PO_3 по уравнению 2:



ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Получена и детально охарактеризована новая серия трехъядерных кластерных комплексов молибдена и вольфрама состава $[M_3S_4Cl_3(PQ)_3]PF_6$ ($M = Mo, W$; $Q = S, Se$) с бифункциональными фосфино-халькоэфирными лигандами. Строение большинства из них подтверждено методом рентгеноструктурного анализа. Показано, что фосфино-халькоэфиры координируются к металлу бидентатно через атомы фосфора и халькогена, при этом все три атома фосфора находятся в *транс*-положении относительно «шапочного» атома μ_3-S .

2. Экспериментально подтверждена взаимосвязь между хемилабильными свойствами фосфино-халькоэфирных лигандов в комплексах $\{M_3S_4\}$ и их каталитическими свойствами на примере реакции восстановления нитробензола в анилин с использованием Ph_2SiH_2 в качестве восстановителя. Установлено, что каталитическая активность кластерного комплекса тем выше, чем большую хемилабильность проявляет фосфино-халькоэфирный лиганд. Так, наибольшая конверсия нитробензола и выход анилина были достигнуты в случае комплекса молибдена $[Mo_3S_4Cl_3(PS1)_3]PF_6$ с фосфино-тиоэфиром PS1 с электроноакцепторной фенильной группой

3. Найдена общая тенденция катионных комплексов $[M_3S_4Cl_3(PS)_3]PF_6$ вступать в реакцию с Vu_4NCl с образованием нейтральных комплексов $[M_3S_4Cl_4(PS)_2(PS)^*]$, в которых один из фосфино-тиоэфирных лигандов становится монодентатным и связанным с молибденом только через атом фосфора. При помощи ^{31}P ЯМР спектроскопии оценена константа равновесия реакции $[M_3S_4Cl_3(PS)_3]PF_6$ с Vu_4NCl , которая может служить количественной характеристикой хемилабильности фосфино-тиоэфирных лигандов. Выделен

и структурно охарактеризован нейтральный комплекс $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_4(\text{PS1})_2(\text{PS1})^*]$ с фосфино-тиоэфиром PS1 с электроноакцепторным фенильным заместителем при атоме серы.

4. На основании экспериментальных данных выявлены следующие факторы, влияющие на хемилабильные свойства фосфино-халькоэфирных лигандов в составе кластерных комплексов $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$: 1) природа донорного халькогенидного атома в фосфино-халькоэфире: Se-донорный лиганд проявляет более ярко выраженные хемилабильные свойства по сравнению с S-донорным аналогом; 2) строение углеводородного фрагмента при атоме халькогена: хемилабильность лиганда увеличивается в ряду $\text{Ph} > \text{Am} > \text{Pr}$; 3) природа металла, с которым связан лиганд: комплексы молибдена более лабильны по сравнению с комплексами вольфрама.

5. Синтезированы и охарактеризованы физико-химическими методами новые гетеро-металлические кубановые кластерные комплексы $\{\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4\}$ ($\text{M}' = \text{Pd}, \text{Pt}$) с ацетилацетонатными и бипиридилными хелатными лигандами при атомах молибдена. Определена молекулярная структура бипиридилного комплекса $\{\text{Mo}_3\text{PtS}_4\}$, в котором платина находится в тетраэдрическом окружении из трех мостиковых атомов серы и атома фосфора трифенилфосфина.

6. Изучено взаимодействие новых палладий-содержащих комплексов $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$ и $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]\text{PF}_6$, а также описанного ранее комплекса $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{tu})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$ с белым фосфором (P_4). Установлено, что прямое взаимодействие P_4 с кубановыми комплексами не приводит к образованию детектируемых концентраций продуктов, но добавление H_2O к реакционной смеси приводит к образованию фосфористой кислоты H_3PO_3 в качестве основного продукта с небольшим содержанием H_3PO_4 . Зафиксировано образование комплекса $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{P}(\text{OH})_3)\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ с координированной молекулой $\text{P}(\text{OH})_3$ в качестве промежуточного продукта, а также PH_3 в качестве второго продукта гидролиза. Установлено, что введение в реакционную смесь TiNO_3 позволяет увеличить конверсию P_4 и выход фосфорсодержащих кислот. Количественная конверсия P_4 и наибольший выход фосфористой кислоты (72 %) были достигнуты при использовании бипиридилного комплекса $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$ в растворе ДМФА.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Gushchin A.L., Shmelev N.Y., Malysheva S.F., Artem'ev A.V., Belogorlova N.A., Abramov P.A., Kompan'kov N.B., Manoury E., Poli R., Sheven D.G., Llusar R., Sokolov M.N. Hemilability of phosphine-thioether ligands coordinated to trinuclear Mo_3S_4 cluster and its effect on hydrogenation catalysis // New J. Chem. – 2018. – V. 42. – №. 21. – P. 17708-17717.

2. Gushchin A.L., Shmelev N.Y., Malysheva S.F., Artem'ev A.V., Belogorlova N.A., Abramov P.A., Laricheva Y.A., Fomenko I.S., Piryazev D.A., Sheven D.G., Sokolov M.N. Trinuclear M_3S_4 cluster complexes with hemilabile phosphinothioether ligands: Some experimental and theoretical aspects // *Inorg. Chim. Acta.* – 2020. – V. 508. – P. 119645.
3. Kuchkaev Airat M., Shmelev N.Y., Kuchkaev Aidar M., Sukhov A.V., Babaev V.M., Khayarov K.R., Gushchin A.L., Sokolov M.N., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. Hydrolysis of Element (White) Phosphorus under the Action of Heterometallic Cubane-Type Cluster $\{Mo_3PdS_4\}$ // *Molecules.* – 2021. – V. 26. – №. 3. – P. 1-9.
4. Шмелев Н.Ю., Гонгола М.И., Малышева С.Ф., Белогорлова Н.А., Артемьев А.В., Фоменко Я.С., Комаров В.Ю., Сопов К.В., Компаньков Н.Б., Шевень Д.Г., Соколов М.Н., Гушчин А.Л. Синтез и характеристика нового кластерного комплекса $\{Mo_3S_4\}$ с хемилабильным фосфино-селеноэфирным лигандом // *Координационная химия.* – 2021. – Т. 47. – №. 3. – С. 182-190.

ШМЕЛЕВ Никита Юрьевич

СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НОВЫХ ТРЕХ- И ЧЕТЫРЕХЪЯДЕРНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ $\{M_3S_4\}$ И $\{Mo_3M'S_4\}$ ($M = Mo, W$; $M' = Pd, Pt$)

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

Подписано к печати и в свет 19.04.2021

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

Печать оперативная. Печ. Л1.5. Уч.-изд. л. 1,25 Тираж 120. Заказ № 82

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090