

На правах рукописи



004603050



АБРАМОВ Павел Александрович

**НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ
КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ 6-9 ГРУПП**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

- 3 ИЮН 2010

Новосибирск – 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН

Научный руководитель:

доктор химических наук Соколов Максим Наильевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук Миронов Юрий Владимирович
Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

доктор химических наук, профессор
Пасынский Александр Анатольевич
Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. С.Н. Курнакова РАН (г. Москва)

Ведущая организация:

Институт «Международный томографический центр»
Учреждение Российской академии наук СО РАН

Защита состоится « 19 » мая 2010 г. в 10.00 часов
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
в Учреждении Российской академии наук Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН по адресу:
просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Учреждения Российской академии наук Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Автореферат разослан « 13 » апреля 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

 В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Настоящее исследование выполнено в области синтетической и структурной неорганической химии кластерных халькогенсодержащих комплексов металлов 6-9 групп. Химия халькогенидных кластеров переходных металлов находится на стыке таких актуальных научных направлений как химия кластерных соединений, гомо и гетерогенный катализ, бионеорганическая химия, химия комплексов с новыми неорганическими лигандами, химия наноразмерных материалов, химия и физика твёрдого тела. Исследования в этой области проводятся в лабораториях всех ведущих стран. Наиболее изучены халькогенидные кластеры таких металлов, как молибден, вольфрам и железо, что связано с важной ролью таких соединений в катализе и биологических процессах. Халькогенидные кластеры переходных металлов 7-9 групп изучены в меньшей степени, при этом химия сульфидных кластеров развита гораздо лучше по сравнению с их селенидными аналогами. Это вызвано отсутствием методов селективного синтеза данных комплексов. Разработка подходов к синтезу этих соединений позволит селективно синтезировать такие соединения и исследовать их реакционную способность с целью обнаружения уникальных свойств и получения новых функциональных материалов. Можно ожидать, что соединения с менее прочными и более лабильными связями металл-селен будут обладать повышенной, по сравнению с сульфидными производными, реакционной способностью.

Хотя кислород является аналогом халькогенов, химия оксидных полиядерных комплексов и кластеров очень сильно отличается от таковой для их халькогенидных аналогов. В связи с этим интересны «гибридные» производные, содержащие в кластерном ядре одновременно оксидные и халькогенидные лиганды. Такие кластеры, в частности, получают в качестве промежуточных продуктов в процессе сульфидирования оксидов молибдена и вольфрама с целью приготовления катализаторов гидроочистки нефти. Однако подобные соединения на настоящий момент изучены чрезвычайно слабо, что связано с отсутствием методик, позволяющих получать соединения этого класса со строго определенным соотношением кислород/халькоген. Известные методы синтеза (немногочисленные) обычно дают трудноразделимые смеси. Поэтому задача синтеза смешанных оксидно-халькогенидных кластеров является актуальной проблемой неорганического синтеза.

Цели работы:

- разработка эффективных методов синтеза смешанных оксидно-сульфидных кластеров Mo и W $\{M_3O_2S_2\}^{4+}$, $\{M_3O_3S\}^{4+}$ и их селенидных аналогов;

- поиск новых реагентов для синтеза широкого круга селенидных кластеров переходных металлов 6-9 групп;
- поиск путей перехода от хлоридных кластеров к селенидным путем замены мостиковых лигандов;
- использование реакций восстановительной конденсации под действием селеноводорода для синтеза селенидных и полиселенидных кластеров молибдена.

Научная новизна. Впервые решена проблема селективного синтеза трёхъядерных оксидно-сульфидных кластерных комплексов Mo и W на основе реакции биядерных оксо-тио комплексов, содержащих кластерное ядро $\{M_2O_2(\mu-S)_2\}^{2+}$ с $M(CO)_6$ ($M = Mo, W$). Этот подход был использован для препаративного синтеза $[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-S)(\mu_2-O)_2(H_2O)_9]^{4+}$, $[W_3(\mu_3-S)(\mu_2-S)(\mu_2-O)_2(H_2O)_9]^{4+}$, $[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-O)_2(H_2O)_9]^{4+}$, нового гетерометаллического кластера $[MoW_2(\mu_3-S)(\mu_2-S)(\mu_2-O)_2(H_2O)_9]^{4+}$ и их производных.

Предложен новый метод получения селенидных и полиселенидных комплексов и кластеров, основанный на применении H_2Se , генерируемого *in situ* в закрытых системах реакцией $ZnSe$ с 4M HCl. Это позволяет безопасно использовать H_2Se в синтезе и дозировать его количество. С помощью этого метода впервые получены: новые полиселенидные карбонильные комплексы рения ($[Re_4Se_7(CO)_{14}]$, $[Re_5Se_6(CO)_{18}]$); разработаны препаративные методики синтеза трёхъядерных кластеров Rh и Ir ($[Cr^*_3M_3Se_2]^{2+}$, Cr = $C_5Me_5(Cp^*)$, $C_5Me_4Et(Cp^*)$, $C_5^tBu_2H_3(Cp^*)$); получены новые кластеры молибдена $[Cr^*_3Mo_3Se_4]^+$ и $[Cr^*_2Mo_2Se_6]$, который содержит уникальный триселенидный лиганд Se_3^{4-} . При этом впервые показана возможность образования комплексов с полиселенидными лигандами в сильнокислых средах. Осуществлено замещение мостиковых атомов хлора на атомы селена в кластерном ядре $\{Mo_6Cl_8\}^{4+}$ с образованием $\{Mo_6SeCl_7\}^{3+}$ и $\{Mo_6Se_2Cl_6\}^{2+}$. Разработаны условия селективного синтеза оксидно-селенидных кластеров молибдена $[Mo_3(\mu_3-Se)(\mu_2-O)_2(H_2O)_9]^{4+}$ (и его производных) и $[Cr^*_2Mo_2(\mu-Se)_2O_2]$.

Электронная структура селенидных кластеров Mo изучена методом DFT (Density Functional Theory), при этом показано наличие двухцетрового связывания Mo–Mo в биядерных комплексах, в то время как в треугольном кластере $[Cr^*_3Mo_3Se_4]^+$ главную роль играет многоцентровое связывание с участием мостиковых атомов халькогена.

Практическая значимость. Разработка оригинальных методов синтеза оксо-халькогенидных и селенидных комплексов Mo, W, Rh, Ir, Re, установление их строения и изучение свойств является вкладом в фундаментальные знания в области неорганической химии металлов 6-9 групп. Новые подходы к синтезу оксо-тио и селенидных кластеров,

развитые в данной работе, имеют общее методическое значение и могут быть распространены на другие объекты. По аналогии с производными $\{W_3S_4\}^{4+}$ и $\{W_3O_3S\}^{4+}$ кластерные комплексы на основе $\{W_3S_2O_2\}^{4+}$ и $\{W_2MoO_2S_2\}^{4+}$, методики синтеза которых разработаны в данной диссертации, могут быть использованы для создания рентгено-контрастных средств нового поколения. Электрохимически активные кластеры $[Cr^*Rh_3Se_2]^{2+}$ перспективны для исследования процессов электрокаталитического восстановления различных субстратов. Данные по кристаллическим структурам полученных соединений депонированы в Кембриджский банк структурных данных и доступны для научной общественности. Следует отметить, что исследования в рамках данной работы поддерживались грантом компании Haldor Topsøe на конкурсной основе.

На защиту выносятся:

- оригинальные данные по методам синтеза, строению и реакционной способности оксо-тио комплексов $[M_3S_2O_2(H_2O)_9]^{4+}$ ($M = Mo, W$), $[Mo_3O_3S(H_2O)_9]^{4+}$, $[W_2MoO_2S_2(H_2O)_9]^{4+}$ и их производных;
- новый метод получения селеносодержащих комплексов, основанный на использовании селеноводорода, генерируемого *in situ* в закрытых системах;
- исследование замещения мостиковых хлоридных лигандов на селенидные в октаэдрических кластерах молибдена;
- данные по синтезу и строению металлорганических селенидных кластеров металлов 6-9 групп;

Личный вклад автора. Вся экспериментальная часть работы выполнена лично автором. Характеризация комплексов, обсуждение результатов и подготовка публикаций проводилась совместно с соавторами работ и научным руководителем.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на международных конференциях: V Conference on Cluster Chemistry and Polynuclear Compounds (Астрахань, 2006), 9th Eurasia conference on chemical sciences (Анталья, Турция, 2006), 9th FIGIPAS meeting in Inorganic Chemistry (Вена, Австрия, 2007), International workshop on transition metal clusters (Рен, Франция, 2008), Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов 2008» (МГУ), Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком «Сигма» исследования, инновации, технологии» (Омск, 2008), «XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии» (Санкт-Петербург, 2009) и на VI Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров (Казань, 2009).

Публикации. Результаты работы опубликованы в 4 статьях в отечественных и международных журналах, а также в 7 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 172 страницах, содержит 56 рисунков и 8 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения экспериментальных результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (279 наименований).

Благодарности. Данные РСА получены и расшифрованы к.х.н. А.В. Вировцем, к.х.н. Е.В. Пересыпкиной, к.х.н. Д.Г. Самсоенко (ИНХ СО РАН). Масс-спектры сняты доктором К. Висентом (Университет Хайме I, Кастельон, Испания). Квантово-химические расчёты проведены д.ф.-м.н. С.В. Козловой (ИНХ СО РАН). ЯМР исследования проведены С.В. Ткачёвым, д.ф.-м.н. Н.К. Морозом и И.В. Дребушак.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, приведены данные об апробации работы, представлены научная новизна работы и её практическая значимость.

В литературном обзоре проведён анализ известных к настоящему времени методов синтеза и особенностей строения халькогенидных кластеров металлов 6-9 групп.

В экспериментальной части представлены методики синтеза обсуждаемых в работе соединений и результаты физико-химических исследований. Всего различными методами идентифицировано 45 новых соединений, строение 23 комплексов доказано методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Соединения охарактеризованы методами элементного анализа, ЯМР, ИК спектроскопии, циклической вольтамперометрии (ЦВА) и масс-спектрометрии.

Синтез трёхъядерных оксо-сульфидных кластеров Mo и W

Термостатирование $[\text{M}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) с $\text{M}(\text{CO})_6$ в 4M HCl при 140°C позволяет селективно получать треугольные кластеры $[\text{M}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S})(\mu_2\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ (табл. 1 по схеме 1). Идентификация продуктов реакции осуществлялась по характерным электронным спектрам поглощения (ЭСП). Из солянокислых растворов $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S})(\mu_2\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ и $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-O})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ были получены супрамолекулярные аддукты с макроциклическим кавитандом кукурбит[6]урилом $(\text{CB}[6]) \{[\text{Mo}_3\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3]_2\text{Cl}_2\} \text{CB}[6] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Mo}_3\text{SO}_3(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3]_2\text{Cl}_2\} \text{CB}[6] \cdot 10,88\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1), которые были структурно охарактеризованы. Аквакомплексы переводились в смешанно-

лигандные комплексы $[M_3(\mu_3-S)(\mu_2-S)(\mu_2-O)_2(асас)_3(ру)_3]^+$ (рис. 2) по реакции с ацетилацетоном (Насас) и пиридином (ру) (схема 2), которые выделяли в виде солей с PF_6^- . Их масс-спектрометрические исследования подтверждают селективное образование кластерных ядер $\{Mo_3O_2S_2\}^{4+}$, $\{W_3O_2S_2\}^{4+}$ и $\{W_2MoO_2S_2\}^{4+}$. Характерный вид ESI-MS(+) масс-спектра $[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-S)(\mu_2-O)_2(асас)_3(ру)_3]^+$ представлен на рис. 3. Все пиридин-ацетилацетонатные комплексы охарактеризованы методом РСА (табл. 2).

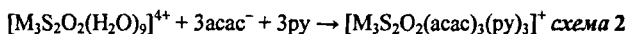
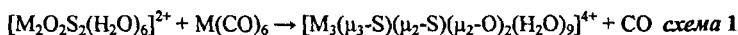


Таблица 1

Продукты реакций $[M_2O_2S_2(H_2O)_6]^{2+}$ с $M(CO)_6$

Реагенты	Температура (°C)	Продукты реакции
$\{Mo_2O_2S_2\}^{2+}, Mo(CO)_6$	140	$\{Mo_3O_2S_2\}^{4+}$
$\{Mo_2O_2S_2\}^{2+}, Mo(CO)_6$	160	$\{Mo_3SO_3\}^{4+}$ $\{Mo_3O_2S_2\}^{4+}$
$\{W_2O_2S_2\}^{2+}, W(CO)_6$	140	$\{W_3O_2S_2\}^{4+}$
$\{W_2O_2S_2\}^{2+}, Mo(CO)_6$	140	$\{W_2MoO_2S_2\}^{4+}$
$\{Mo_2O_2\}^{2+}, H_2Se$	140	$\{Mo_3SeO_3\}^{4+}$

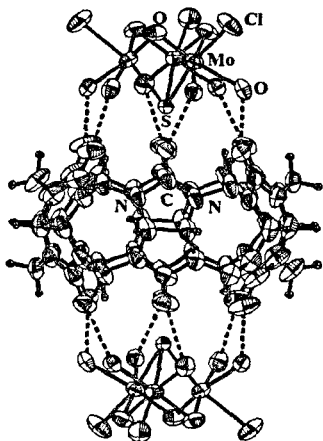


Рис. 1. Строение супрамолекулярного ассоциата $\{[Mo_3SO_3(H_2O)_6Cl]_2 \cdot CB[6]\}^{2+}$

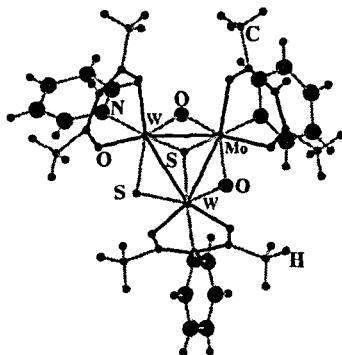


Рис. 2. Строение кластерного катиона $[MoW_2(\mu_3-S)(\mu_2-S)(\mu_2-O)_2(асас)_3(ру)_3]^+$

Синтез селенидных комплексов с использованием H_2Se *in situ*

По сравнению с сульфидными комплексами, их ближайшие налоги селенидные и теллуридные комплексы изучены в гораздо меньшей

степени. В то время как H₂S широко используется для получения сульфидных комплексов использование весьма реакционноспособного и простейшего источника Se – селеноводорода не нашло применения в виду его высокой токсичности. Опасных моментов в работе с H₂Se можно избежать, если генерировать его в закрытой системе в присутствии реагентов, способных взаимодействовать с ним. Селенид цинка не реагирует с разбавленной соляной кислотой без нагревания, а при нагревании происходит количественное выделение H₂Se.

Т а б л и ц а 2

Основные длины связей в синтезированных кластерах
 $\{M_3O_xQ_{4-x}\}^{4+}$ (Q = S, Se) (Å)

Комплекс	<i>M-M(O)</i> <i>M-M(S)</i>	<i>M-μ_sS</i> <i>M-μ₂O</i>	<i>M-μ_sQ</i>
[Mo ₃ O ₂ S ₂ (acac) ₃ (py) ₃]PF ₆ ·2C ₆ H ₅ CH ₃	2,597(1) 2,693(1)	2,287(1) 1,909(11)	2,361(2)
[W ₃ O ₂ S ₂ (acac) ₃ (py) ₃]PF ₆ ·2C ₆ H ₅ CH ₃	2,627(1) 2,723(1)	2,314(5) 1,958(11)	2,373(2)
[W ₂ MoO ₂ S ₂ (acac) ₃ (py) ₃]PF ₆ ·2C ₆ H ₅ CH ₃	<i>W-W</i> 2,723(1); <i>W-Mo</i> 2,604(1)	<i>W-μ_sS</i> 2,313(3); <i>Mo-μ_sO</i> 1,950(12); <i>W-μ₂O</i> 1,919(14)	<i>W-μ_sS</i> 2,374(2); <i>Mo-μ_sS</i> 2,389(2)
[Mo ₃ SO ₃ (acac) ₃ (py) ₃]PF ₆ ·C ₆ H ₅ CH ₃	2,594(2)	1,930(5)	2,363(3)
[Mo ₃ SeO ₃ (acac) ₃ (py) ₃]PF ₆ ·1,5C ₆ H ₅ CH ₃	2,605(1)	1,911(3)	2,501(1)

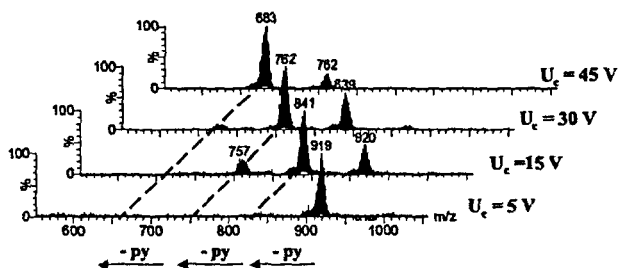


Рис. 3. ESI-MS(+) спектр $[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-S)(\mu_2-O)_2(py)_3(acac)_3]^+$

Таким образом, оказалась возможной безопасная загрузка реагентов и контроль стехиометрии реакции. Реакции проводились в закрытых системах следующим образом: в стеклянные ампулы помещали исходный комплекс и селенид цинка в нужных соотношениях. Далее в ампулы добавляли 4M HCl, замораживали и вакуумировали. Синтез проводился в течение двух суток

при температуре 140°C. Эта температура оказалась оптимальной, так как заметное протекание реакции наблюдается выше 120°C.

**Замещение лигандов на Se²⁻
без изменения степени окисления металла**

Нами была изучена трансформация кластерного ядра {Mo₆(μ₃-Cl)₈}⁴⁺ в смешанные селенохлоридные кластеры путём замещения Cl⁻ на Se²⁻ в реакциях с H₂Se *in situ* в различных условиях. Изучены превращения

в системе (H₇O₃)₂[(Mo₆Cl₈)Cl₆]·3H₂O, ZnSe, 4M HCl при молярных отношениях кластер/ZnSe от 1:3 до 1:20. Продукты реакции кристаллизовали в виде пиридиниевых солей. Состав всех полученных кристаллических продуктов приведен в табл. 3. Строение аниона [(Mo₆SeCl₇)Cl₆]³⁻ показано на рис. 4. Контроль за соотношением форм {Mo₆Cl₈}⁴⁺, {Mo₆SeCl₇}³⁺ и {Mo₆Se₂Cl₆}²⁺ осуществляли с помощью масс-спектрометрии (рис. 5). Основные геометрические параметры полученных октаэдрических кластеров

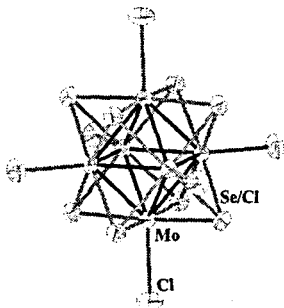


Рис. 4. Строение аниона [(Mo₆SeCl₇)Cl₆]³⁻

представлены в табл. 4. Как видно из табл. 3, [(Mo₆SeCl₇)Cl₆]³⁻ доминирует вплоть до 10-кратного избытка ZnSe и сохраняется в реакционной смеси даже при 20-кратном избытке. Моноселенидный и диселенидный кластеры могут быть разделены хроматографически. Таким образом, данная реакция может быть использована как для получения {Mo₆SeCl₇}³⁺ (с выходом > 90%),

Т а б л и ц а 3
Образование кластеров {Mo₆SeCl₇}³⁺ и {Mo₆Se₂Cl₆}²⁺
в зависимости от молярного избытка ZnSe

Соотношение [Mo ₆ (μ ₃ -Cl) ₈ Cl ₆] ²⁺ /ZnSe	Кластерные анионы в растворе	Выделенные кристаллические продукты
1:3	[(Mo ₆ SeCl ₇)Cl ₆] ³⁻	(pyH) ₃ [(Mo ₆ SeCl ₇)Cl ₆] (pyH) ₃ [(Mo ₆ SeCl ₇)Cl ₆]·H ₂ O
1:6	[(Mo ₆ SeCl ₇)Cl ₆] ³⁻	(pyH) ₆ [(Mo ₆ SeCl ₇)Cl ₆]Cl ₃
1:10	[(Mo ₆ SeCl ₇)Cl ₆] ³⁻ {Mo ₆ Se ₂ Cl ₆ } ²⁺	(pyH) ₆ [(Mo ₆ SeCl ₇)Cl ₆]Cl ₃ (pyH) _{3,25} (H ₃ O) _{0,24} [(Mo ₆ Se _{1,49} Cl _{6,51})Cl ₆]·0,49H ₂ O
1:20	[(Mo ₆ SeCl ₇)Cl ₆] ³⁻ {Mo ₆ Se ₂ Cl ₆ } ²⁺	(pyH) ₆ [(Mo ₆ SeCl ₇)Cl ₆]Cl ₃ (pyH) ₃ (H ₃ O) _{0,88} [(Mo ₆ Se _{1,88} Cl _{6,12})Cl ₆]·1,02H ₂ O

Таблица 4

Основные геометрические параметры полученных соединений

Соединение	Mo-Mo (min-max, ср.), Å	Mo-μ ₃ (Se,Cl) (min-max, ср.) Å	Mo-Cl _i (min-max, ср.) Å
(pyH) ₆ [(Mo ₆ SeCl ₇)Cl ₆]Cl	2,613(1)- 2,621(1); 2,618(1)	2,487(1)- 2,510(1); 2,501(1)	2,466(1)- 2,476(1); 2,470(1)
(pyH) ₃ [(Mo ₆ SeCl ₇)Cl ₆]·H ₂ O	2,601(2)- 2,618(3); 2,607(2)	2,481(1)- 2,521(1); 2,501(1)	2,441(2)- 2,474(2); 2,458(2)
(pyH) ₃ (H ₂ O) _{0,88} [(Mo ₆ Se _{1,88} Cl _{6,2})Cl ₆]· 1,02H ₂ O	2,610(2)- 2,615(2); 2,613(2)	2,470(1)- 2,554(1); 2,512(1)	2,487(2)- 2,502(2); 2,496(2)

так и {Mo₆Se₂Cl₇}²⁺ с приемлемым выходом. Для (Bu₄N)₃[(Mo₆SeCl₇)Cl₆] впервые для моноселенидных производных обнаружена люминесценция ($\lambda_{max} = 775$ нм, $\tau = 1,8$ мкс).

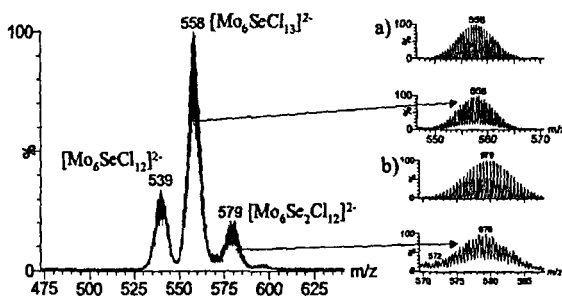


Рис. 5. ESI-MS(-) спектр продуктов реакции $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ и 10 кратного избытка ZnSe. Справа показано соотношение смоделированных и наблюдаемых изотопных распределений для а) $[(\text{Mo}_6\text{SeCl}_7)\text{Cl}_6]^{2-}$ ($m/z = 558$) и б) $[(\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{Cl}_6)\text{Cl}_6]^{2-}$ ($m/z = 579$)

Из полученных данных следует, что лёгкость замещения хлоридных лигандов на селенидные в кластерном ядре убывает в ряду: $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^{4+} > \{\text{Mo}_6\text{SeCl}_7\}^{3+} \gg \{\text{Mo}_6\text{Se}_2\text{Cl}_6\}^{2+}$

Образование селенидных кластеров из моноядерных соединений без изменения степени окисления металла

В реакции $[\text{Cr}'\text{Rh}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)](\text{PF}_6)_2$ с ZnSe в соляной кислоте параллельно протекают два процесса – замещение координированной молекулы бензола на хлоридные лиганды с образованием биядерного комплекса $[\text{Cr}'_2\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_3]^+$ (выход 20%) и на селенидные лиганды с образованием селенидомостикового треугольного кластера $[\text{Cr}'_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-Se})_2]^{2+}$ (48e) с выходом 80%. Оба катионных комплекса были

выделены и структурно охарактеризованы в виде солей с PF_6^- . Взаимодействие $[\text{Cr}^*\text{RhCl}_2]_2$ с H_2Se *in situ* протекает с появлением тёмно-красной окраски раствора и выпадением коричневого осадка. ЭСП раствора характерен для $[\text{Cr}^*_3\text{Rh}_3\text{Se}_2]^{2+}$, который был выделен в виде $[\text{Cr}^*_3\text{Rh}_3\text{Se}_2](\text{PF}_6)_2$ и идентифицирован РСА. По данным ^1H ЯМР (D_2O , $\delta = 2,02$ м.д.) $[\text{Cr}^*_3\text{Rh}_3\text{Se}_2]^{2+}$ является единственным продуктом реакции, присутствующим в растворе. По данным ESI-MS в реакции $[\text{Cr}''\text{RhCl}_2]_2$ с H_2Se *in situ* продуктом также является трёхъядерный кластер $[\text{Cr}''_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-Se})_2]^{2+}$. $[\text{Cr}^*\text{IrCl}_2]_2$ в аналогичных реакциях ведёт себя более сложно. В результате реакции появляется ярко-красная окраска раствора и выпадает чёрный осадок, слабо растворимый в CH_3CN . При добавлении к ацетонитрильному раствору $(\text{NEt}_4)\text{BF}_4$ получены красные кристаллы, параметры которых оказались идентичны $[\text{Cr}^*_3\text{Ir}_3(\mu_3\text{-S})_2](\text{BF}_4)_2$.

После добавления NH_4PF_6 к маточному солянокислому раствору и перекристаллизации из CH_3CN получена смесь трёх фаз,

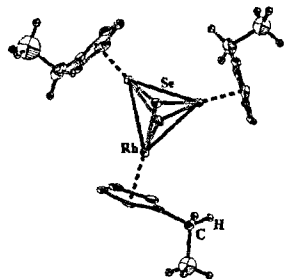


Рис. 6. Строение катиона $[\text{Cr}^*_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-Se})_2]^{2+}$

в ацетонитрильном растворе различающихся окраской и формой кристаллов, которую не удалось разделить. ESI-MS(+) раствора смеси этих фаз в ацетонитриле отвечает трём продуктам: $[\text{Cr}^*_3\text{Ir}_3(\mu_3\text{-Se})_2]^{2+}$ ($m/z = 571$, основной); $[\text{Cr}^*_3\text{Ir}_3\text{Se}_7]^{2+}$ ($m/z = 930$, 20% от основного) и $([\text{Cr}^*_4\text{Ir}_4(\mu_3\text{-Se})_4]^{2+})$ ($m/z = 813$, 5% от основного). По данным ЦВА в ацетонитрильном растворе $[\text{Cr}^*_3\text{Rh}_3\text{Se}_2]^{2+}$ претерпевает обратимое двухэлектронное восстановление ($E_{1/2} = -0,285$ В относительно стандартного водородного электрода), а $[\text{Cr}^*_3\text{Ir}_3\text{Se}_2]^{2+}$ восстанавливается и окисляется необратимо.

Синтез $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu_2\text{-O})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ и его производных

Методы селективного синтеза оксидно-селенидных трёхъядерных кластеров отсутствуют. Восстановление $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Se}_2\}^{2+}$ борогидридом натрия даёт трудноразделимую смесь комплексов $[\text{Mo}_3\text{Se}_x\text{O}_{4-x}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ ($x = 1-4$) с низким выходом. Для синтеза селенидных кластеров молибдена мы решили использовать селеноводород как источник Se^{2-} и одновременно как потенциальный восстановитель в реакции с $(\text{pyH})_2[\text{MoOCl}_5]$. Действительно, после термостатирования смеси $(\text{pyH})_2[\text{MoOCl}_5]$, ZnSe и 4М HCl единственным продуктом оказался кластер $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu_2\text{-O})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$, выход которого составил 48%. Таким образом, нами предложен простой и селективный метод синтеза

кластерного аквакомплекса $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu_2\text{-O})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ с приемлемым выходом.

Поскольку кластеры, содержащие ядро $\{\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu_2\text{-O})_3\}^{4+}$ до сих пор не были выделены в твёрдую фазу и для них отсутствовали структурные данные, был синтезирован ряд производных, которые были охарактеризованы набором физико-химических методов. При добавлении кукурбит[6]урилы к солянокислому раствору $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu_2\text{-O})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ выделен и охарактеризован структурно супрамолекулярный аддукт $\{[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu_2\text{-O})_3(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3]_2\text{CB}[6]\text{Cl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. По схеме, аналогичной 2, получен и структурно охарактеризован разнолигандный комплекс $[\text{Mo}_3\text{SeO}_3(\text{py})_3(\text{асас})_3]\text{PF}_6 \cdot 1,5\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (табл. 2).

Взаимодействие циклопентаденильных комплексов с H_2Se *in situ*

В результате реакции между $[\text{Cr}^*\text{MoO}_2\text{Cl}]$, $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ и селеноводородом образуется чёрный осадок, из экстракта которого CH_2Cl_2 кристаллизуется $[\text{Cr}^*\text{Mo}_2\text{Se}_6]$, строение которого оказалось неожиданным (рис. 7). В этом биядерном комплексе молибдена с двумя лигандами $\mu_2\text{-Se}_3$ концевой атом селена триселенидного лиганда не связан

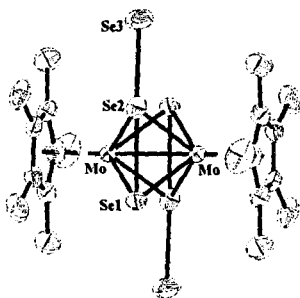


Рис. 7. Строение $[\text{Cr}^*\text{Mo}_2\text{Se}_6]$

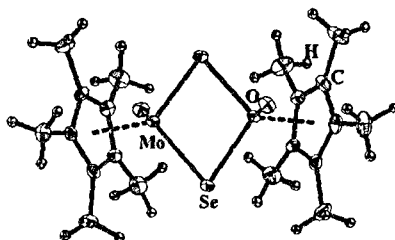


Рис. 8. Строение $[\text{Cr}^*\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-Se})]$

ни с одним из атомов молибдена. При этом в отличие от хорошо известного уголкового Se_3^{2-} триселенидный лиганд почти линейный (углы Se-Se-Se $163,76(5)^\circ$). Основные длины связей: $\text{Se1-Se2} = 2,631(2) \text{ \AA}$, $\text{Se2-Se3} = 2,577(1) \text{ \AA}$. Расстояние Mo-Mo составляет $2,703(1) \text{ \AA}$. Геометрия селенидного лиганда и удлинённые расстояния Se-Se позволяют с уверенностью предположить, что мы имеем дело с системой Se_3^{4-} . При образовании этого аниона электронная плотность с Se^{2-} поступает на σ^* -орбитали в Se_2^{2-} , аналогично тому как это имеет место в изoeлектронном I_3^- . Это и приводит к увеличению расстояния Se-Se до $2,631\text{-}2,634 \text{ \AA}$, что весьма нетипично для комплексов с Se_3^{2-} , в которых

расстояния Se-Se на 0,2-0,3 Å короче. Хроматографическое разделение реакционной смеси приводит к двум фракциям. Из первой фракции кристаллизуется *цис*-[Cr*₂Mo₂O₂(μ-Se)₂] (рис. 8), состав и структура которого были определены методом РСА. Два атома молибдена имеют псевдо тетраэдрическое окружение {Cr* + O + 2Se} (не учитывая связь металл-металл). По одной координате занимают атом кислорода (Mo-O = 1,698(2) Å, 1,692(2) Å) и пентаметилциклопентадиенильный лиганд (Mo-C_{centr} = 2,082(1), 2,092(1) Å), остальные координационные места занимают мостиковые атомы селена (Mo-Se = 2,444(1) Å). Расстояние Mo-Mo составляет 2,935(1) Å. Из второй (основной) фракции

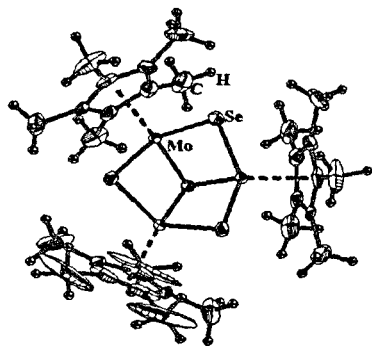


Рис. 9. Строение [Cr*₃Mo₃Se₄]⁺

получены жёлто-коричневые пластинчатые кристаллы [Cr*₃Mo₃Se₄][Zn(H₂O)Cl₃], состав и структура которых также были установлены методом РСА (рис. 9). Этот комплекс является первым селенидным аналогом [Cr*₃Mo₃Se₄]⁺. Кластерный металлоостов представляет собой треугольник из атомов молибдена (Mo-Mo = 2,881(2)-2,893(2) Å), которые связаны тремя μ₂-мостиковыми атомами селена (Mo-Se = 2,413(2)-2,423(2) Å) и одним μ₃-мостиковым атомом селена (Mo-Se = 2,441(2) Å).

Квантово-химические расчёты

Изучение электронного строения кластерных комплексов до сих пор остаётся очень важной задачей. В случае комплексов с мостиковыми лигандами значительной проблемой остаётся оценка вклада прямого связывания M-M в стабилизацию структуры. С этой целью методом DFT были проведены квантово-химические расчёты новых селенидных кластеров Mo, полученных в данной работе: [Cr*₃Mo₃Se₄]⁺, *цис*-[Cr*₂Mo₂O₂(μ-Se)₂] и [Cr*₂Mo₂Se₆].

Электронное строение [Cr*₂Mo₂Se₆]. Расчёт проводили в двух вариантах: с оптимизацией геометрии и при использовании реальных координат молекулы из структурных данных. В табл. 5 представлены полученные межатомные расстояния для оптимизированной геометрии комплекса. Расчетные значения расстояний близки к экспериментальному, что указывает на адекватность проведенных расчетов.

Расчетные и экспериментальные значения основных межатомных расстояний (Å) в молекуле $[\text{Cr}^*_2\text{Mo}_2\text{Se}_6]$

	Mo1-Mo2	Mo1,2-Se3,4	Mo1,2-Se4,3	Mo1,2-Se5,6	Mo1,2-Se6,5
DFT	2,700	2,647	2,536	2,655	2,534
PCA(ср)	2,704	2,531	2,528	2,492	2,486

	Se3,4-Se7,8	Se5,6-Se8,7	Se3,6-Se5,4	Se3,5-Se6,4
DFT	2,503	2,491	3,114	3,077
PCA(ср)	2,577	3,642	2,631	3,310

В оптимизированной геометрии электронная энергия образования $[\text{Cr}^*_2\text{Mo}_2\text{Se}_6]$ составила $E = -329,4$ эВ (в неоптимизированной $E = -315,6$ эВ). Энергетическая щель между верхней заполненной молекулярной орбиталью (ВЗМО) и нижней вакантной МО (НВМО) составила 0,25 эВ. ВЗМО преимущественно состоит из ~76% 4d-атомных орбиталей (АО) двух атомов Мо и соответствует δ^* -МО. ВЗМО-1 состоит из ~45% 4d-АО двух атомов Мо и характеризуется связующим перекрыванием

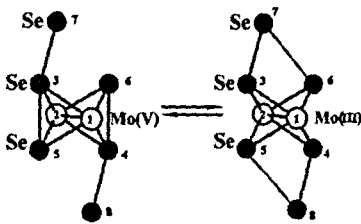


Рис. 10. Переход между $[\text{Cr}^*_2\text{Mo}(\text{V})_2(\text{Se}_3^+)_2]$ и $[\text{Cr}^*_2\text{Mo}(\text{III})_2(\text{Se}_3^-)_2]$

δ -связи, таким образом можно полагать, что δ -связь отсутствует; ВЗМО-2 представлена преимущественно АО атомов Se; ВЗМО-3 состоит из ~83% 4d-АО атомов Мо и отвечает σ -связи Мо-Мо. Таким образом, электронная конфигурация $\sigma^2\delta^*\delta^2$ отвечает одинарной связи молибден-молибден. По данным расчета функции ELF (Electron Localization Function), принципиальная разница в электронном строении между оптимизированной и неоптимизированной структурами состоит в связывании атомов Se. Распределение функции ELF показывает отсутствие группировок 2Se_3^+ , вместо которых наблюдается 2Se_3^- в основном состоянии. Это отвечает переходу в валентный изомер: $[\text{Cr}^*_2\text{Mo}(\text{V})_2(\text{Se}_3^+)_2] \rightarrow [\text{Cr}^*_2\text{Mo}(\text{III})_2(\text{Se}_3^-)_2]$ (рис. 10).

Электронная структура цис- $[\text{Cr}^*_2\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-Se})_2]$. В этом комплексе расстояние молибден-молибден составляет 2,935(1) Å, что не противоречит возможности образования связи между двумя центрами Мо(V) с d^1 -конфигурацией. Квантово-химические расчеты проведены для молекулы с оптимизированной структурой (табл. 6). Электронная энергия образования этого комплекса составила $E = -330,4$ эВ. Энергетическая щель между ВЗМО и НВМО 2,27 эВ. ВЗМО преимущественно состоит из ~54% 4d-АО двух атомов Мо, ~8% 4p-АО атомов Se, ~8% 2p-АО

атомов С, ~6% 2p-АО атомов О и, что интересно, включает в себя вклады от атомов водорода метильных групп Cr*. Общий вид соответствует σ -связывающей МО. Основной состав НВМО: 4d(Mo) – 50%, 4p(Se) – 37%, 2p(O) – 25%. Связывание Мо–Мо подтверждается результатами топологического анализа электронной плотности молекулы *cis*-[Cr*₂Mo₂O₂(μ -Se)₂] методом ELF.

Т а б л и ц а 6

Расчетные значения основных межатомных расстояний (Å) в молекуле *cis*-[Cr*₂Mo₂O₂(μ -Se)₂]

	Mo–Mo	Mo–O	Mo–Se
DFT	3,001	1,719	2,475
PCA(ср)	2,935	1,698	2,444

Электронная структура [Cr*₃Mo₃Se₄]⁺. Комплекс [Cr*₃Mo₃Se₄]⁺ (табл. 7) является первым селенидным аналогом [Cr*₃Mo₃Se₄]⁺. Расстояния Мо–Мо лежат в пределах 2,881(2)-2,893(2) Å, что заметно длиннее, чем в [Mo₃Se₄(H₂O)₉](pts)₄·10H₂O Мо–Мо = 2,791(2) Å (pts⁻ – п-толуолсульфонат). Электронная энергия образования [Cr*₃Mo₃Se₄]⁺ составила E = -473,7 эВ. Энергетическая щель между ВЗМО и НВМО 1,28 эВ. Основной состав ВЗМО: 4d(Mo) – 56%, 4p(Se) – 13%, 2p(C) – 10%. НВМО состоит из 4d(Mo) – 59%, 4p(Se) – 28%. Общий вид ВЗМО-1 и ВЗМО-2 указывает на связующий характер взаимодействий между атомами Мо. Взаимодействие Мо–Se и Мо–Mo в комплексе [Cr*₃Mo₃Se₄]⁺ характеризуется методом ELF как многоцентровое.

Т а б л и ц а 7

Расчетные значения основных межатомных расстояний (Å) в молекуле [Cr*₃Mo₃Se₄]⁺

	Mo–Mo	Mo– μ_2 Se	Mo– μ_3 Se
DFT	2,973	2,454; 2,436	2,485
PCA(ср)	2,890	2,417	2,441

Синтез и кристаллические структуры [Re(CO)₅(H₂O)₃][Re₅(Se₂)₃(CO)₁₈] и [Re₄(Se₂)(Se₅)(CO)₁₄]

Мы изучили возможность использования H₂Se *in situ* для получения селенидных комплексов рения, используя [Re(CO)₅Cl] в качестве источника рения. Продуктами реакции [Re(CO)₅Cl], ZnSe в 4M HCl оказались нейтральный четырёхядерный молекулярный комплекс [Re₄(CO)₁₄(Se₂)(Se₅)] (рис. 11) и [Re(CO)₅(H₂O)₃][Re₅(CO)₁₈(Se₂)₃], содержащий новый пятиядерный анион (рис. 12). В этих комплексах присутствуют ди- и пентаселенидные лиганды.

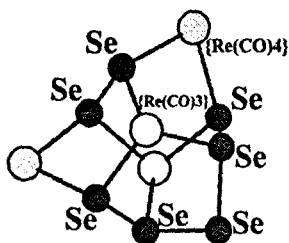


Рис. 11. Строение $[\text{Re}_4(\text{Se}_2)(\text{Se}_3)(\text{CO})_{14}]^-$

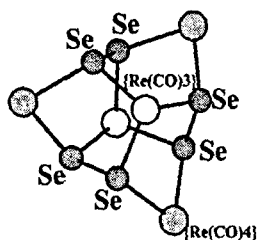


Рис. 12. Строение аниона $[\text{Re}_3(\text{Se}_2)_2(\text{CO})_{18}]^-$

Интересно, что атомы рения и селена в обоих комплексах располагаются также как атомы пниктогена в анионах Z_{11}^{3-} , имеющих то же число скелетных электронов. Возможная схема образования этих продуктов представлена на рис. 13.

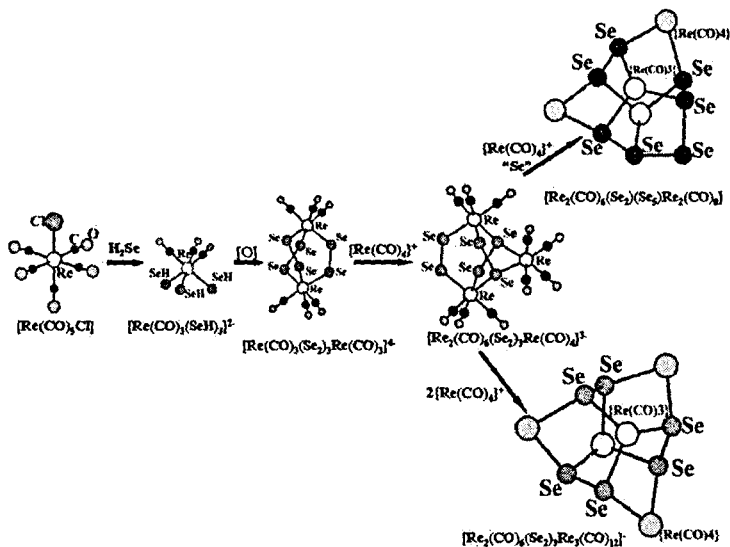


Рис. 13. Возможная схема образования $[\text{Re}_5(\text{Se}_2)_2(\text{CO})_{18}]^-$ и $[\text{Re}_4(\text{Se}_2)(\text{Se}_3)(\text{CO})_{14}]^-$

Принципиально важно, что образование полиселенидных лигандов протекает в кислой среде. Очевидно, они стабилизируются координацией, так как в свободном виде в кислой среде они не существуют.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод селективного синтеза трёхъядерных кластерных оксо-тио комплексов молибдена и вольфрама, основанный на реакции биядерных оксо-тио комплексов с карбонилами этих металлов. Метод носит общий характер и может быть использован для синтеза гетерометаллических кластеров. Таким путем впервые получены кластеры с ядром $\{\text{MoW}_2(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S})(\mu_2\text{-O})_2\}^{4+}$.

2. Предложен метод синтеза селенидных комплексов основанный на генерации селеноводорода *in situ* путём взаимодействия ZnSe и 4M HCl при нагревании. Было показано, что выделяющийся селеноводород может выступать в качестве источника мостиковых селенидных лигандов, вокруг которых происходит сборка кластерного ядра, источника диселенидных и полиселенидных лигандов, а также источником селенид иона в процессах замещения в кластерном ядре. С использованием этого метода:

– разработаны способы селективного получения селенидных кластерных комплексов молибдена $\{\text{Mo}(\mu_3\text{-Se})_3(\mu_2\text{-O})_3\}^{4+}$ и $\{\text{Mo}_6\text{SeCl}_7\}^{3+}$;

– получены два новых полиядерных комплекса рения $[\text{Re}_5(\text{Se}_2)_3(\text{CO})_{18}]^-$ и $[\text{Re}_4(\text{Se}_2)(\text{Se}_3)(\text{CO})_{14}]$, которые были охарактеризованы методом PCA;

– предложен новый способ синтеза треугольных селенидных кластеров $[\text{Cr}^*{}_3\text{M}_3\text{Se}_2]^{2+}$ (M = Rh, Ir);

– получен первый трёхъядерный селенидный кластер молибдена с циклопентаденильными лигандами, $[\text{Cr}^*{}_3\text{Mo}_3\text{Se}_4]^+$;

– получен и структурно охарактеризован $[\text{Cr}^*_2\text{Mo}_2\text{Se}_6]$, содержащий уникальный лиганд Se_3^{4-} , который является первым известным изоэлектронным аналогом I_3^- среди халькогенидов.

3. На примере $[\text{Re}_5(\text{Se}_2)_3(\text{CO})_{18}]^-$, $[\text{Re}_4(\text{Se}_2)(\text{Se}_3)(\text{CO})_{14}]$ и $[\text{Cr}^*_2\text{Mo}_2(\text{Se}_3)_2]$ установлена возможность образования и стабилизации полиселенидных лигандов в кислых средах.

4. Изучено электронное строение комплексов $[\text{Cr}^*_3\text{Mo}_3\text{Se}_4]^+$, $[\text{Cr}^*_2\text{Mo}_2(\text{Se}_3)_2]$ и *cis*- $[\text{Cr}^*_2\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-Se})_2]$. Доказано наличие связи Mo–Mo в биядерных комплексах. В $[\text{Cr}^*_3\text{Mo}_3\text{Se}_4]^+$ взаимодействие Mo–Mo носит многоцентровый характер.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Abramov P.A., Sokolov M.N., Virovets A.V., Peresyphkina E.V., Fedin V.P. Synthesis and crystal structure of cucurbit[6]uril adduct of hydrogenbonded cluster complex $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu_2\text{-O})_3(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3]^+$ // J. Clust. Sci. – 2007. – V. 18. N 3. – P. 597-605.

2. Абрамов П.А., Соколов М.Н., Вировец А.В., Федин В.П. Кристаллические структуры $[(C_5Me_4Et)_3Rh_3(\mu_3-Se)_2](PF_6)_2 \cdot CH_3CN$ и $[(C_5Me_4Et)_2Rh_2(\mu_2-Cl)_3]PF_6$ // Журн. структур. химии. – 2008. – Т. 50, №1. – С. 169-173.
3. Sokolov M.N., Abramov P.A., Peresyphkina E.V., Virovets A.V., Fedin V.P. In situ generation of H_2Se and hydrothermal synthesis of new polynuclear rhenium carbonyl polyselenides // Polyhedron. – 2009. – V. 27. – N. 15. – P. 3259-3262.
4. Sokolov M., Abramov P., Virovets A., Peresyphkina E.V., Fedin V.P., Vicent C. Interaction of $[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$ with H_2Se : selective preparation of $[Mo_6SeCl_{13}]^{3-}$ // J. Clust. Sci. 2009. – V. 20. – P. 83-92.
5. Abramov P.A., Hydrogen selenide as reagent for synthesis of selenide clusters, XLV International conference Student and science-technical progress, Novosibirsk, 2007. P. 99.
6. Hernandez-Molina R., Sokolov M.N., Abramov P.A., Platas J.G. Synthesis and reactivity of a new series of heterometallic cuboidal clusters derived from $[Mo_2WS_2O_2(H_2O)_9]^{4+}$, $[MoW_2S_2O_2(H_2O)_9]^{4+}$, $[Mo_3S_2O_2(H_2O)_9]^{4+}$ 9th FIGIPAS meeting in Inorganic Chemistry, July 4-7, Wien, 2007. P. 284.
7. Sokolov M.N., Abramov P.A., Fedin V.P. Taming hydrogen selenide for selenide cluster synthesis, 9th FIGIPAS meeting in Inorganic Chemistry, July 4-7, Wien, 2007. P. 255.
8. Абрамов П.А., Адонин С.А. Новые халькогенидные кластеры Мо и W – предшественники каталитических систем, Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком «Сигма» исследования, инновации, технологии», Омск, 2008. С. 34.
9. Sokolov M.N., Abramov P.A., Mikhailov M.A., Rogachev A.V., Virovets A.V., Peresyphkina E.V., Fedin V.P. New synthesis, structural and reactivity studies of Mo, W and Ta octahedral Clusters, International workshop on transition metal clusters, July 3-5, Rennes, 2008. С. 9.4.
10. Абрамов П.А., Соколов М.Н., Федин В.П. Селеноводород как реагент для синтеза селенидных комплексов, «XXIV Международная Чугаевская конференция конференция по координационной химии», Санкт-Петербург, 2009. С. 6.
11. Абрамов П.А. Новый метод синтеза селенидных комплексов переходных металлов, VI Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров 13-18 сентября Казань, 2009. С. 1.

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001

Подписано к печати и в свет 05.04.2010

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

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 46

Учреждение Российской академии наук Институт неорганической
химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090.